



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Adsorción Física de Moléculas Diatómicas

Tesis que presenta
Cruz Alejandro Campos Sánchez

para obtener el grado de
Licenciado en Física

Bajo la Dirección de:
Dr. Jorge López Lemus
Dr. Benjamín Ibarra Tandi

Índice general

1. Generalidades	1
1.1. Clasificación de la adsorción	1
1.1.1. Adsorción Química	2
1.1.2. Adsorción Física	3
1.2. Termodinámica de la Adsorción	3
1.3. Fuerzas de interacción	5
1.4. Aplicaciones	6
1.4.1. Gas Natural	6
1.4.2. Purificación del gas Natural	7
1.4.3. Proceso de endulzamiento del gas natural	8
1.4.4. Proceso de endulzamiento por Adsorción	10
2. Modelos de Potencial	12
2.1. Potenciales de interacción	12
2.1.1. Moléculas diatómicas sitio-sitio.	13
2.1.2. Potencial de Lennard-Jones	14
2.1.3. Potencial de Coulomb	16
2.2. Sumas de Ewald	17
3. Metodología de la Simulación	19
3.1. Simulación Molecular	19
3.2. Dinámica Molecular	19
3.3. Integración de las ecuaciones de movimiento	20
3.3.1. Método de Diferencias finitas	21
3.3.2. Algoritmos de integración	23
3.4. Condiciones iniciales	25
3.5. Ensamblés	26
3.6. Condiciones Periódicas de Frontera	27
3.7. Radio de corte y el criterio de minia imagen	29
3.8. Truncamiento del potencial	30

3.9. Unidades Reducidas	31
4. Mecánica Estadística	33
4.1. Introducción	33
4.1.1. Fundamentos de la Mecánica Estadística	34
4.1.2. Promedio temporal y del colectivo	36
4.2. Propiedades termodinámicas	37
4.2.1. Perfil de densidad	38
4.2.2. Presión	38
4.2.3. Tension Superficial	40
4.2.4. Adsorción Relativa	42
5. Resultados	43
5.1. Detalles de la simulación	43
5.2. Resultados en la interfase liquido-vapor	45
Bibliografía	54

Capítulo 1

Generalidades

1.1. Clasificación de la adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase, este proceso tiene lugar en distintos sistemas los cuales están compuestos por dos fases (líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido). La región donde interaccionan moléculas de ambas fases se denomina *interfase* y es lugar donde se lleva cabo el proceso de adsorción, (figura 1.1). La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se nombra “adsorbato” y la sustancia que adsorbe “adsorbente” (figura 1.2). Un ejemplo de adsorción sucede cuando un gas se pone en contacto con un sólido bajo adecuadas condiciones de temperatura y presión, en este proceso las moléculas gaseosas son adsorbidas por la superficie del sólido, en este caso el sólido se conoce como adsorbente y el gas se denomina adsorbato.

En muchos procesos de adsorción no solo los sólidos pueden actuar como adsorbentes, sino también los líquidos, de igual manera que los adsorbatos pueden ser gases, líquidos, solutos o disolventes. Los ejemplos de adsorción más estudiados y mejor conocidos son los sistemas gas-sólido y líquido-sólido.

La acción de recoger un gas o un líquido por un adsorbente se designa algunas veces como “sorción” cuando no se desea especificar o no se conoce si dicho proceso es una adsorción o una absorción. Si las moléculas de los adsorbatos se mantiene exclusivamente en la interfase con el adsorbente, el proceso se denomina adsorción; si penetran en el interior del adsorbente, el proceso se llama absorción.

La adsorción no debe confundirse con la absorción ya que la característica que las distingue es que en un proceso de adsorción el fluido no se incorpora al volumen del material, sino que es retenido en su superficie y en la absorción las moléculas o átomos de una fase penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose

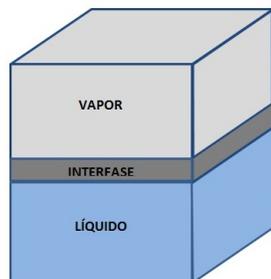


Figura 1.1: Interfase líquido-vapor, lugar donde ocurre la adsorción.

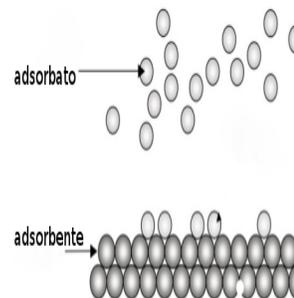


Figura 1.2: La figura muestra el adsorbato y el adsorbente

una solución con esta segunda.

El fenómeno de adsorción es esencialmente una atracción de las moléculas de adsorbato a una superficie adsorbente, por lo cual podemos distinguir entre dos tipos de procesos de adsorción, de tal manera que esta se puede clasificar como adsorción física y adsorción química, dependiendo del tipo de fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente.

1.1.1. Adsorción Química

La *adsorción química* o *quimisorción* es un tipo de adsorción que ocurre cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, las energías de adsorción en este proceso son elevadas, del orden de las de un enlace químico debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, dando lugar a una especie distinta, esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La quimisorción implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y adsorbente, la naturaleza del enlace puede ser intermedia entre iónico y covalente. Por definición se supone que no existe la quimisorción en multicapas. Si un adsorbato es tomado químicamente en cantidades superiores a las de una monocapa, se supone que ha reaccionado al menos con algunas de las capas subyacentes del sólido y que ya no representa una quimisorción en el sentido más estricto de la palabra, es decir esta adsorción no va más allá de una mono-capa. La adsorción química es importante principalmente en las reacciones catalíticas. Se sabe generalmente que al menos una de las sustancias reaccionantes en una reacción catalítica ha de ser químicamente adsorbida durante la reacción. Una segunda aplicación de la adsorción química es su utilización para obtener una apreciación de la fracción superficial de

ciertos catalizadores metálicos que se compone de átomos de metal.

1.1.2. Adsorción Física

La *adsorción física* o *fisisorción* es el fenómeno en el cual moléculas de una fase se adhieren a la superficie de otra fase, en donde la especie adsorbida no cambia su estructura química, es decir, la individualidad del adsorbato y el adsorbente se conservan. En este proceso de adsorción física la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Este proceso depende de las fuerzas moleculares ya que es necesario que existan fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas del adsorbente y el adsorbato para que ocurra la adsorción, por lo tanto este fenómeno depende de las fuerzas de Van der Waals.

La adsorción física se produce rápidamente y puede ser mono-molecular (unimolecular) capa o monocapa, 2, 3 o más capas de espesor (multi-molecular). Cuando la adsorción física se lleva a cabo, comienza como una mono-capa y puede entonces convertirse en multi-capa, y luego, si los poros están cerca del tamaño de las moléculas, más adsorción se produce hasta que los poros se llenan de adsorbato. En consecuencia, la capacidad máxima de un adsorbente poroso puede estar más relacionado con el volumen de poros que a la superficie.

1.2. Termodinámica de la Adsorción

La diferencia fundamental entre ambos tipos de adsorción es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química, (figura 1.3); mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta, (figura 1.4). La adsorción física se producirá bajo adecuadas condiciones de temperatura-presión en cualquier sistema, mientras que quimisorción tiene lugar sólo si el adsorbato es capaz de formar un enlace químico con la superficie del adsorbente. La adsorción física puede implicar la formación de múltiples capas moleculares, mientras que en la quimisorción siempre está completado por la formación de una monocapa. La adsorción física es instantánea (aunque la difusión en adsorbente poroso puede llevar mucho tiempo), mientras que quimisorción, aunque puede ser instantánea, generalmente requiere energía de activación.

La adsorción en la fase líquida es quizás aun mas importante que la adsorción de gases en sólidos. Aparentemente, es un aspecto esencial de muchos procesos coloidales que intervienen en el crecimiento de las plantas y de los animales. Sin embargo, los

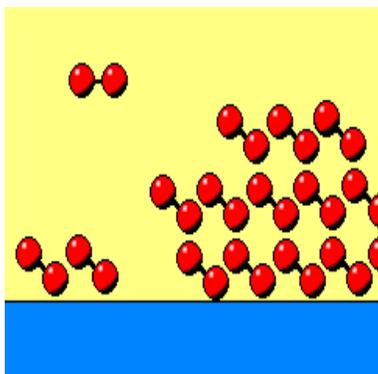


Figura 1.3: Adsorción física

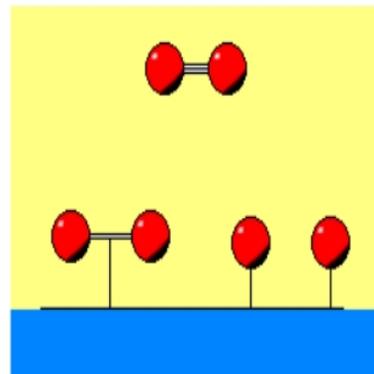


Figura 1.4: Adsorción química

sistemas gas-líquido, líquido-líquido y líquido-sólido que comprenden este tipo de adsorción están mucho menos bien entendidos que la adsorción más simple gas-sólido. En consecuencia sólo pueden establecerse una pocas generalidades con respecto a este tema. Los sistemas en que existe una fase líquida sencilla pueden suponer adsorción de gases o de una sustancia disuelta en la superficie de un líquido. Sin embargo, se conoce relativamente poco sobre esta debido a las dificultades experimentales que se encuentran.

Por otra parte, los solutos frecuentemente tienden a concentrarse en la superficie del disolvente en que se disuelven. Aquellos que son así adsorbidos en la superficie se llaman “activos superficialmente”. Siguiendo con una especie de regla, tales sustancias disminuyen la tensión superficial del líquido en el proceso en que es adsorbido en la superficie.

En la siguiente tabla mostramos las diferencias fundamentales entre los procesos de adsorción física y química

Características	Quimisorción	Fisorción
Rango de temperaturas	Ilimitado (depende de cada molécula)	Próximo al punto de condensación del gas
Entalpías de adsorción	Amplio rango ($40 - 800 \text{ kJmol}^{-1}$)	Bajas, entre $5 - 40 \text{ kJmol}^{-1}$
Naturaleza de la adsorción	A menudo disociativa. Puede ser irreversible	No disociativa. Reversible
Saturación	Mono-capa	Multicapa
Cinética de la adsorción	Variable, suele ser un proceso activado	Rápida, no es un proceso activado

Diferencias entre los dos tipos de adsorción

1.3. Fuerzas de interacción

Dentro de una molécula, los átomos están unidos mediante fuerzas intramoleculares (enlaces iónicos, covalentes, principalmente). Estas son las fuerzas que se deben vencer para que se produzca un cambio químico, estas fuerzas, son por tanto, las que determinan las propiedades químicas de las sustancias.

Por otra parte existen otras fuerzas llamadas fuerzas intermoleculares que actúan sobre distintas moléculas y además hacen que éstas se atraigan o se repelen. Estas fuerzas son las que determinan las propiedades físicas de las sustancias tales como, el estado de agregación, el punto de fusión y de ebullición, la solubilidad, la tensión superficial, la presión de vapor, la densidad, etc.

Los diversos tipos de fuerzas intermoleculares son:

- **Fuerzas electrostáticas** entre partículas cargadas (iones) entre dipolos permanentes, cuadrupolos y multipolos de orden superior.
- **Fuerzas de inducción** entre un dipolo permanente (o cuadripolo) y un dipolo inducido, es decir un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables.
- **Fuerzas de atracción** (fuerzas de dispersión) y de repulsión entre moléculas no polares.
- **Fuerzas específicas (químicas)** responsables de la formación de enlaces químicos muy débiles. Un ejemplo de estas fuerzas son los enlaces de hidrógeno.

Por lo general estas fuerzas son débiles en comparación con las fuerzas intramoleculares. Así, por ejemplo, se requiere menos energía para evaporar un líquido que para romper los enlaces de las moléculas de dicho líquido. Sin embargo al estar presentes en diversos sistemas su contribución es importante al cálculo de propiedades termodinámicas.

En este trabajo de tesis, haremos el estudio de un fluido formado por moléculas diatómicas cargadas sitio-sitio para una mezcla binaria con tamaños y energías moleculares iguales. Dado que la mezcla es binaria, no solo tenemos que considerar las interacciones entre moléculas que corresponden a la misma especie, también las interacciones entre moléculas de diferente especie las cuales cambian en su valor de la carga y su concentración en la mezcla, de manera que estamos interesados en estudiar el efecto de la carga sobre el fenómeno de adsorción física.

1.4. Aplicaciones

Existe una gran variedad de procesos industriales y químicos en donde juega un papel importante la adsorción. Por ejemplo es tradicional su utilización como medio por el cual los adsorbentes, tales como el carbón, pueden emplearse en las caretas antigás para la separación de los gases venenosos de una corriente de aire o en aparatos comerciales para la recuperación de disolventes y para el acondicionamiento del aire, en la separación de compuestos de una mezcla, y en el almacenamiento de gases. Además resulta de especial interés en el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento y estabilidad de gases, como pueden ser actualmente el gas natural (endulzamiento del gas) y el hidrógeno.

1.4.1. Gas Natural

Desde la perspectiva de la adsorción en la interfase líquido-gas encontramos una aplicación directa en el gas natural.

El gas natural también conocido como gas metano, es un combustible fósil, inodoro e inodoro y también es uno de los combustibles más utilizados en el mundo. Los usos a los que se destina abarca una gran y amplia gama de actividades que van desde la industria petroquímica, hasta diversos usos domésticos. Se usa como combustible en la industria pesada, en la generación de energía eléctrica y también puede emplearse como combustible para automotores.

El gas natural es una de las varias e importantes fuentes de energía no renovables formada por una mezcla de gases ligeros que se encuentra frecuentemente en yacimientos fósiles de petróleo, disuelto o asociado con el petróleo o en depósitos de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento de que se extrae, está compuesto principalmente por metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 ó 95 %, y suele contener otros gases como nitrógeno, CO_2 , H_2S , helio, mercaptanos traza de hidrocarburos más pesados, (figura 1.5). Su utilización incide en el aumento de la calidad de vida puesto que es la energía de origen fósil menos contaminante dada su composición química. Es una fuente de energía primaria que ocupa la tercera posición después del carbón y del petróleo crudo en el consumo mundial y se perfila como el combustible de mayor demanda en el futuro. Por lo que se busca mejorar el aprovechamiento de las reservas de este hidrocarburo y optimizar el uso de la infraestructura productiva obteniendo una tecnología de vanguardia.

Para que este combustible pueda ser utilizado es conveniente que pase por un proceso de purificación llamado *proceso de endulzamiento*. Recibe este nombre porque

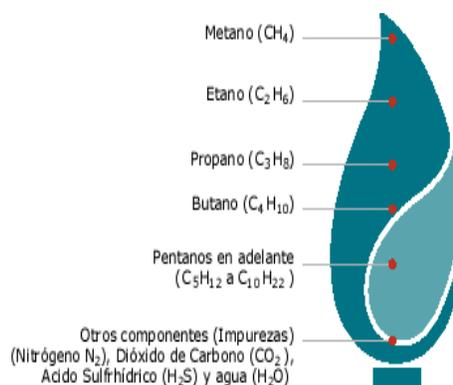


Figura 1.5: Composición del gas natural antes de ser procesado.

el gas recibido de los yacimientos es un gas amargo por la presencia de componentes indeseables conocidos como gases ácidos tales como el CO_2 , H_2S principalmente, los cuales es necesario eliminar ya que pueden provocar daños al medio ambiente, son corrosivos y restan capacidad calorífica al gas disminuyendo su valor comercial. Estos gases forman ácidos o soluciones ácidas en presencia del agua contenida en el gas. Por otra parte, el gas que se obtiene de las torres de separación es un gas libre de estos componentes lo que se conoce como gas dulce, de ahí que el proceso de separación se llame endulzamiento.

Existen diversas denominaciones que se le ha dado al gas natural dependiendo de la composición de gases ácidos. Por ejemplo, cuando contiene H_2S a un nivel por encima de 4 ppm (pares por millón) por cada pie cúbico de gas se dice que es un gas amargo y cuando la composición desciende de menos 4 ppm se dice que es un gas dulce.

1.4.2. Purificación del gas Natural

En la actualidad existen varias maneras de separar los gases ácidos de las corrientes del gas natural, entre las que se pueden mencionar están:

- Separación con membranas
- Adsorción y absorción (físicas y químicas)
- Procesos mixtos
- Procesos criogénicos

- Procesos de conversión directa
- Procesos de lecho sólido o seco

1.4.3. Proceso de endulzamiento del gas natural

Los procesos más usados para el endulzamiento de gas natural son aquellos donde se usan soluciones acuosas de alcanolaminas. Entre las más utilizadas se encuentra tradicionalmente dietanolamina. Aunque también se han utilizado mezclas de alcanolaminas primarias (monoetanolamina) con alcanolaminas secundarias, o con alcanolaminas terciarias (n-metil-dietanolamina) o alcanolaminas estéricamente limitadas (2-amino-2-metil-1-propanol), con el objetivo de mejorar la absorción de contaminantes y reducir los costos energéticos del proceso.

En la (Figura 1.6), se muestra un diagrama simplificado sobre el proceso de endulzamiento de gas natural.

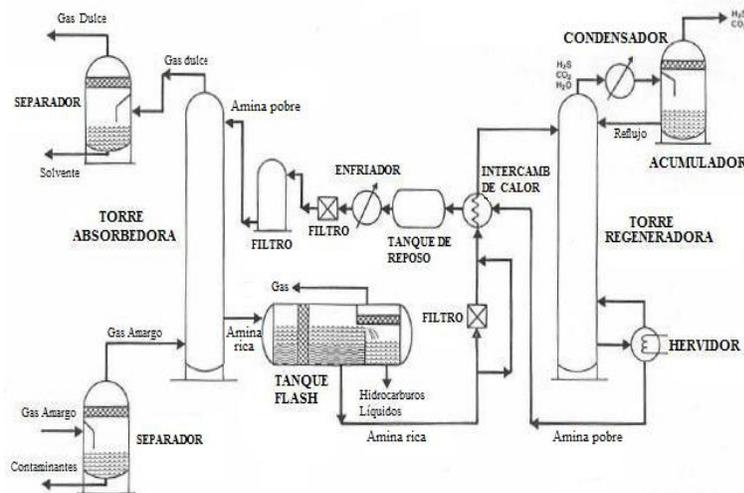


Figura 1.6: Diagrama de flujo del proceso de endulzamiento de gas natural.

El proceso de endulzamiento de gas natural funciona de la siguiente manera:

El gas contaminado o gas amargo entra por la parte inferior a una torre absorbidora y fluye hacia la parte superior de la torre donde sale como gas limpio o gas dulce. En la torre los gases ácidos se absorben por la solución líquida de alcanolaminas. La solución líquida de alcanolaminas entra por la parte superior de la torre como

amina pobre y sale por la parte inferior como amina rica en gases ácidos.

Posteriormente la corriente de disolvente rico en gases ácidos se manda a una torre regeneradora que se encarga de separar la solución de alcanolaminas de los gases ácidos mediante una caída de presión y aplicación de calor. Posteriormente las alcanolaminas salen otra vez limpias y se mandan a la torre de absorción para continuar su ciclo en el proceso de endulzamiento.

Antes de que el gas natural sea introducido a la torre absorbadora se hace pasar por un pre-tratamiento en el cual se remueven el agua y los lodos líquidos contenidos en el gas mediante sistemas de impacto, como membranas que remueven una porción de líquidos y deshumidificadores que se encargan de remover el resto de agua. Algunos de los contaminantes contenidos en este proceso son: hidrocarburos líquidos, salmuera, compuestos para tratar tuberías, aceites provenientes de los compresores. Sí dichos contaminantes entran a la torre absorbadora podrían causar problemas como espuma, contaminación y corrosión que usualmente se traducen en pérdidas de disolvente y en baja calidad del gas natural.

En la torre absorbadora el contacto líquido-gas se hace usualmente a través de columnas de platos o columnas empacadas que permiten el íntimo contacto de la solución de alcanolaminas y el gas natural, de manera que el H_2S y CO_2 se transfieran de la corriente gaseosa a la corriente líquida. En la torre de platos la transferencia de masa se da en cada plato, mientras que en la columna empacada los empaques propician una superficie de contacto muy grande. El grado de remoción de los gases ácidos depende del número de platos, o la altura de la torre. Aproximadamente veinte platos o su altura equivalente a éstos, es el estándar de construcción de estas torres.

La corriente rica en gases ácidos se manda a un tanque Flash que se encarga de separar los hidrocarburos disueltos en esta corriente por medio de una caída de presión, de esta forma los hidrocarburos ligeros se separan de los hidrocarburos pesados y posteriormente se separan de las alcanolaminas. También esta corriente se calienta en un intercambiador de calor para preparar su entrada a la torre regeneradora.

La torre regeneradora es una torre igual que la torre absorbadora, en cuanto a sus características de diseño, aquí la solución de alcanolaminas entra por la parte superior de la torre y en contra corriente al vapor de gases ácidos que se genera en el hervidor de la torre. El vapor fluye hacia arriba de la torre y pasa por un condensador que separa a la solución de alcanolaminas vaporizada de los gases ácidos. La torre regeneradora sufre de problemas de corrosión y es recomendable que ésta sea

de acero inoxidable, además de que se recomienda que opere con una temperatura baja de calentamiento y también una baja presión de vapor.

La regeneración casi total de las soluciones de alcanolaminas hace necesario el uso adicional de equipos auxiliares que ayuden a la misma, como filtraciones con carbón activado, y la adición de sosa cáustica para neutralizar las sales térmicamente estables.

1.4.4. Proceso de endulzamiento por Adsorción

Los procesos de adsorción, en general se caracterizan por adsorber de manera preferencial diferentes componentes ácidos de la corriente de gas natural. El proceso, también lleva asociado calor de la solución, el cual es considerablemente más bajo que el calor de reacción de los procesos de reacción con solventes químicos. La carga de gas ácido en los solventes físicos o en los procesos de adsorción es proporcional a la presión parcial del componente ácido del gas que se desea tratar.

El proceso de adsorción es un proceso de separación para remover impurezas basadas en el hecho de que ciertos materiales altamente porosos fijan ciertos tipos de moléculas en su superficie. La adsorción es un fenómeno de superficie exhibido por un sólido o un líquido (adsorbente) que le permite contener o concentrar gases, líquidos o sustancias disueltas (adsorbato) sobre su superficie. Esta propiedad es debida a la adhesión. En el proceso de adsorción la corriente de gas natural hace contacto con sustancia sólidas o líquidas que tienen propiedades adsorbentes, las cuales se encuentran empacados dentro de las torres adsorbedoras reteniendo selectivamente las moléculas de los gases ácidos del gas tratado.

La regeneración de los lechos secos se realiza mediante la aplicación de calor. El proceso de endulzamiento a través de la adsorción, por lo general es utilizado en gases donde la presión parcial de los componentes ácidos es baja. En el comercio existen varios tipos de tamices de lecho sólido y tienen diferentes afinidades para varios componentes. En general el orden de adsorción es agua, H_2S y CO_2 . Para la remoción de H_2S y CO_2 , el agua debe removerse inicialmente resultando lechos de adsorción separados. La regeneración de los lechos permite la remoción del agua y su posterior condensación, reciclando el gas de regeneración del proceso, lo que conlleva a la recuperación del gas.

Como en todos los procesos que abarca la industria química, la necesidad de reducir los costos operativos y aumentar la producción dentro de los estándares de calidad que rigen el mercado, han llevado al desarrollo de nuevos procesos y a optimizar

ya los establecidos. En este caso el aumento en la demanda del gas natural obliga a mejorar los procesos de endulzamiento disminuyendo sus costos de operación e incrementando así su producción. Es por ello que todos los estudios realizados en esta área, tanto teóricos como prácticos, se encaminan al mejoramiento del proceso de endulzamiento mediante la generación e implementación de nuevas tecnologías que permitan obtener mejores resultados sin alterar la calidad de producto final, el gas natural. Estos estudios se pueden llevar a cabo utilizando diferentes métodos, que podemos clasificarlos como experimentales, empíricos y computacionales.

Capítulo 2

Modelos de Potencial

Uno de los principales problemas en la teoría de fluidos es expresar de manera adecuada propiedades termodinámicas a partir de información microscópica. Un camino para lograr este objetivo es usar el concepto de potenciales efectivos el cual consiste en elegir o construir un potencial intermolecular cuya forma analítica sea lo más simple posible y el cual sea capaz de reproducir de manera efectiva una gran cantidad de propiedades termodinámicas para un conjunto grande de sustancias, es decir, tener un potencial molecular que sea capaz de imitar al potencial real, el cual debe estar presente cuando medimos alguna propiedad de interés experimentalmente. La concordancia entre las predicciones del potencial efectivo y los datos experimentales constituyen evidencia de que la función analítica propuesta para la energía potencial molecular es la adecuada.

2.1. Potenciales de interacción

Consideremos un sistema compuesto por N partículas. La energía potencial del sistema se puede expresar como suma de términos que dependen de las coordenadas de las partículas individuales, parejas, tripletes, etcétera

$$U(r_{ij}) = \sum_{j=1}^N U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j}^N U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.1)$$

El primer término proviene de la presencia de un campo externo, el cual consideraremos nulo en nuestra simulación. El segundo término da cuenta de las interacciones entre las parejas de partículas y solo depende de la distancia relativa de los mismos $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. El tercer término involucra las interacciones a tres cuerpos, cuya

contribución es normalmente despreciable, sin embargo para fluidos densos, esta interacción se vuelve importante. Los términos restantes corresponden a interacciones entre múltiples cuerpos y su magnitud suele ser despreciable frente a las contribuciones anteriores. En general, se supone que el potencial puede describirse, de forma lo suficientemente precisa, únicamente mediante la suma de interacciones entre parejas de partículas. Estos potenciales diatómicos pueden incluir de forma efectiva o promediada las contribuciones procedentes de interacciones a más cuerpos. De este modo podemos reescribir el potencial intermolecular como

$$U(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N U(r_{ij}) \quad (2.2)$$

2.1.1. Moléculas diatómicas sitio-sitio.

En este trabajo de tesis se realizan simulaciones moleculares de mezclas binarias formadas por moléculas diatómicas cargadas sitio-sitio, usando la técnica de Dinámica Molecular clásica, el sitio de cada molécula es considerado de igual magnitud en carga pero opuestas, de tal forma que el fluido sea eléctricamente neutro. Se sabe bien que en una simulación molecular clásica se trabaja con un estado microscópico termodinámicamente el cual es especificado en términos de las posiciones y momentos del conjunto de moléculas, para definir dicho sistema es necesario utilizar un potencial de interacción con el fin de conocer la fuerza que gobierna las interacciones moleculares en el sistema, una vez conocida la fuerza hacemos uso de la segunda ley de Newton para obtener las aceleraciones, velocidades y posiciones de las moléculas para posteriormente calcular las propiedades termodinámicas que sean de interés.

En una simulación de Dinámica Molecular la elección del potencial de interacción es de suma importancia ya que de este dependerá la veracidad de las propiedades termodinámicas que se calculen. Para nuestro caso las interacciones consideradas en nuestras mezclas binarias de moléculas diatómicas sitio-sitio fueron:

- **Interacción Diatómica-Diatómica** se modela mediante la función clásica de Lennard-Jones, (ver figura (2.1) línea roja).
- **Interacción de las cargas** se modela mediante la interacción de Coulomb (línea azul).

Por lo tanto la interacción molecular total es modelada mediante la función de **Lennard-Jones+Coulomb** ecuación (2.3), los tamaños y las energías moleculares fueron considerados iguales, la estructura y orientación de las moléculas no se toman en cuenta porque este potencial lo consideramos efectivo.

$$U_{ljc}(r, \sigma, \epsilon, q_A, q_B) = U_{lj}(r, \sigma, \epsilon) + U_c(r, q_A, q_B) \quad (2.3)$$

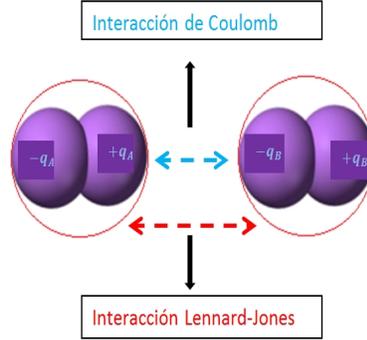


Figura 2.1: Interacciones presentes en una mezcla binaria compuesta por moléculas diatómicas sitio-sitio, la línea roja representa la interacción de Lennard-Jones, mientras que la línea azul representa la interacción de Coulomb

En las siguientes subsecciones presentamos en detalle las dos interacciones usadas en nuestras simulaciones.

2.1.2. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones describe razonablemente bien las interacciones entre las partículas o moléculas de líquidos monoatómicos y las interacciones del tipo Van der Waals entre átomos de moléculas diferentes. Se define según la siguiente expresión.

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

donde σ es la distancia a la cual el potencial es nulo y ϵ es la energía del mínimo del potencial, situado en $r_{ij} = \sqrt[6]{2}\sigma$. Este potencial contiene un término repulsivo de corto alcance, de la forma $1/r^{12}$ y un término atractivo de más largo alcance, que decae según $-1/r^6$, ver figura (2.2). La correspondiente fuerza ejercida de la partícula j sobre la partícula i , \mathbf{F}_{ji} esta dada por

$$\mathbf{F}_{ji} = \nabla_{\mathbf{r}_i} U(r_{ij}) = - \left(\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial z_i} \mathbf{k} \right) \quad (2.5)$$

Donde $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ es el vector de posición la partícula i respecto a un sistema de coordenadas fijo en el espacio. Para evaluar las derivadas que aparecen en la ecuación anterior aplicamos la regla de la cadena.

$$\mathbf{F}_{ji} = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left(\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial z_i} \mathbf{k} \right) \quad (2.6)$$

donde el modulo al cuadrado del vector de posición relativo $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, viene dado por

$$r_{ij}^2 = (x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2 \quad (2.7)$$

de modo que

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} &= \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \\ \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} &= \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \\ \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} &= \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \end{aligned}$$

sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación (2.6) se obtiene

$$\mathbf{F}_{ji} = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left(\frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \mathbf{i} + \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \mathbf{j} + \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \mathbf{k} \right) \quad (2.8)$$

o lo que es lo mismo

$$\mathbf{F}_{ji} = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

La derivada del potencial de Lennard-Jones respecto de la distancia relativa r_{ij} entre ellas es

$$\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{24\varepsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.10)$$

por lo tanto sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.9) obtenemos

$$\mathbf{F}_{ji} = -24\varepsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (2.11)$$

Evidentemente, la fuerza ejercida sobre la partícula j por la partícula i es justo la opuesta, $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$. Entonces la fuerza total ejercida sobre la partícula i por todas las demás partículas, \mathbf{F}_i , sera

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ji} = -24\epsilon \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (2.12)$$

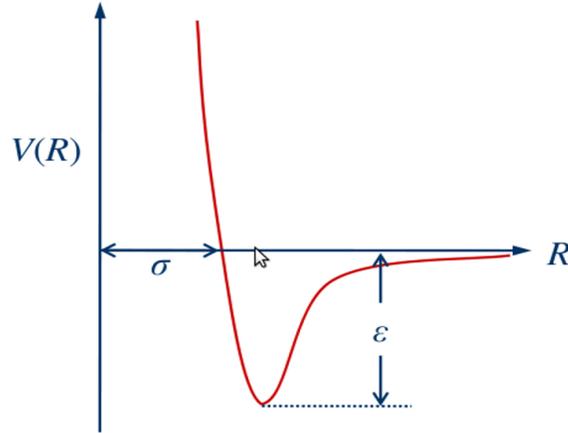


Figura 2.2: Potencial de Lennard-Jones, a distancias cortas el efecto repulsivo es dominante, en cambio para distancias grandes la atracción es la que domina.

Cabe señalar que este potencial tiene una forma analítica simple y es capaz de reproducir adecuadamente muchas propiedades termodinámicas para una gran variedad de sustancias.

2.1.3. Potencial de Coulomb

La energía potencial electrostática o coulombiana entre dos cargas puntuales q_i y q_j viene dada por

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

Siendo ϵ_0 la permitividad en el vacío y $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ la distancia relativa entre las cargas q_i y q_j . A diferencia del potencial de Lennard-Jones, el potencial coulombiano es un potencial de largo alcance, pues decae lentamente con la distancia entre las partículas $U(\propto r^{-1})$. Por ello, el alcance de este potencial es mayor que la mitad de la arista de las cajas habituales de simulación y no es posible realizar un truncamiento del potencial. Para esto hacemos uso de un método eficiente para el cálculo de interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito, definido mediante

condiciones periódicas de contorno conocido como método de sumas de Ewald [Allen, Frenkel].

2.2. Sumas de Ewald

El método de sumas de Ewald es una técnica que se usa para sumar de manera eficiente las interacciones entre partículas con carga y todas sus imágenes periódicas. Este método fue propuesto por P.P Ewald en 1928 y fue aplicado en el estudio de la formación de estructuras cristalinas por parte de partículas con carga.

El método ha sido el empleado en este trabajo para contabilizar las contribuciones de largo alcance a la energía potencial. Supongamos un sistema de i partículas con cargas positivas y negativas q_i , que necesariamente ha de cumplir la condición de electroneutralidad $\sum q_i = 0$. La energía de Coulomb debida a este sistema se expresa del modo siguiente

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi(r_i) \quad (2.14)$$

donde $\Phi(r_i)$ es el potencial electrostático en la posición de la carga i

$$\Phi = \sum \frac{q_i}{|r_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.15)$$

La suma expresada en (2.13) está mal condicionada, y para mejorar su convergencia es conveniente reescribirla suponiendo que alrededor de cada partícula i existe una distribución de carga difusa que compensa q_i . De esta manera el potencial electrostático debido i proviene únicamente de la fracción de q_i que no ha sido apantallada, y que a su vez decrece rápidamente con la distancia. Pero en la realidad lo que se desea calcular es el potencial debido a las cargas puntuales, y no a las cargas apantalladas, por lo que debe corregirse el hecho de haber añadido esa carga apantallada a cada partícula. La energía de Coulomb final tendrá una contribución debida al fondo continuo de carga, otra debida al término espúreo de la auto-interacción, y la contribución en el espacio real debida a las cargas apantalladas.

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp[-k^2/4\alpha] - (\alpha/\pi)^{(1/2)} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r_{ij}}) \quad (2.16)$$

Donde α es el parámetro que controla la convergencia de las sumas de Ewald. La función ρ es la distribución de carga utilizada para calcular el potencial electrostático

a partir del cual, a su vez, se ha determinado la contribución a ecuación(2.16) en el espacio de Fourier.

Capítulo 3

Metodología de la Simulación

3.1. Simulación Molecular

La simulación por computadora constituye uno de los métodos de estudio de la Mecánica Estadística dado que supone una vía de unión entre los detalles microscópicos de un sistema y las propiedades macroscópicas. Una ventaja fundamental de esta técnica radica en que trata al hamiltoniano de un sistema de forma exacta, y gracias a ello puede proporcionar resultados a problemas que de otro modo únicamente podrían resolverse de forma aproximada. En este sentido la simulación constituye un test de teorías mientras que al ser comparada con resultados de experimentos reales representa un método de validación de los modelos utilizados en dicha simulación. Además, esta técnica permite llevar a cabo cálculos que en condiciones experimentales resultan poco factibles ya sea por la dificultad que entrañan, su peligrosidad o el costo económico asociado.

Uno de los métodos de simulación es el de Dinámica Molecular Clásica, con esta técnica se puede estudiar la evolución de un sistema de unos cientos o miles de partículas mediante lo que se le suele denominar simulaciones de Dinámica Molecular. De hecho esta técnica es la herramienta cotidiana para la simulación de líquidos puros obteniendo excelentes resultados.

3.2. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular es una técnica de simulación computacional que estudia el comportamiento de un sistema de muchas partículas calculando la evolución en el tiempo y promediando una cantidad de interés sobre un tiempo suficientemente largo. Para esto es necesario integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento

de un sistema de N partículas a través de la segunda ley de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad i = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

donde \mathbf{F}_i son las fuerzas que actúan sobre cada partículas debidas a un potencial por pares $U(r_{ij})$, esto es

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (3.2)$$

\mathbf{F}_{ij} es la fuerza entre las partículas i y j que esta expresada en términos del potencial

$$\sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla U(r_{ij}) \quad (3.3)$$

por lo tanto tenemos

$$\sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia relativa entre los centros de dos moléculas. El corazón de una simulación con Dinámica Molecular depende de una descripción adecuada del sistema en términos del potencial de interacción.

3.3. Integración de las ecuaciones de movimiento

Consideremos un sistema compuesto por N partículas de masas m_i que interaccionan por parejas mediante un potencial que depende de la distancia entre ellas $U(r_{ij})$. El hamiltoniano del sistema es la suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas, que en coordenadas cartesianas puede escribirse como

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}) \quad (3.5)$$

siendo \mathbf{p}_i el momento lineal de la partícula i , $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ el movimiento de cada partícula el cual esta determinado clásicamente por la segunda ley de Newton.

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \nabla \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (3.6)$$

donde $\ddot{\mathbf{r}}_i$ es la aceleración de la partícula i y \mathbf{F}_i la fuerza que actúa sobre ella. Clásicamente, el estado de un sistema está definido por las posiciones y momentos de todas las partículas que lo integran, de modo que la evolución temporal del mismo queda especificada mediante estas $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden. Alternativamente, podemos resolver las ecuaciones de Hamilton para el sistema

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \dot{\mathbf{p}}_i/m_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\nabla \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^N U(r_{ij}) = \mathbf{F}_i \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (3.7)$$

constituidas por un conjunto de $6N$ ecuaciones de primer orden acopladas, $3N$ para las posiciones y $3N$ para los momentos.

En el caso de una simulación de esferas rígidas [Allen] las partículas solo interactúan entre sí en el momento del choque, de modo que siguen trayectorias rectas y con velocidad constante entre los choques. La solución de las ecuaciones del movimiento se deduce, en este caso, mediante sencillas operaciones algebraicas y la trayectoria se obtiene de forma analítica. En la práctica, las partículas que integran al sistema no pueden tratarse como esferas rígidas de forma realista. El sistema está compuesto por partículas cuya energía potencial varía continuamente con el tiempo, ya que cada partícula interactúa simultáneamente con muchas otras, de manera que sus trayectorias no siguen líneas rectas y sus velocidades no son constantes entre las colisiones. Por ello, la resolución analítica del conjunto de las ecuaciones diferenciales (ecuaciones 3.7) es imposible y como consecuencia hay que abordar su resolución de forma numérica.

3.3.1. Método de Diferencias finitas

La manera habitual de resolver numéricamente este conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas es utilizar los denominados métodos de diferencias finitas [Allen]. Se trata de un problema de condiciones iniciales, es decir, dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo t , hemos de obtenerlas a un tiempo $t + dt$. La base del método de diferencias finitas consiste en sustituir el intervalo de tiempo infinitesimal dt por un intervalo finito Δt , durante el cual se supone que las fuerzas que actúan sobre las partículas son constantes. De este modo, las ecuaciones del movimiento se resuelven paso a paso integrándolas a cada intervalo Δt . La elección de la longitud del paso de integración depende del algoritmo numérico utilizado y del sistema de partículas en particular.

La mayoría de los métodos de diferencias finitas están basados en un desarrollo de serie de Taylor de la variable a propagar.

Por ejemplo, para la componente x de la posición

$$x(t + \Delta t) = x(t) \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n x(t)}{dt^n} \Delta t^n \quad (3.8)$$

Esta serie de Taylor tiene infinitos términos, luego ha de truncarse para poder ser aplicada, este truncamiento produce un error de orden $(\Delta t)^{n+1}$ en la precisión con la que la serie se aproxima a la solución exacta.

En un sistema donde solo actúan fuerzas internas conservativas la energía total deben conservarse durante la simulación. Debido a que en cada paso de integración hay pequeñas desviaciones respecto a la solución exacta de las ecuaciones del movimiento, por lo tanto se producen oscilaciones en los valores de estas magnitudes. Debido a estos errores, la trayectoria que se calcula empieza a diferir de la trayectoria clásica exacta. Como bien es conocido, un sistema de ecuaciones diferenciales, con dos condiciones iniciales ligeramente diferentes, termina por tener soluciones muy dispares. Ello implica que la trayectoria calculada diverge de la exacta exponencialmente con el tiempo, de modo que es imposible obtener una trayectoria clásica exacta indefinidamente, por muy precisa que sea la simulación y el algoritmo de integración. Si el algoritmo de integración es estable, es decir, que los errores no se amplifican en cada paso, los valores de las magnitudes físicas han de fluctuar en torno al valor inicial, al menos hasta cierto tiempo en que los errores acumulados hagan que se desvíen monótonamente, lo que indica que la trayectoria calculada diverge de su valor exacto. De hecho, la comprobación de que la energía total permanece constante durante una simulación es un test típico para evaluar la fiabilidad de la misma. Una desviación muy temprana de la energía total respecto a la inicial es claro síntoma de que el algoritmo no es suficientemente preciso o que el paso de integración es demasiado grande. Por otro lado, la desviación de la energía a tiempos largos nos da idea de hasta qué tiempo podemos considerar precisa nuestra simulación.

Existe un gran número de algoritmos de integración [Allen, Frenkel] y cada uno de ellos es adecuado o no según sean los constituyentes del sistema partículas a estudiar, el tipo de interacciones existentes, etc.

3.3.2. Algoritmos de integración

Uno de los algoritmos de integración de las ecuaciones del movimiento más simples y mas ampliamente utilizado es el llamado **algoritmo de Verlet** [Allen, Frenkel]. Está basado en la expresión del vector de posición a los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$ mediante un desarrollo en serie de Taylor de tercer orden en torno a $\mathbf{r}(t)$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.9)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.10)$$

sumando estas dos ecuaciones tenemos

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.11)$$

esta es la expresión del algoritmo de Verlet para las posiciones, el error local por truncamiento varia con Δt^4 , ya que el método es de tercer orden. Este algoritmo no emplea las velocidades para obtener las nuevas posiciones. Sin embargo, es útil disponer de ellas para calcular propiedades del sistema tales como la temperatura, energía, etc. Podemos obtenerlas restando las ecuaciones (3.9) y (3.10) y despreciando los términos de tercer orden

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (3.12)$$

entonces despejamos la velocidad

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.13)$$

las velocidades están sujetas a errores por truncamiento de orden dos, pero solo se necesitan para las calcular propiedades del sistema y no para generar la trayectoria. Este algoritmo es un método de dos pasos, puesto que la posición $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ se estima a partir de las posiciones en $\mathbf{r}(t)$ y $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ y el valor de la fuerza en t . Por tanto, no es suficiente con definir las posiciones y velocidades iniciales para comenzar la simulación, ya que se precisa el valor de la posición en $t - \Delta t$, si bien podemos obtenerlo de forma aproximada como $\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t$. Pese a su simplicidad, el algoritmo de Verlet ofrece propagaciones en la que la energía se conserva bien, incluso con pasos de integración moderadamente largos.

Se han propuesto algunas modificaciones del esquema del algoritmo de Verlet original, siendo una de las mas conocidas el llamado **algoritmo de Leap-Frog** [Allen,

Frenkel], que puede obtenerse a partir del algoritmo de Verlet definiendo las velocidades en las mitades de los pasos de integración, mediante las expresiones

$$\mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (3.15)$$

a partir de la última ecuación se obtiene la expresión para las nuevas posiciones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (3.16)$$

ahora sustituyendo esta ecuación en la ecuación (3.11) del algoritmo de Verlet para las posiciones obtenemos

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \quad (3.17)$$

que puede reescribirse utilizando la ecuación (3.14)

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \quad (3.18)$$

Las ecuaciones (3.16) y (3.18) son las expresiones del algoritmo de Leap-Frog. Para su aplicación en primer lugar se evalúan las velocidades en la mitad del paso de integración mediante la ecuación (3.18), empleando las fuerzas en t , y a continuación se calculan las posiciones en $t + \Delta t$ mediante la ecuación (3.16), a partir de las velocidades calculadas en $t + \frac{\Delta t}{2}$.

Este algoritmo es de primer orden y es posible corregir la temperatura durante la simulación, mediante el re-escalamiento de velocidades en cada paso de integración, de modo que la energía cinética total se mantenga constante.

La temperatura se relaciona con la energía de la siguiente forma:

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (3.19)$$

donde $\langle \nu \rangle$ es la velocidad promedio de las moléculas dentro de la energía cinética, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} J$ es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en Kelvin. Si la temperatura a un tiempo t es $T(t)$, las velocidades son re-escaladas multiplicando por un factor λ tal que el cambio de la temperatura asociado a $\Delta T = T_{req} - T(t)$, donde T_{req} es la temperatura requerida, se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i (\lambda v_i)^2}{3 N k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} \quad (3.20)$$

de aquí obtenemos

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} (\lambda^2 - 1) \quad (3.21)$$

por otro lado sabemos que

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} \quad (3.22)$$

por lo que

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1)T(t) \quad (3.23)$$

como:

$$\Delta T = T_{req} - T(t) = (\lambda^2 - 1)T(t)$$

Finalmente obtenemos

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{req}}{T(t)}} \quad (3.24)$$

Por lo tanto, para controlar la temperatura se multiplican las velocidades en cada paso de integración por un factor $\lambda = \sqrt{\frac{T_{req}}{T_{act}}}$, donde T_{act} es la temperatura actual calculada de la energía cinética.

3.4. Condiciones iniciales

El primer paso en la simulación de cualquier sistema mediante la técnica de Dinámica Molecular es especificar las posiciones iniciales de la partículas que lo constituyen. Consideremos un sistema de compuesto por N partículas. La forma más sencilla de establecer la estructura inicial de un fluido, cuya densidad numérica de partículas sea ρ consiste en asignar posiciones aleatorias a las N partículas dentro de un volumen N/ρ . Sin embargo, este procedimiento planea varios inconvenientes prácticos, ya que algunas partículas quedan muy próximas entre si, ocasionando que la energía de interacción entre ellas sea extremadamente alta, situación que dificulta la integración

de las ecuaciones de movimiento del sistema [Allen]. Por ello, resulta conveniente situar a las partículas inicialmente en las posiciones de una red cristalina, lo que evita traslapes fortuitos entre ellas. Esta estructura cristalina se fundirá al iniciar la propagación del sistema equilibrándose para llegar a las temperaturas y densidades típicas de los fluidos simulados. En principio puede elegirse cualquier tipo de red cristalina. En la práctica, se comprueba que los resultados de la simulación son independientes de cual sea la red cristalina inicial. Por ello, se utiliza la más sencilla de todas, la red cúbica centrada en las caras (FCC face centered cubic)[Allen, Haile]. El número de partículas contenidas en una red será $N = 4n^3$ siendo n un número entero positivo. Ello implica que la red sólo puede construirse con unos determinados número de partículas: 32, 108, 256, 500, 864 y así sucesivamente.

Una vez asignadas todas las posiciones de las partículas del sistema, es conveniente saber también las velocidades iniciales. Usualmente las velocidades iniciales se asignan de forma aleatoria, dentro de un solo intervalo, distribuidas de manera uniforme o mediante una distribución gaussiana.

3.5. Ensambls

Para iniciar una simulación es necesario contar con los datos iniciales, como la geometría del sistema, el potencial de interacción y algunas constantes que definan el ensamble.

Un ensamble es un ente constituido por un conjunto de sistemas que están en el mismo estado termodinámico pero en diferentes estados microscópicos. De esta manera un ensamble queda definido por una serie de variables naturales que se suponen fijas y cuyas propiedades se obtienen a partir del potencial termodinámico asociado a dichas variables. Los ensambles se clasifican en función de las magnitudes termodinámicas que permanecen constantes. Los sistemas que se modelan con mayor facilidad son aquellos en los que la única condición es mantener la energía constante, dado un volumen y un número de moléculas fijo, este se le conoce como ensamble microcanónico (NVE), y corresponde a un sistema aislado.

En mecánica estadística se han desarrollado ensambles alternativos al ensamble (NVE), tal es el caso del ensamble canónico (NVT) [1],[2],[3].

La siguiente tabla muestra los distintos tipos de ensambles que se pueden emplear en dinámica molecular.

Ensamble	Constantes	Condición
Microcanónico	N, V, E	Dinámica libre
Canónico	N, V, T	Temperatura constante
Isobárico-Isoentálpico	N, P, H	Entalpía constante
Isotérmico-Isobárico	N, P, T	Temperatura y presión constante

Ensamblés

El ensamble usado en esta tesis es el canónico (NVT), donde el número de partículas, el volumen y la temperatura quedan fijos.

3.6. Condiciones Periódicas de Frontera

Un aspecto importante a considerar cuando se realiza una simulación de Dinámica Molecular es el número de partículas que integran el sistema. Típicamente se realizan simulaciones que implican a varios cientos o unos pocos miles de partículas. El tiempo de ejecución de los programas de Dinámica Molecular crece rápidamente con el número de partículas del sistema, debido fundamentalmente a la evaluación de las fuerzas entre las partículas, por lo que es necesario mantener su número tan reducido como sea posible. El problema es que un sistema de tamaño tan reducido (comparado con el número de partículas de un mol, del orden de 10^{23}) no es representativo del seno de un líquido, ya que el sistema está dominado por los efectos de superficie. Por ejemplo, en un cubo compuesto por 1000 partículas, aproximadamente la mitad de ellos se encuentra en la superficie del mismo. Como consecuencia, el líquido está rodeado de superficies en las que las moléculas no experimentan las mismas fuerzas que en el interior, lo cual no es una simulación realista del líquido. El problema se resuelve mediante la utilización de las denominadas condiciones periódicas de frontera [Allen, Frenkel]. En esta técnica se supone que el cubo que contiene al sistema, la celda primaria, está rodeado por réplicas exactas de sí mismo en todas las direcciones, las celdas imágenes, formando una red infinita. Estas celdas imágenes contienen las mismas partículas que la celda primaria y, durante una simulación, cada una de las partículas de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que las partículas de la celda primaria. De esta manera, si una partícula o molécula de la celda primaria la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda primaria. De este modo ya no existen superficies limitantes del sistema. En la (Figura 3.1) se ilustran las condiciones periódicas de frontera en un sistema bidimensional. Si bien hemos generado un sistema periódico infinito, solo es necesario almacenar los datos de los partículas de la celda primaria, pues los de las imágenes pueden deducirse fácilmente a partir de ellas.

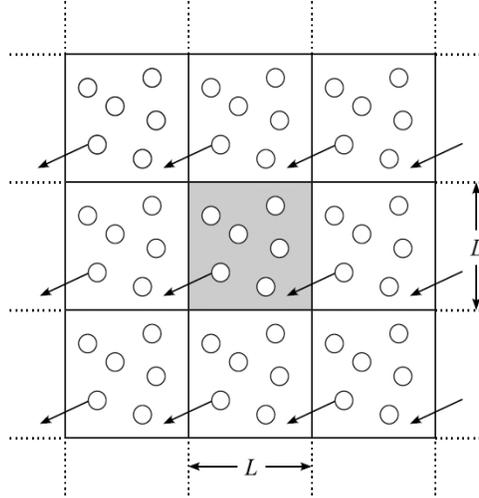


Figura 3.1: Condiciones periódicas de frontera en un sistema periódico bidimensional. La caja sombreada corresponde a la celda primaria.

El efecto de las condiciones periódicas de frontera tiene que ser considerado tanto en la integración de las ecuaciones de movimiento como en el cálculo de las interacciones. Después de cada paso de integración se examinan las coordenadas, y si se encuentra que un a partícula se ha movido fuera de la región sus coordenadas tienen que ser ajustadas para meterla otra vez.

En tres dimensiones las condiciones periódicas de frontera se escriben como

$$r_{xij} = r_{xij} - L * dnint(r_{xij}/L_x) \quad (3.25)$$

$$r_{yij} = r_{yij} - L * dnint(r_{yij}/L_y) \quad (3.26)$$

$$r_{zij} = r_{zij} - L * dnint(r_{zij}/L_z) \quad (3.27)$$

Si analizamos la ecuación (3.25), L_x es el valor de uno de los lados de la celda principal, r_{xij} es la componente en la dirección x de la distancia de separación entre las partículas i y j , $dnint(x)$ es una función tipo escalón, esta función regresa el valor entero más cercano a x convirtiendo el resultado en un real, por ejemplo, si $x = -0,3$ entonces $dnint(x) = 0,0$ en cambio para $x = 0,7$ tenemos $dnint(x) = 1,0$.

3.7. Radio de corte y el criterio de mínima imagen

La implementación de las condiciones periódicas de frontera requiere la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada molécula por todas las demás moléculas del sistema. Si consideramos un sistema cuya celda primaria contiene N moléculas y suponemos que el potencial se expresa como la suma de interacciones entre parejas de moléculas, entonces existen $N - 1$ términos en esa suma. Pero en principio hemos de incluir también las interacciones con las moléculas de las celdas imágenes. Esta suma contiene, por tanto, infinitos términos, y en la práctica su evaluación requiere la realización de aproximaciones. Si las fuerzas que operan son de corto alcance (por ejemplo el potencial de Lennard-Jones) podemos limitar el número de términos de esta suma considerando que la molécula en cuestión se encuentra en el centro de una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja original y solo interactúa con las moléculas que están dentro de esta caja, es decir con las imágenes más próximas de las otras $N - 1$ moléculas (Figura 3.2). Este procedimiento se denomina criterio de la mínima imagen [Allen], y es una consecuencia natural del uso de las condiciones periódicas de contorno. En el caso de potenciales de interacción de largo alcance no es posible aplicar, tal cual, esta aproximación, pues las fuerzas son todavía intensas en torno a las longitudes típicas de las cajas utilizadas en las simulaciones de Dinámica Molecular. En la subsección (2.2) discutimos la evaluación de potenciales de largo alcance en un sistema periódico infinito y la justificación del uso del método de Ewall.

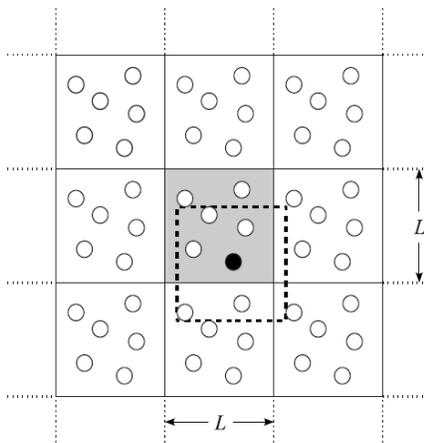


Figura 3.2: Criterio de la mínima imagen en un sistema periódico bidimensional. La molécula resaltada interactúa solo con las moléculas que están dentro de una caja centrada en ella de las mismas dimensiones que la celda primaria.

3.8. Truncamiento del potencial

En el caso de potenciales de interacción de corto alcance, puede reducirse drásticamente el número de interacciones a evaluar imponiendo una distancia de corte del potencial r_c , de modo que, más allá de esa distancia el potencial se considera despreciable. Por lo tanto, no se evalúan las interacciones entre pares de partículas separadas por distancias mayores que la distancia de corte, lo que define un potencial truncado $U_c(r_{ij})$ [Allen, Frenkel]

$$U_c(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) & \text{si } r_{ij} \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > r_c \end{cases}$$

el potencial de Lennard-Jones puede considerarse despreciable para distancias relativas mayores que $2,5\sigma$, que suele ser el valor empleado como distancia de corte [Allen, Frenkel]. La elección de una cierta distancia de corte impone un valor mínimo al tamaño de la celda unidad, pues r_c debe de ser, por consistencia con el criterio de la mínima imagen, menor que la mitad de la arista de la caja de simulación $L/2$, para que la esfera que define la distancia de corte esté contenida en la caja de simulación [Allen].

El uso de distancias de corte reduce sustancialmente el número de interacciones a evaluar, precisamente la etapa limitante en cualquier cálculo de Dinámica Molecular. La utilización de potenciales truncados requiere, sin embargo, el cálculo de todas las distancias relativas del sistema y su comparación con r_c para decidir si se trunca o no la interacción, proceso que en sí mismo consume un apreciable tiempo de computo. Verlet propuso un método para reducir el número de distancias a evaluar en cada paso de integración, y se conoce como lista de vecinos de Verlet [Allen, Frenkel]. Este método consiste en almacenar una lista de partículas vecinos para cada partícula del sistema, que se actualiza cada cierto número de pasos de integración. El método se basa en el hecho de que las partículas que pueden entrar o salir de la esfera definida por la distancia de corte, que son los que están en un momento dado cerca de la superficie de esa esfera, serán esencialmente los mismos unos pocos pasos de integración después. De este modo, se define una esfera de radio r_l algo mayor que la esfera de corte, y se almacena una lista con las identidades de las partículas contenidas en su interior (figura 3.3). Esta distancia de lista, r_l , ha de ser lo suficientemente grande para que en un cierto número de pasos de integración no penetren dentro de la esfera de corte partículas que estaban inicialmente fuera de la esfera de la lista. Típicamente [Allen] esta distancia de lista se hace igual a $r_l \approx r_c + 0,3\sigma$. Así, durante un cierto número de pasos de integración, solo se evalúan las distancias entre cada partícula y aquellos otros incluidos en su lista de Verlet.

Esta lista ha de actualizarse periódicamente, ya que transcurrido cierto tiempo el movimiento de las partículas es suficiente para que penetren en la esfera de corte partículas no incluidas en la lista de vecinos. Lógicamente, cuanto menor sea el radio de la esfera de la lista ésta habrá de actualizarse con más frecuencia. Para las distancias de lista habitualmente utilizadas, el intervalo adecuado de actualización de estas listas de vecinos suele ser de unos 10 ó 20 pasos de integración [Allen].

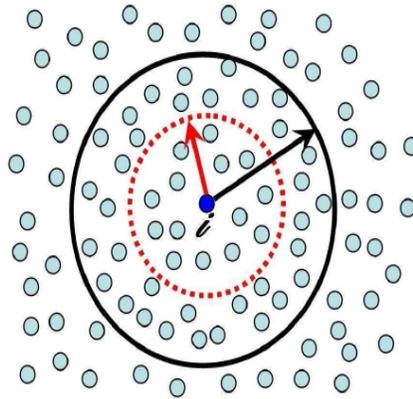


Figura 3.3: La lista de vecinos cercanos para la partícula i . El radio de corte, R_c , está representado por la línea punteada, mientras que el radio de la lista de vecinos cercanos, R_l , se muestra con la línea continua.

3.9. Unidades Reducidas

Con el propósito de evitar errores numéricos las propiedades como la temperatura, presión, densidad, energía, etc., son calculadas en términos de unidades reducidas, ya que no es posible introducir en la computadora cantidades pequeñas de las unidades fundamentales. Para esto es importante definir las unidades fundamentales de longitud, energía y masa. Una selección común de éstas unidades son los parámetros σ (longitud), m (masa) y ϵ (energía) donde σ y ϵ son los parámetros del potencial Lennard-Jones. Por simplicidad σ , m y ϵ se fijan a un valor de 1. Bajo esta convención se definen las siguientes propiedades:

Energía

$$E^* = \frac{E}{\epsilon} \quad (3.28)$$

Presión

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon} \quad (3.29)$$

Densidad

$$\rho^* = \rho\sigma^3 \quad (3.30)$$

Temperatura

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (3.31)$$

Tiempo

$$t^* = \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad (3.32)$$

Fuerza

$$f^* = \frac{f\sigma}{\epsilon} \quad (3.33)$$

Tension supeficial

$$\gamma^* = \frac{\gamma\sigma^2}{\epsilon} \quad (3.34)$$

Capítulo 4

Mecánica Estadística

4.1. Introducción

Tal y como su nombre indica, la Mecánica Estadística es la aplicación de la estadística y la teoría de probabilidades para resolver múltiples problemas de la mecánica clásica y cuántica resultando de gran ayuda para entender las leyes macroscópicas de la termodinámica. La Mecánica Estadística actúa como un puente entre el mundo microscópico de los átomos y el mundo macroscópico observable a través de la termodinámica, estructura y dinámica de los fluidos.

Desde un punto de vista puramente práctico el estudio de los líquidos se lleva a cabo a través de la observación y medida experimental de una serie de propiedades que caracterizan al sistema en cuestión. Estas propiedades macroscópicas se relacionan de una manera directa con la composición química de la sustancia, es decir, con las partículas microscópicas que la componen, de modo que en último término el comportamiento macroscópico de un sistema está directamente relacionado con su comportamiento molecular.

Por este motivo el estudio teórico de los líquidos emplea como herramienta la Mecánica Estadística a fin de poder manejar conceptos y funciones que están íntimamente ligados al comportamiento de átomos y moléculas, y que al mismo tiempo se relacionan con las magnitudes macroscópicas.

La importancia de este tipo de tratamientos no solamente está asociada a la caracterización y justificación de las propiedades observadas en un sistema dado, sino que también cobra gran relevancia a nivel predictivo permitiendo determinar el posible comportamiento real de sistemas en determinadas condiciones.

4.1.1. Fundamentos de la Mecánica Estadística

El Hamiltoniano de un sistema de un solo componente con N partículas se expresa como:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + U(\mathbf{r}^N) \quad (4.1)$$

donde m es la masa de la partícula, $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ y $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$, siendo r_i y p_i ($1 \leq i \leq N$) respectivamente las posiciones y momentos de las N partículas, y cuya combinación describe el espacio fase del sistema. El primer sumando de la ecuación (4.1) es la energía cinética E_c y U es la energía potencial. En la práctica el término correspondiente a la energía potencial se puede descomponer en distintas contribuciones según la ecuación (2.1) de la sección 2.1.

La caracterización de un sistema determinado se puede satisfacer de modo completo a partir de las coordenadas del espacio fase y las ecuaciones de movimiento de Hamilton sin embargo, el estudio de sistemas microscópicos obliga a manejar un elevado número de partículas, y por lo tanto en principio resulta imposible afrontar el análisis de un sistema con un gran número de grados de libertad empleando la mecánica clásica a través de las ecuaciones de Hamilton. Para solucionar este inconveniente la mecánica estadística se sirve de la hipótesis ergódica [Mc Quarrie, Greiner], en la que se supone que la evolución temporal de un sistema le permite recorrer todos los puntos accesibles del espacio fase. De este modo se puede recurrir al empleo de funciones de densidad de probabilidad $P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ para calcular el valor promedio de una variable en términos de las posiciones y los momentos

$$\langle A \rangle = \int \int A_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (4.2)$$

donde $P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ representa la probabilidad de que en un instante t la partícula 1 este entre \mathbf{r}_1 y $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ y su impulso entre \mathbf{p}_1 y $\mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1$, la partícula 2 este entre \mathbf{r}_2 y $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ y su impulso entre \mathbf{p}_2 y $\mathbf{p}_2 + d\mathbf{p}_2$, etc.

En algunas ocasiones no es necesaria toda la información que proporciona $P^{(N)}$, si no que únicamente interesa una densidad de probabilidad en términos de coordenadas y momentos de un número pequeño de partículas $P^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$. Para obtener esta función se integrara $P^{(N)}$ respecto de las coordenadas y momentos de las $(N-n)$ moléculas restantes

$$P^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \int \int P_{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n} \quad (4.3)$$

ahora podemos definir las funciones de distribución $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, de modo que $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ represente la probabilidad de que cualquiera de las N partículas se encuentre en el elemento $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$ alrededor de \mathbf{r}_1 y \mathbf{p}_1 , cualquier otra partícula este en $d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$ alrededor de \mathbf{r}_2 y \mathbf{p}_2 , etc. Si todas las partículas del sistema son iguales, habrá $N!$ maneras posibles de colocar las moléculas, cumpliéndose la relación

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = N! P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (4.4)$$

de forma similar a como ocurría con $P^{(N)}$ puede que únicamente nos interese la probabilidad de que un subgrupo de las n moléculas se encuentre en el elemento de volumen $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ alrededor de \mathbf{r}^n y \mathbf{p}^n , independientemente de las posiciones y momentos de las $(N - n)$ moléculas restantes. Puesto que hay $N!/(N - n)!$ maneras de elegir n moléculas entre las N del sistema, se tiene que

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N - n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) \quad (4.5)$$

teniendo en cuenta la definición (4.3) $f^{(n)}$ puede expresarse también como

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{N!}{(N - n)!} \int \int P^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n} \quad (4.6)$$

si ahora despejamos $P^{(N)}$ de la ecuación (4.4) y la sustituimos en la ecuación (4.3), llegamos a

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) = \frac{1}{(N - n)!} \int \int f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^{N-n} d\mathbf{p}^{N-n} \quad (4.7)$$

a partir de la manipulación de estas funciones de densidad de probabilidad se pone de manifiesto la relevancia de la identidad de las partículas que constituyen a un sistema dado, tal es el caso de sistemas multicomponentes.

Concretamente la densidad de probabilidad $f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, N)$ de un sistema de N partículas en el ensamble canónico se escribe como

$$f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \frac{\exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]}{Q_N(V, T)} \quad (4.8)$$

donde h es la constante de Planck, $\beta = (kT)^{-1}$ y $Q_N(V, T)$ es la función de distribución canónica

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} h^{-3N} \int \int \exp[-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (4.9)$$

el promedio del colectivo de una función $G(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ dependiente de las posiciones y los momentos de las partículas se define como

$$G = \int \int G(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f_o(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (4.10)$$

En sistemas conservativos se puede llevar a cabo la integración sobre los momentos en (4.9), dando lugar a un factor $\lambda = (2\pi m k_B T)^{1/2}$ por cada grado de libertad. Esto conduce a

$$Q_N(V, T) = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} V^N Z_N(V, T) \quad (4.11)$$

donde Z_N es la integral de configuración

$$Z_N(V, T) = \int \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (4.12)$$

En el ensamble canónico la conexión entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica se establece a partir de la relación

$$F = -k_B T \log Q_N(V, T) \quad (4.13)$$

siendo F la energía de Helmholtz, es decir, el potencial termodinámico correspondiente al sistema (N, V, T) fijos. En definitiva con esta expresión hemos conseguido relacionar una magnitud macroscópica F con otra microscópica o estadística (Q_N, V, T) .

La mecánica estadística sigue su análisis estudiando la densidad de probabilidad para varios ensambles. En el presente trabajo tesis no se profundiza mayormente en este tema y en su lugar se vera la forma en que como se puede construir el promedio del colectivo mediante una simulación con Dinámica Molecular.

4.1.2. Promedio temporal y del colectivo

En el capítulo (3) se mostro la teoría básica de Dinámica Molecular, la que permite resolver las ecuaciones de movimiento del sistema para obtener un conjunto de posiciones y velocidades en el tiempo. En esta sección se muestra como transformar esta información a propiedades termodinámicas mediante la ayuda de la mecánica estadística. [Allen].

En primer lugar empecemos definiendo a un “observable” como cualquier propiedad

termodinámica que es medida directa o indirectamente por un instrumento adecuado. Este ejercicio de medir puede ser expresado matemáticamente, para un observable cualquiera A que se ha monitoreado en el tiempo en forma experimental, como el promedio temporal

$$\mathbf{A}_{obs} = \langle \mathbf{A} \rangle_{tiempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_{t=0}^{t=t_{obs}} \mathbf{A}(\mathbf{\Gamma}(t)) dt \quad (4.14)$$

en la que $\mathbf{\Gamma}$ corresponde a un punto del “espacio fase” y $\mathbf{A}(\mathbf{\Gamma})$ es el valor de la propiedad \mathbf{A} de ese punto en particular.

Debido al uso de métodos de diferencias finitas en la solución de las ecuaciones de movimiento, resulta adecuado reemplazar la forma continua de la ecuación (4.14) por la forma discretizada

$$\mathbf{A}_{obs} = \langle \mathbf{A} \rangle_{tiempo} = \frac{1}{t'_{obs}} \sum_{t'=1}^{t'=t'_{obs}} \mathbf{A}(\mathbf{\Gamma}(t')) dt \quad (4.15)$$

en la que se ha reemplazado el tiempo por la variable discreta t' del método de diferencias finitas y t'_{obs} es la cantidad de los datos recopilados. Suponiendo que el sistema es ergodico, podemos asociar directamente este promedio con el promedio usual sobre un ensamble de la Mecaniza Estadística

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{obs} = \langle \mathbf{A} \rangle_{tiempo} = \langle \mathbf{A} \rangle_{ens} \quad (4.16)$$

Por medio del formalismo de la simulación lo que se hace es generar una sucesión de diferentes estados (puntos) del espacio fase compatibles con las condiciones externas (ensambles), sobre los cuales se toman los promedios.

La ecuación (4.16) se puede imaginar como tomar una foto del colectivo. si se toma otra foto en cualquier tiempo posterior se tendría la misma imagen con lo que el promedio del colectivo es efectivamente el promedio temporal. La elección del ensamble bajo el cual llevar a cabo la simulación esta dictada fundamentalmente por el tipo de problema a tratar.

4.2. Propiedades termodinámicas

La técnica de simulación de Dinámica Molecular clásica resulta ser una herramienta poderosa ya que podemos registrar la trayectoria de las partículas, lo que nos permite obtener resultados donde sea necesario conocer la posición o velocidad, llevando a cabo así simulaciones interfaciales.

Las propiedades termodinámicas calculadas en este trabajo son la tensión superficial, la presión de vapor, entre otras.

4.2.1. Perfil de densidad

Desde un punto de vista molecular, el arreglo espacial de las moléculas que componen una fase es diferente del arreglo espacial que presentarían las mismas moléculas si se comportaran en otra fase. Del mismo modo, si estas fases se encuentran en contacto el arreglo estructural de las moléculas en la interfase es distinto que en las fases que componen al sistema.

De esta manera resulta de gran interés determinar el comportamiento de las moléculas de un sistema con respecto a su ubicación espacial dentro del mismo sistema. Una herramienta de análisis fundamental en dinámica molecular es el perfil de densidad, el cual nos permite observar en que forma varia la densidad a lo largo de los ejes de la caja de simulación. Esto se define como

$$\rho(z) = \frac{N(z)}{L_x L_y L_z} = \frac{N(z)}{A \Delta z} \quad (4.17)$$

donde $\rho(z)$ es la densidad del eje z de la celda de simulación, $N(Z)$ es el numero de moléculas con coordenadas $z + \Delta z$: L_x, L_y, L_z son las dimensiones de la celda de simulación en los ejes x, y , y z respectivamente, Δz es el elemento de volumen al cual se le esta midiendo su densidad. Mediante el calculo de perfiles de densidad que presenten coexistencia de fases, en concreto la coexistencia de fases liquido-vapor, es posible identificar regiones de distinta densidad que corresponden a las diferentes fases del sistema.

En los perfiles determinados en esta tesis por medio de simulación se pueden identificar tres regiones importantes, en la región central se encuentra la región de alta densidad que esta asociada a la densidad del liquido mientras que a los lados se encuentran las regiones de baja densidad que se asocia con el vapor del sistema. Además entre las regiones de alta y baja densidad se encuentran las regiones donde la densidad varia y estas regiones están asociadas con a interfase liquido-vapor del sistema lugar donde se observa el fenómeno de Adsorción Física.

4.2.2. Presión

La presión P se calcula de acuerdo a su definición mecánica a través del teorema del virial clásico, deducido por Clausius, que resulta de dos contribuciones: una debida

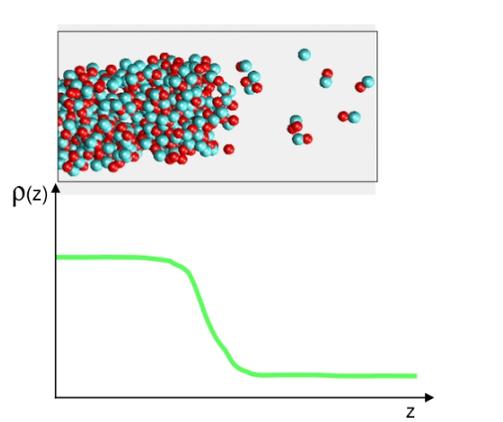


Figura 4.1: Celda de simulación en la que se pueden identificar regiones en la fase líquida y en la fase vapor.

al momento lineal y otra debida a las interacciones entre ellas

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \quad (4.18)$$

donde V es el volumen de la caja de simulación, las fuerzas \mathbf{F}_{ij} se obtienen a través de la relación (3.4). Por tanto, la ecuación (4.18) es la que comúnmente se usa en simulación. Debido a que la presión en la simulación se calcula via tensor de presiones, las componentes de dicho tensor se calculan en términos de la expresión para el virial que es de la forma

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i>j}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{f}_{ij})_{\beta} \quad (4.19)$$

donde $v_{i\alpha}$ y $v_{i\beta}$ es la velocidad de la partícula i en las componentes α , β y $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia relativa entre las partículas i y j , $(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{f}_{ij})_{\beta}$ es la componente de la fuerza en la dirección α , β , V es el volumen de la celda de simulación [].

En fluidos homogéneos las tres componentes de la presión son equivalentes y la presión en el seno del fluido esta dada por

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (4.20)$$

donde las componentes P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} se obtienen reemplazando x , y y z en la ecuación (4.19) respectivamente.

Para nuestro caso la componente que nos interesa durante nuestra simulación es P_{zz} ya que nos representa el equilibrio dinámico entre la fase líquida y el vapor, tiene que ser la componente P_{zz} ya que es el eje z el que se alarga en nuestra celda de simulación, por lo tanto la presión de vapor se dará en el eje que se desea alargar en la celda de simulación. De esta forma P puede escribirse en términos de sus componentes tangencial y normal a la interfase, definidas por

$$P_T(z) = \frac{1}{2}[P_{xx} + P_{yy}] \quad (4.21)$$

$$P_N(z) = P_{zz}(z) \quad (4.22)$$

Estas expresiones tangencial y normal de la presión se emplean al cálculo de la tensión superficial.

Por otra parte la **presión de vapor** es la presión a la que un vapor está en equilibrio con las demás fases distintas al vapor. Esta tendencia que presentan las moléculas cuando se forman al escapar del líquido o sólido. A una temperatura dada, una sustancia tiene una presión tal que la presión en el vapor está en equilibrio con su forma sólida o líquida. Una sustancia con una presión de vapor alta a temperaturas normales se denomina volátil. Entre más alta sea la presión de vapor, más bajo se encontrará el punto de fusión.

Entonces para el cálculo de la presión de vapor se hacen promedios de la componente z de la presión y se calcula el logaritmo de dicha componente.

4.2.3. Tension Superficial

La tensión superficial es quizá una de las propiedades de sistemas que presentan coexistencia de fases más simples de reconocer, pues resulta común observar esta propiedad en la naturaleza. Cuando una fase líquida como el agua se encuentra en contacto con una fase de vapor como lo es el aire es posible observar que algún insecto pueda estar sobre el agua sin hundirse. Esto es posible debido a la tensión superficial.

Desde el punto de vista molecular la tensión superficial tiene origen en las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas las moléculas del líquido, es decir las fuerzas de cohesión. Las moléculas contenidas en la fase del líquido experimentan fuerzas atractivas que en promedio se anulan, esto quiere decir que las fuerzas son de igual

magnitud en todas direcciones. Por el contrario las moléculas que se encuentran en la interfase experimentan una fuerza atractiva neta hacia el interior del liquido, debido a las interacciones con moléculas de la fase vapor son menores, ocasionado por un numero menor de moléculas en esta fase.

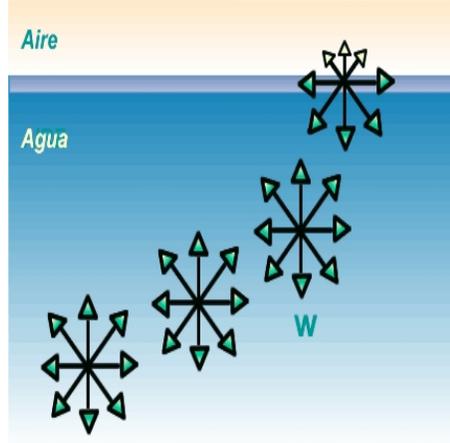


Figura 4.2: Las partículas que se encuentran en la interfase tienen un gran numero de vecino menor que aquellas que se encuentran en el liquido, lo que ocasiona una diferencia de fuerzas que dan origen la tensión superficial.

En términos energéticos, las moléculas en la interfase tienen una energía promedio superior a las moléculas que están dentro de la fase del liquido ya que experimentan un menor numero de interacciones atractivas. Suponiendo que la superficie de la interfase entre las fases de la figura(4.2) es el área A . El numero de moléculas N en la interfase es proporcional al área. Si aumenta el área de la interfase en una cantidad dA también aumentara el numero de moléculas en la interfase dN , dado que las moléculas son mas estables en el interior de la fase liquida sera necesario realizar un trabajo dW proporcional a dN para llevar a las moléculas a la interfase y así incrementar el área de la misma.

En este contexto podemos entender a la tensión superficial como el trabajo necesario para llevar una molécula contenida dentro de una fase a la interfase.

La tensión superficial se calcula en una simulación molecular en la interfase liquido-vapor a traves de la relación

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (4.23)$$

donde $P_N(z) = P$ es la presión normal y $P_T(z)$ es la presión tangencial y P es la presión de equilibrio.

El factor $1/2$ se toma en cuenta debido a la presencia de dos interfaces como consecuencia de las condiciones periódicas aplicadas al sistema.

La tensión superficial se puede calcular usando los promedios de la presión por medio de

$$\gamma = \frac{L_z}{2} [\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle] \quad (4.24)$$

donde P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} son las componentes de la presión molecular sobre los ejes x , y y z respectivamente, L_z es la dirección de la caja de simulación en la dirección z y las Brackets $\langle \dots \rangle$ denotan el promedio sobre el ensamble.

4.2.4. Adsorción Relativa

En algunos sistemas compuestos por mezclas binarias se observa el fenómeno de adsorción, esto es, la segregación superficial de la especie con menor tensión superficial con respecto a la segunda especie la cual tiene mayor tensión superficial.

La adsorción relativa se escribe como:

$$\Gamma^B = \int_{-\infty}^{Z_A} [\rho^B(Z) - \rho_{vap}^B] dZ + \int_{Z_A}^{\infty} [\rho^B(Z) - \rho_{liq}^B] dZ \quad (4.25)$$

donde Z_A es la posición donde se halla la interfase de la especie A , $\rho^B(Z)$ es el perfil de densidad de la especie B , ρ_{liq}^B y ρ_{vap}^B son los valores numéricos de las densidades en el líquido y en el vapor de la especie B , respectivamente.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo mostramos los resultados obtenidos en la interface liquido-vapor, al simular una mezcla binaria de moléculas diatómicas cargadas sitio-sitio.

5.1. Detalles de la simulación

Mediante el uso de la técnica de simulación de Dinámica Molecular Clásica, se implemento un código en el lenguaje Fortran77 que permite realizar nuestras simulaciones computacionales, tales simulaciones se realizaron para una mezcla binaria de moléculas diatómicas sitio-sitio en el ensamble Canónico, esto es, con el número de partículas, volumen y temperatura constantes (N, V, T).

Para modelar la interacción total de nuestras moléculas en la mezcla se emplea el potencial de Lennard-Jones mas la interacción de Coulomb, figura().

$$U(r_{ij}, \sigma, \epsilon, q_1, q_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - k \frac{q_1 q_2}{r_{ij}} \quad (5.1)$$

donde r_{ij} es la distancia relativa entre dos partículas, ϵ es el pozo de potencial, σ es el diametro molecular, q_1 y q_2 corresponden a las cargas y k es una constante. Las moléculas diatómicas que conforman la mezcla se caracterizan por tener los tamaños moleculares σ^* y las energías ϵ^* de la misma magnitud unicamente las cargas son distintas, dichos parametros adimensionales se muestran en la siguiente tabla.

Especie	ϵ^*	σ^*	carga
A	1.0	1.0	1.0
B	1.0	1.0	0.5

Parámetros del potencial de Lennard-Jones mas Coulomb

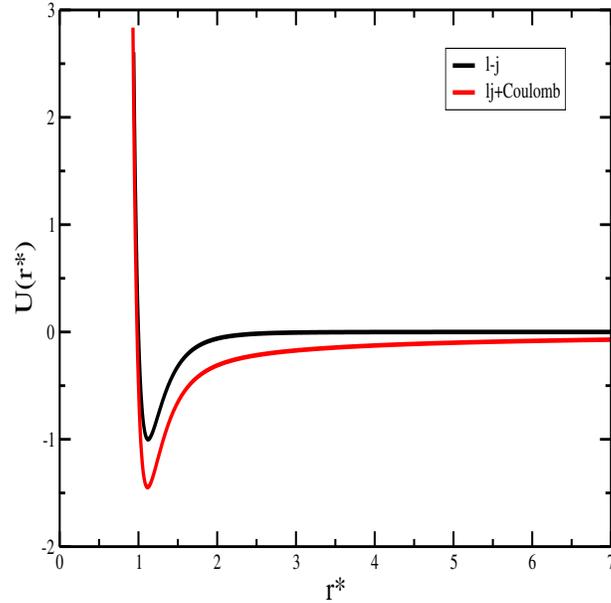


Figura 5.1: potencial de Lennard-Jones .

La evolución de las partículas en el tiempo y el espacio fue calculada por medio del algoritmo de Leap-frog. En nuestras simulaciones se usaron las Condiciones Periódicas de Frontera junto con la Convención de Mínima Imagen en las tres direcciones [Allen]. La configuración inicial se realizó en un arreglo *fcc* empleando un radio de corte $R_c = 2,5\sigma$. Para poder mantener constante la temperatura, se hizo una normalización de las velocidades en cada paso, empleando la lista de vecinos para acelerar el código de simulación. [Allen]

Se consideran varias concentraciones en la mezcla y se estima la tensión superficial, la presión de vapor y la cantidad de adsorción, para cada una de ellas a dos diferentes temperaturas, también se calcularon propiedades interfaciales para el mismo juego de cargas para una temperatura variando la metodología de Ewald. Con respecto a la interfase líquido-vapor, utilizamos una configuración inicial correspondiente a la fase líquida que está rodeada de vacío en una celda paralelepípeda. El lado Z^* es perpendicular a la interfase y mayor a la $X^* = Y^*$. Todas las simulaciones se llevaron a cabo usando $N = 2000$ partículas, variando las concentraciones de ambas especies. Es importante aclarar que en este trabajo se considera que $P_{zz}^* = P_V$.

5.2. Resultados en la interfase liquido-vapor

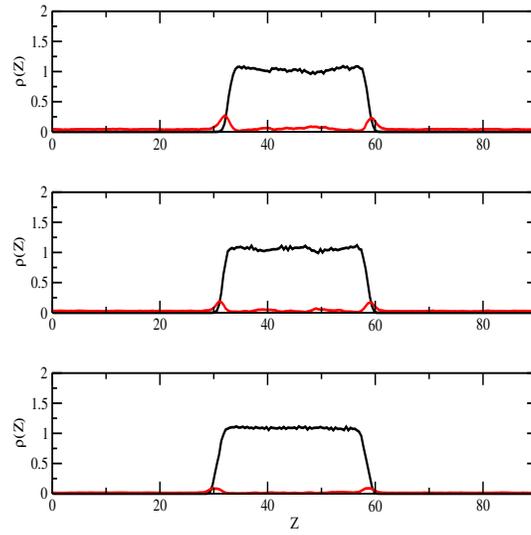


Figura 5.2:

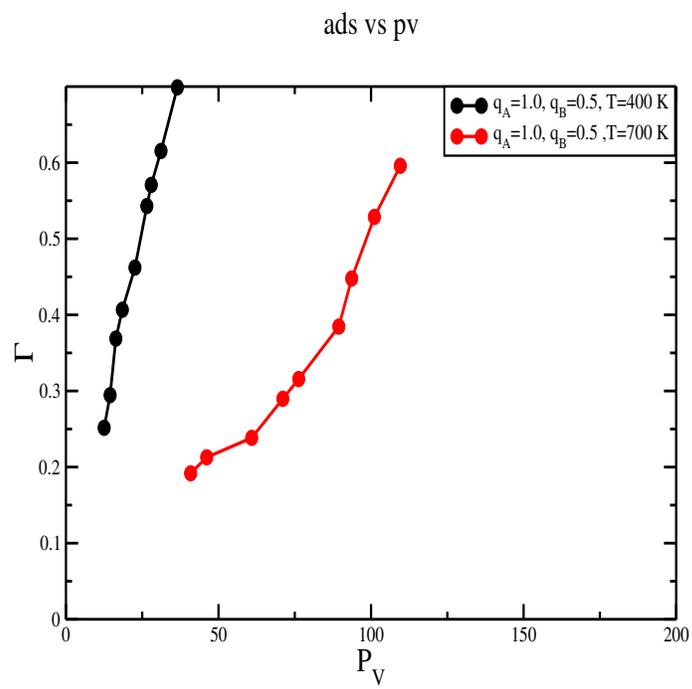


Figura 5.3:

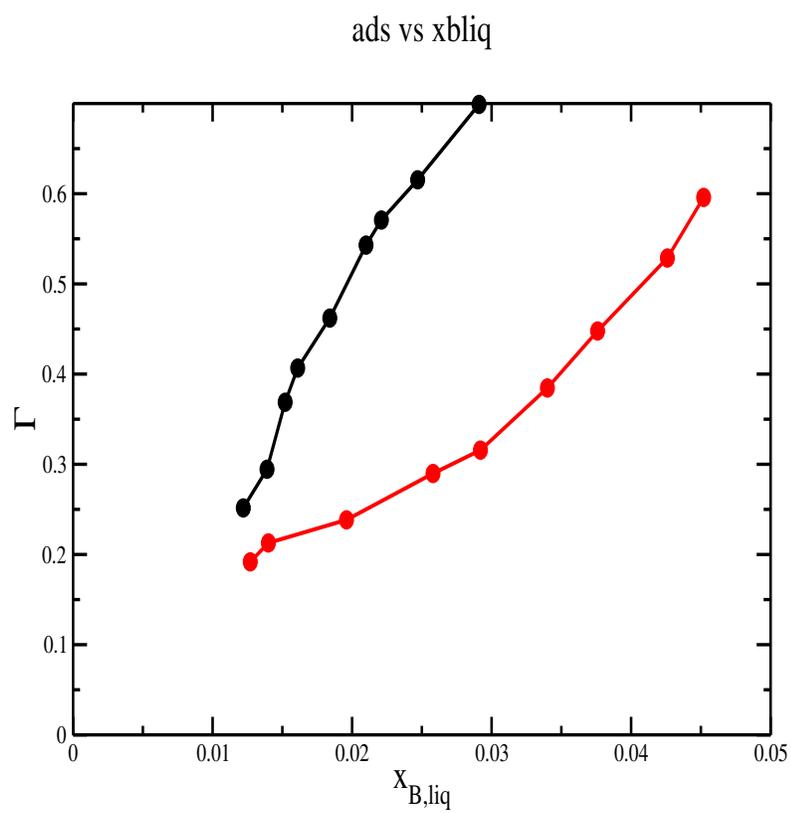


Figura 5.4:

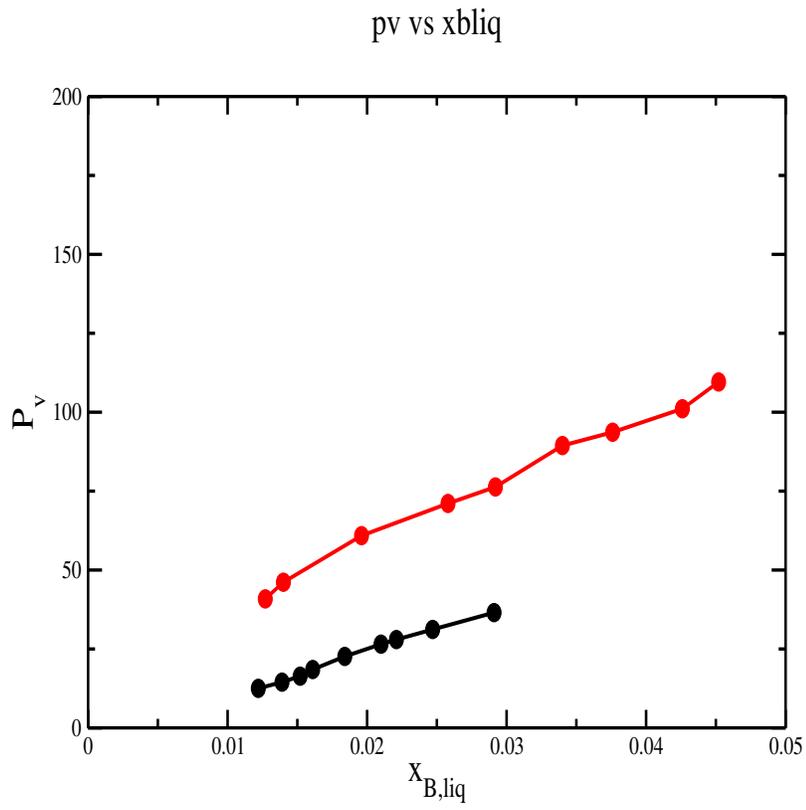


Figura 5.5:

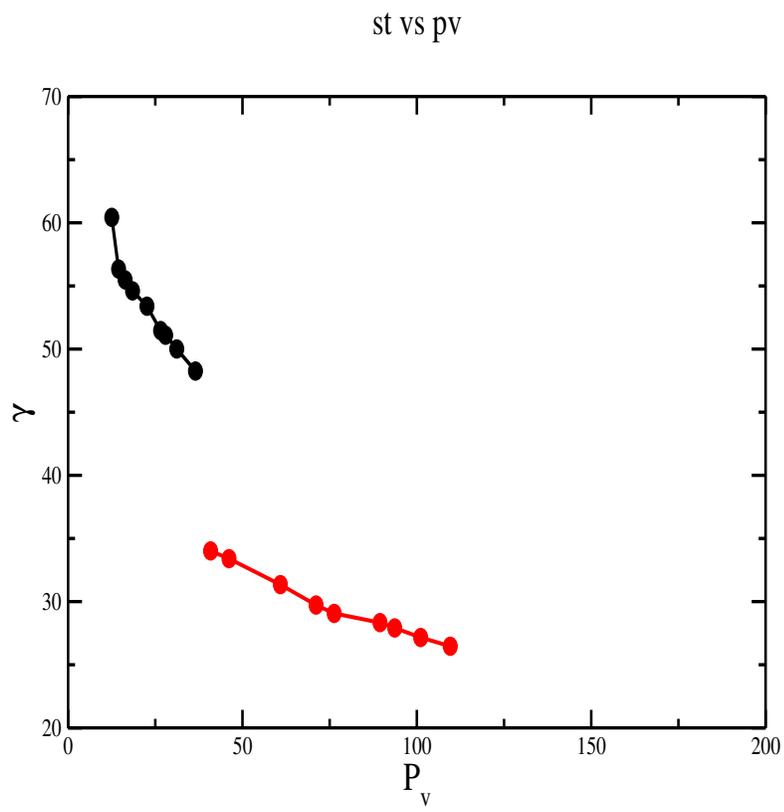


Figura 5.6:

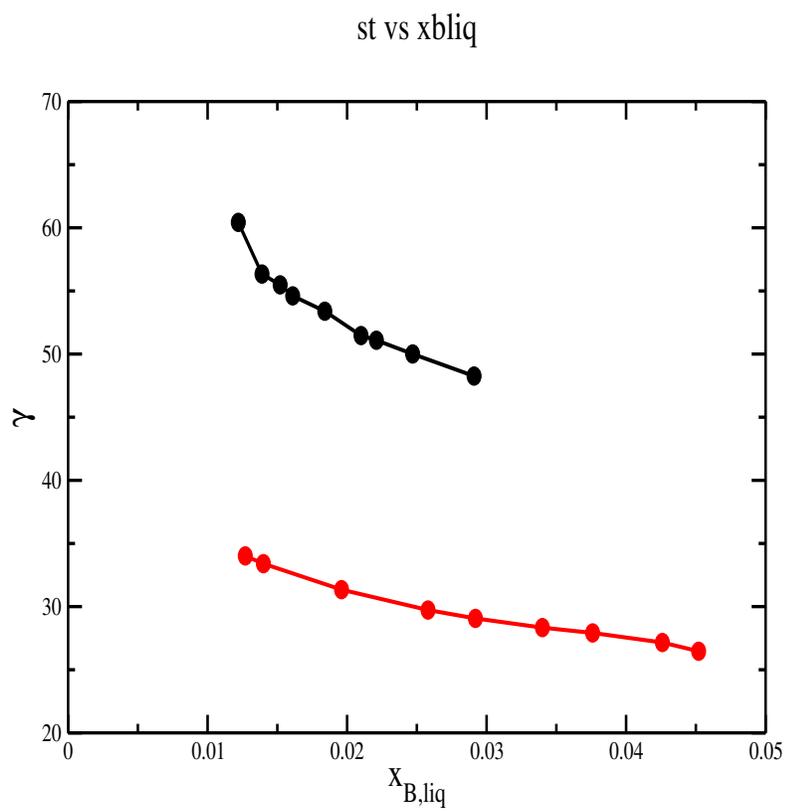


Figura 5.7:

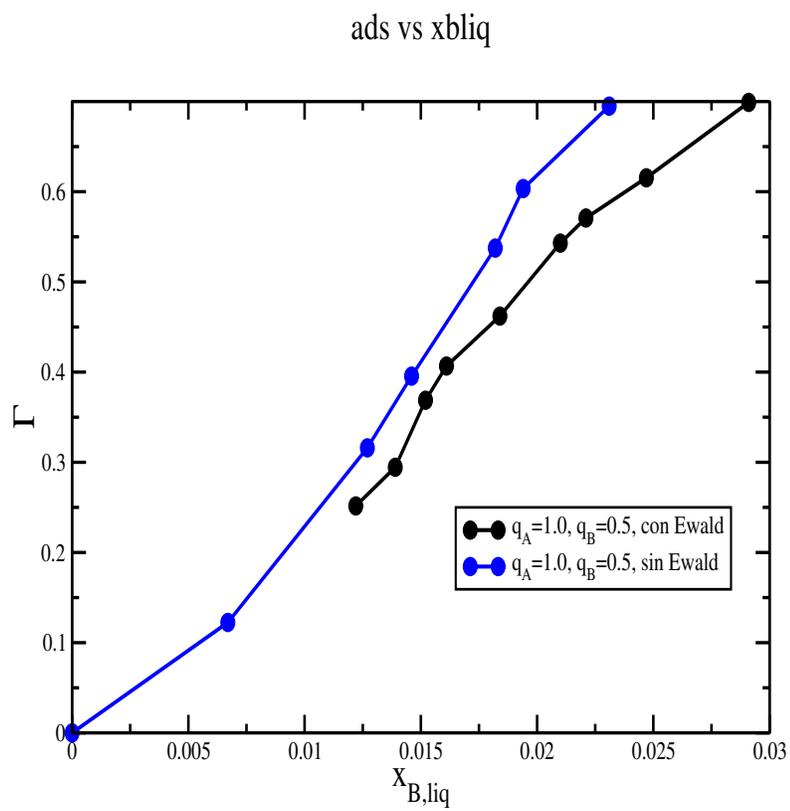


Figura 5.8:

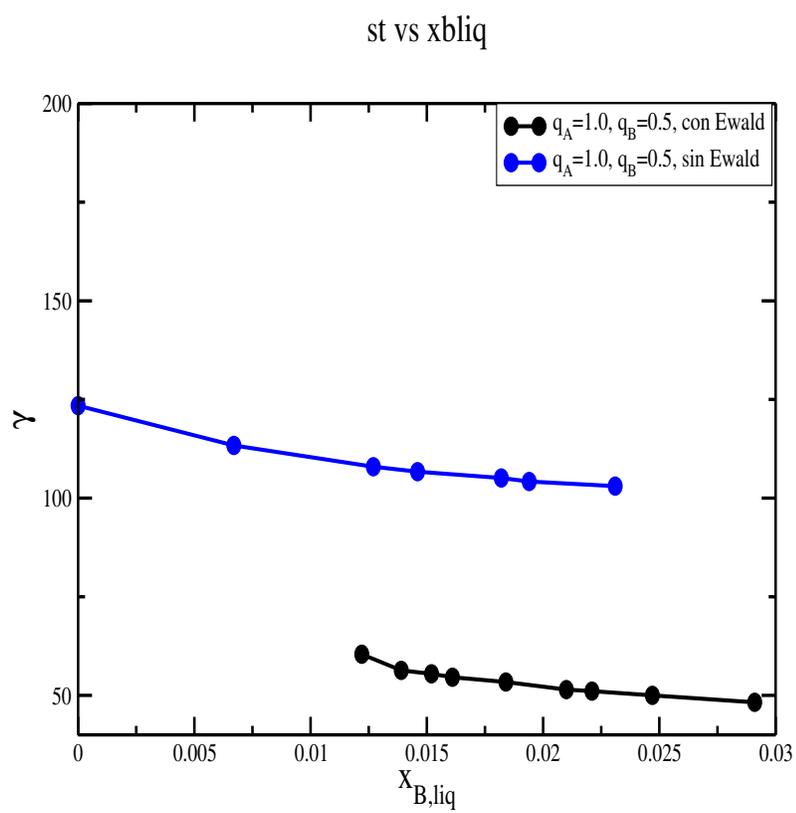


Figura 5.9:

Bibliografía

- [1] Alan L. Myers, Thermodynamics of Adsorption. Pertenece a la publicación Chemical Thermodynamics for Industry - Ed. T.M. Letcher, 2004.
- [2] Arthur W. Adamsom, Alice P. Gast, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley Sons, (1997).
- [3] DACEY, J.R.; "The Solid-Gas Interface". Ed. E.A. Fload, Arnold, Nueva York. Vol. 2, pag. 995 (1967).
- [4] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Física Estadística. Curso de Física Teórica, Vol. 5,3º Ed., Editorial Reverté, S. A., España, (1986).
- [5] "Molecular-Dynamics Simulations of Statistical Mechanical Systems". G. Cicotti and W.G. Hoover. North-Holland. Amsterdam, 1986.
- [6] Thermodynamics and statistical mechanics; Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker
- [7] D. A McQuarrie., Statistical Mechanics, University Science Books, (2000).
- [8] F. W. Sears and G. L. Sailenger, Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística, Editorial Reverté, España, (1978).
- [9] R.K. Patria, Statistical Mechanics, Butterworth Heinemann, University of Waterloo, Canada, 2001. label3I. G. Kaplan, Intermolecular interactions: Physical picture, computational methods and model potentials: John Wiley Sons, Lid. (2006)
- [10] J. M. Prausnitz, R. N Lichtenthaler, E. G. de Acevedo, Termodinámica de los equilibrios de fase; Prentice Hall (2000).
- [11] Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications; Daan Frenkel Berend Smit; Academic Press; 2002

- [12] Computer Simulations of Liquids; M. P. Allen D. J. Tildesley; Clarendon Press, Oxford; 1991.
- [13] D.M. Heyes, THE LIQUID STATE Applications of Molecular Simulations, John Wiley Sons, University of Surrey, UK, 1998.
- [14] D.C. Rapaport, The art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press, (1995).
- [15] P. Ewald, Ann. Phys., 64, 253 (1921)
- [16] Adsorption and Surface Tension Reduction at the Vapor–Liquid Interface; D. J. Lee, M. M. Telo da Gama, and K. E. Gubbins; J. Phys. Chem. Vol 89, No. 8, 1985
- [17] Surface Tension of Simple Mixtures: Comparison between Theory and Experiment; Almeida, B. S. and Telo da Gama M. M., 1989; J. Phys. Chem. 93; 4132
- [18] M. M. Telo Da Gamma and R. Evans, Theory of the vapour-liquid interface of a binary mixture of Lennard-Jones fluids, Mol. Phys., 41, 1091-1112, (1980).
- [19] Galicia-Pimentel, Osorio-González, D. and López-Lemus, J., Revista Mexicana de Física, 52 (5), 422.
- [20] D. J. Lee; M. M Telo Da Gama and K. E. Gubbins, The vapour-liquid interface for a Lennard-Jones model of argon-krypton mixtures, Mol. Phys., 53 1113-1130, (1984)
- [21] M. M. Telo Da Gama and R. Evans, The structure and surface tension of the liquid-vapour interface near the upper critical end point of a binary mixture of Lennard-Jones fluids: I. The two phase region, Mol. Phys., 48, 229-250, (1983).
- [22] M. M. Telo Da Gama and R. Evans, The structure and surface tension of the liquid-vapour interface near the upper critical end point of a binary mixture of Lennard-Jones fluids: II. The three phase region and the Cahn wetting transition, Mol. Phys., 48, 251-266, (1983).
- [23] J. López-Lemus and J. Alejandre, Simulation of phase equilibria and interfacial properties of binary mixtures on the liquid-vapour interface using lattice sums, Mol. Phys., 101, 743-751, 2003.
- [24] J. S. Rowlinson and B. Widom. Molecular theory of capillarity; Clarendon Press, Oxford (1982).