



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Área Académica de Matemáticas y Física

Termodinámica Estadística de Fluidos Esferocilíndricos con
Momentos Dipolares y Cuadрупolares

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

LICENCIADA EN FÍSICA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

P R E S E N T A :

Ariadna Selene Garcilazo Sánchez

DIRECTOR DE TESIS :

Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya
Dr. Francisco de Asís Gámez Márquez

Mineral de la Reforma Hgo.
Septiembre 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 5 de septiembre de 2022

Número de control: ICBI-D/1174/2022
Asunto: Autorización de impresión.

MTRO. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Física y Tecnología Avanzada **Ariadna Selene Garcilazo Sánchez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Termodinámica estadística de fluidos esferocilíndricos con momentos dipolares y cuadrupolares**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

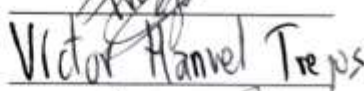
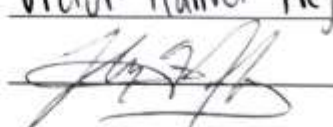
Presidente Dr. Fernando Donado Pérez

Secretario: Dr. Francisco de Asís Gámez Márquez

Vocal: Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya

Suplente: Dr. Selim Gómez Ávila



Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acayedo Santolova
Director del ICBI



OAAS/YCC



Ciudad del Conocimiento,
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo de investigación se realizó una descripción de las propiedades termodinámicas de fluidos esferocilíndricos con momentos dipolares y cuadrupolares. En la primera parte de este trabajo se realiza una descripción de los elementos básicos de la simulación molecular empleando el método de Monte Carlo. Se discuten los criterios de probabilidad bajo los cuales se aceptan los movimientos en la simulación, así como las expresiones para el cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos moleculares. En la segunda parte de este trabajo se presenta el método de Monte Carlo en los distintos ensambles estadísticos (ensamble canónico, isobárico-isotérmico y gran canónico) y en el ensamble de Gibbs. Empleando este método se reproducen los datos de simulación molecular reportados en la bibliografía para fluidos atómicos del tipo Lennard-Jones multipolares. Se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor, presión de vapor, densidad y energía interna, se analiza el efecto de los momentos polares en las propiedades críticas. Posteriormente, se estudiaron mediante esta misma técnica de simulación un modelo de fluido esferocilíndrico caracterizado por un potencial tipo Kihara más interacciones del tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Para estos fluidos moleculares se observa un aumento en la temperatura y presión crítica a medida que aumenta la contribución multipolar. Adicionalmente, se discuten los efectos de la forma molecular así como su dependencia multipolar. Más adelante, se realizaron cálculos de simulación de la coexistencia líquido-vapor (densidades de coexistencia y presión de saturación) y energía interna a diferentes valores de momentos multipolares y elongaciones moleculares correspondientes a valores típicos de fluidos reales tales como el dióxido de carbono, el acetonitrilo y el fluoroetileno, entre otros. En todos los casos se encontraron correspondencias satisfactorias entre los datos de simulación y los datos experimentales.

Abstract

In this research work, a description of the thermodynamic properties of spherocylindrical fluids with dipole and quadrupole moments was developed. At the start of this work, a description of the basic elements of molecular simulation using the Monte Carlo method is made. The probability criteria under which the movements are accepted in the simulation are discussed, as well as the expressions for the calculation of thermodynamic properties of molecular fluids. In the second part of this work, the Monte Carlo method is presented in the different statistical ensembles (canonical ensemble, isobaric-isothermal and grand canonical) and in the Gibbs ensemble. Using this method, the molecular simulation data reported in the bibliography for multipolar Lennard-Jones atomic fluids are reproduced. Liquid-vapor equilibrium, vapor pressure, density and internal energy calculations are made for multipolar Lennard-Jones fluids where the effect of polar moments on critical properties is analyzed. Subsequently, using this same simulation technique, a spherocylindrical fluid model characterized by a Kihara potential plus dipole-dipole, dipole-quadrupole and quadrupole-quadrupole interactions were studied. For these molecular fluids, an increase in critical temperature and pressure is observed as the multipolar contribution increases. Additionally, the effects of geometry as well as its multipolar dependency are discussed. Later, simulation calculations of liquid-vapor coexistence (coexistence densities and saturation pressure) and internal energy were performed at different values of multipole moments and molecular elongations corresponding to typical values of real fluids such as carbon dioxide, acetonitrile and fluoroethylene, among others. In all cases, satisfactory correspondences were found between the simulation data and the experimental data.

Agradecimientos

A lo largo de mi licenciatura, hubo grandes personas que me aportaron de manera positiva y me ayudaron a culminar uno de mis principales objetivos, por lo cual tomaré este espacio en mi tesis para agradecerles su apoyo. En primer lugar, quiero agradecerle a mis padres, por las horas de trabajo y todo el esfuerzo que realizaron durante cinco años, para darme la oportunidad de salir de mi lugar de origen y brindarme las herramientas necesarias para poder finalizar la licenciatura, así como su apoyo moral en cada uno de los semestres. Agradezco a mis hermanos por darme su compañía al volver a casa, a mi hermana por ser el más grande ejemplo de superación y a mi hermano por su perseverancia y forma de ver la vida. A mi abuelita por siempre procurar mi bienestar sin importar el lugar en el que me encontrara, y a mi sobrino por ser mi motivación. De igual forma le agradezco al resto de mi familia por siempre tener una palabra de aliento que me impulsara a continuar con mis estudios.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mis estudios en sus instalaciones. Quiero agradecer al grupo de sinodales por aportar comentarios que implicaron una mejora significativa en este trabajo. Mi más sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya, por el tiempo de trabajo invertido a esta tesis, así como la paciencia y la dedicación para elaborar un trabajo de calidad. De la misma manera a mi co-asesor, el Dr. Francisco de Asís Gámez Márquez, por compartir sus conocimientos y herramientas para el desarrollo y culminación de esta investigación, pero sobre todo, por dedicarle tiempo a la corrección este trabajo sin importar la diferencia de horarios. Es un privilegio haber realizado esta tesis con ambos investigadores. Extiendo mis agradecimientos a los profesores del Área Académica de Matemáticas y Física, y en especial a los académicos de la licenciatura en Física y Tecnología Avanzada por transmitirme sus conocimientos y procurar darme una formación de calidad y competitividad.

Finalmente quisiera agradecer a las personas que me brindaron su amistad desde el primer momento en el que compartimos aula. A Pablo por siempre procurar mi bienestar, a Felipe por todo el tiempo que compartimos estudiando antes de cada examen y equilibrando con

momentos de distracción. Amanda y Valeria, gracias por todas sus palabras, consejos y experiencias vividas. Atesoro cada uno de los momentos que compartieron conmigo, las enseñanzas que me dejaron y la manera en la que me brindaron su amistad. Gracias a todos por hacer más ameno cada uno de los días en la carrera y por ser esa parte invaluable que la universidad me dio, y que espero conservar en adelante.

Por último, pero no menos importante, a la persona que me ha impulsado a ser una mejor versión de mi misma cada día y me inspira en todos los aspectos, muchas gracias Miguel Ángel, por siempre motivarme con amor y acompañarme a cumplir mis objetivos.

Índice General

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tablas	xxi
1 Introducción	1
2 Elementos comunes de la simulación computacional	5
2.1 Simulación Monte Carlo	5
2.1.1 Elementos comunes de las simulaciones	5
2.1.2 Potenciales de interacción	6
2.1.3 Sistemas atómicos	7
2.1.4 Sistemas moleculares	9
2.1.5 Configuración inicial de posiciones	12
2.1.6 Condiciones periódicas de frontera	16
2.1.7 Truncamiento del potencial.....	17
2.1.8 Lista de Verlet.....	19
2.1.9 Cálculo de propiedades para sistemas atómicos	19
2.1.10 Cálculo de propiedades para sistemas moleculares	24
2.2 Conclusiones.....	25
3 Teoría de los ensambles	27
3.1 Método Monte Carlo.....	27
3.2 Muestreo de importancia	29
3.3 Método de Metrópolis.....	30
3.4 Algoritmo de Monte Carlo	33
3.5 Simulación Monte Carlo en varios ensambles	35
3.5.1 Ensamble canónico.....	36
3.5.2 Ensamble isobárico-isotérmico.....	39
3.5.3 Ensamble gran canónico	40

3.6	Ensamble de Gibbs.....	42
3.6.1	Resultados de prueba para un fluido Lennard-Jones	45
3.7	Propiedades críticas	47
3.7.1	Diámetros rectilíneos.....	47
3.7.2	Expansión de Wegner	48
3.8	Conclusiones.....	49
4	Fluidos Lennard-Jones dipolar y cuadrupolar	51
4.1	Modelo	51
4.2	Método de simulación	53
4.3	Resultados	54
4.4	Fluidos reales	58
4.5	Conclusiones.....	59
5	Fluidos Kihara lineal dipolar y cuadrupolar	61
5.1	Modelo	62
5.2	Método de simulación	63
5.3	Resultados	64
5.4	Fluidos reales	78
5.5	Conclusiones.....	84
6	Perspectivas	85
6.1	Panorama.....	85
Apéndice A	Propiedades críticas de fluidos multipolares	87
Referencias		89

Lista de Figuras

2.1	Potenciales de interacción. Panel a: Potencial de Lennard-Jones. Panel b: Potencial de pozo cuadrado.	9
2.2	Modelo átomo-átomo para una molécula diatómica.	10
2.3	Modelo molecular para moléculas lineales.	11
2.4	Representación esquemática de la configuración inicial de posiciones determinada de forma aleatoria para partículas esféricas.	14
2.5	Configuración inicial de posiciones de forma celda cúbica centrada en el cuerpo, asignada de manera ordenada para moléculas esféricas.	14
2.6	Configuración inicial para partículas esferocilíndricas.	15
2.7	Representación esquemática en dos dimensiones de las condiciones periódicas de frontera para un sistema con partículas esferocilíndricas.	17
2.8	Condición de imagen mínima en un sistema de dos dimensiones. La caja central contiene cinco moléculas, la región punteada delimita el corte de potencial alrededor de la molécula 1 de misma longitud que la caja de simulación.	18
2.9	Lista de Verlet: La partícula i interactúa con las partículas dentro del radio de corte r_c , la lista de Verlet contiene todas las partículas dentro de la esfera con radio $r_v > r_c$	19
2.10	Función de distribución radial para un fluido con moléculas que obedecen un potencial del tipo Lennard-Jones.	21
3.1	Ensamble canónico. Se observa el movimiento de Monte Carlo donde se desplaza una partícula.	36
3.2	Gas ideal (m partículas, volumen $V_0 - V$) puede intercambiar volumen con un sistema de N partículas (volumen V).	38
3.3	Representación esquemática del ensamble de Gibbs. Panel (a): Desplazamiento y rotación de partículas. Panel (b): Cambio de volumen. Panel (c): Intercambio de partículas.	43

- 3.4 Panel (a): Equilibrio líquido-vapor para un fluido Lennard-Jones. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los círculos sólidos muestran los datos de la Ref. [10] en comparación con los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para $N = 1000$ (triángulos) y $N = 512$ (diamantes). Panel)b): Se identifican de igual forma que el panel a pero para la presión de vapor en la representación de Clausius-Clapeyron. Panel c: mismos datos del panel a para la energía interna.....47
- 4.1 Potencial de Lennard-Jones más la contribución dipolo-dipolo, cuadrupolo-cuadrupolo y dipolo-cuadrupolo. 53
- 4.2 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Lennard-Jones. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolados con $N=512$, en comparación con los datos de la Ref. [14] y [15] (círculos vacíos). Datos para un dipolo reducido $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul) y $\mu^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación, en comparación con los resultados de la Ref. [14]. Panel (c): Los datos se encuentran en unidades reducidas y un cuadrupolo reducido $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.5$ (azul) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo) comparados con los datos de la Ref. [15]. Panel (d): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación para cuadrupolos dados en el panel c.55

- 4.3 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Lennard-Jones. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolato con $N=512$. Datos para moléculas con un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación (cuadros rellenos) para $\mu^{*2} = 0.25$. Panel (c): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial LJ. Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación (cuadros rellenos) para $Q^{*2} = 0.25$57
- 4.4 Coexistencia líquido-vapor para los fluidos clorometano (CH_3Cl , círculos rojos) y metilamina (CH_3NH_2 , cuadros negros). Los símbolos vacíos representan datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos de simulación obtenidos por GEMC para $L^* = 0$ con un momento dipolar $\mu^{*2} = 2.0$, la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor. Panel (b): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión.58
- 5.1 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolato con $N = 512$, en comparación con los datos de la Ref. [4] (círculos vacíos). Los resultados están dados en unidades reducidas $L^* = 0.0$ (rojo), $L^* = 0.3$ (verde), $L^* = 0.6$ (azul) y $L^* = 0.8$ (negro). Panel (b): Presiones de vapor dadas por la simulación Monte Carlo en comparación con los resultados de la Ref. [4].64

- 5.2 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$, en comparación con los datos de la Ref. [18] (círculos vacíos). Los resultados están dados en unidades reducidas $L^* = 0.3$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.5$ (azul) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación del panel (a) en comparación con los resultados de la Ref. [18]. Panel (c): Moléculas con elongación $L^* = 0.8$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 2.3$ (azul) y $\mu^{*2} = 4.6$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación del panel (c) en comparación con los resultados de la Ref. [18].66
- 5.3 Panel (a): Incremento de temperatura crítica reducida como función del dipolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (rojo), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (azul). Los símbolos vacíos representan los datos de la Ref. [18]. Los símbolos rellenos muestran nuestros datos del ensamble de Gibbs con simulación MC. Panel (b): Incremento de temperatura crítica reducida como función de la densidad de dipolo reducido (m^2). Panel (c): Fracción de empaquetamiento crítica (η_c) como función del dipolo reducido, los símbolos se encuentran en el panel a. Panel (d): Fracción de empaquetamiento crítica como función de la densidad de dipolo reducido. Panel (e): Incremento de la presión crítica reducida como función del dipolo reducido. Panel (f): Incremento de la presión crítica reducida como función del dipolo reducido. 68
- 5.4 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$, en comparación con los datos de la Ref. [19] (círculos vacíos). Los resultados están dados en unidades reducidas $L^* = 0.3$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 0.75$ (azul) y $Q^{*2} = 1.50$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación del panel (a) en comparación con los resultados de la Ref. [19]. Panel (c): Representación del panel a con $L^* = 0.8$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.5$ (azul) y $Q^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor para los datos de simulación del panel (c).70

- 5.5 Panel (a): Incremento de temperatura crítica reducida como función del cuadrupolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (rojo), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (azul). Los símbolos vacíos representan los datos de la Ref. [19]. Los símbolos rellenos muestran nuestros datos del ensamble de Gibbs con simulación MC. Panel (b): Incremento de temperatura crítica reducida como función de la densidad de cuadrupolo reducido (Q^2). Panel (c): Fracción de empaquetamiento crítica (η_c) como función del cuadrupolo reducido. Panel (d): Fracción de empaquetamiento crítica como función de la densidad de cuadrupolo reducido. Panel (e): Incremento de la presión crítica reducida como función del cuadrupolo reducido. Panel (f): Incremento de la presión crítica reducida como función de la densidad de cuadrupolo reducido. 72
- 5.6 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolato con $N = 512$. Los resultados están dados en unidades reducidas y un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor de la simulación del panel (a). Panel (c): Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido fijo $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor de la simulación del panel (c). 73
- 5.7 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolato con $N = 512$. Los resultados están dados en unidades reducidas y un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor de la simulación del panel (a). Panel (c): Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido fijo $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor de la simulación del panel (c). 74

- 5.8 Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$. Los resultados están dados en unidades reducidas y un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuádrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor de la simulación del panel (a). Panel (c): Los datos están dados en unidades reducidas con un cuádrupolo reducido fijo $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor de la simulación del panel (c)..... 75
- 5.9 Panel (a): Incremento de temperatura crítica reducida como función del dipolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (azul), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (rojo) con un cuádrupolo reducido $Q^{*2} = 0.25$. Panel (b): Incremento de temperatura crítica reducida como función del cuádrupolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (azul), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (rojo) con un dipolo reducido $\mu^{*2} = 0.25$. Panel (c): Misma simbología que el panel a, incremento de la densidad crítica reducida en función del dipolo reducido y cuádrupolo constante. Panel (d): Misma simbología que el panel b, incremento de la densidad crítica reducida en función del cuádrupolo reducido y dipolo constante. Panel e: Misma simbología que el panel a, incremento de la presión de vapor crítica reducida en función del dipolo reducido y cuádrupolo constante. Panel f: Misma simbología que el panel b, incremento de la presión de vapor crítica reducida en función del cuádrupolo reducido y dipolo constante..... 77
- 5.10 Propiedades de coexistencia para Cl_2 -cloro (cuadros negros), CH_3CH_3 -etano (círculos rojos), O_2 -oxígeno (triángulos azules) y N_2 -nitrógeno (diamantes verdes). Los símbolos vacíos son datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos obtenidos por GEMC para $L^* = 0.3$ (nitrógeno y etano) y $L^* = 0.6$ (cloro y oxígeno), la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Panel (a): Diagrama de coexistencia líquido-vapor. Panel (b): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión. 79

- 5.11 Propiedades de coexistencia para fluidos lineales dipolares (panel a y b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ -etilamina (cuadros negros), CHF_2CH_3 -1,1-difluoroetano o R152a (círculos rojos), $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ -1,1,1 trifluoroetano (triángulos azules) y fluidos lineales cuadrupolares (panel c y d) $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ -politetrafluoroetileno (cuadros verdes), CF_3CF_3 -hexafluoroetano (círculos magenta), CO_2 -dióxido de carbono (triángulos naranja). Los símbolos vacíos son datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos obtenidos por GEMC para $L^* = 0.6$ y momento dipolar $\mu^{*2} = 4.0$ (panel a y b) y $L^* = 0.8$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 3.0$ (panel c y d), la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Panel (a) y (c): Diagrama de coexistencia líquido-vapor. Panel (b) y (d): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión. 80
- 5.12 Propiedades de coexistencia para CH_3CN -acetonitrilo (cuadros negros), $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ 1-fluoroetileno (círculos rojos) y $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 1,1-difluoroetileno (triángulos azules). Los símbolos vacíos son datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos obtenidos por GEMC para $L^* = 0.6$ (fluoroetileno y difluoroetileno) con momento dipolar $\mu^{*2} = 2.0$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.25$ y para $L^* = 0.8$ (acetonitrilo) con momento dipolar $\mu^{*2} = 3.0$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.25$, la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Panel (a): Diagrama de coexistencia líquido-vapor. Panel (b): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión.82

Lista de Tablas

3.1	Resultados de las propiedades de coexistencia líquido-vapor para un fluido LJ empleando ensamble de Gibbs con $N = 512$	46
5.1	Parámetros del modelo y propiedades termodinámicas estimadas para fluidos dipolares y cuadrupolares lineales	83
A.1	Propiedades críticas de diferentes fluidos lineales multipolares.	88

Capítulo 1

Introducción

Desde finales del siglo XX el estudio del cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos moleculares ha tomado gran relevancia en la física estadística y la teoría de líquidos. La correcta descripción del comportamiento termodinámico de fases de fluidos puros y mezclas se han convertido en uno de los mayores desafíos de la industria química a nivel mundial. Para tal fin, se han propuesto diversas ecuaciones de estado que han permitido una adecuada descripción de las propiedades de equilibrio de fluidos moleculares. Por otro lado, las técnicas de simulación computacional se han convertido en una herramienta incluso más eficiente que las ecuaciones de estado para realizar cálculos de propiedades dinámicas, estadísticas, termodinámicas y estructurales de los fluidos. Las técnicas de simulación molecular como la Dinámica Molecular y el método de Monte Carlo (MC) han sido exitosas en este tipo de tareas. Estas dos técnicas permiten estudiar, por ejemplo, fluidos moleculares multipolares. Estos modelos de potencial intermolecular corresponden a un sin número de fluidos complejos empleados en la industria química, cosmética y de extracción de fluidos supercríticos, como el dióxido de carbono. En esa dirección, en este trabajo de investigación se realizan simulaciones Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para el cálculo y predicción de propiedades termodinámicas de fluidos moleculares. Se presentan diagramas de coexistencia líquido-vapor para fluidos moleculares que interactúan mediante un potencial intermolecular del tipo Lennard-Jones o del tipo Kihara, con interacciones multipolares del tipo dipolo-dipolo, cuadrupolo-cuadrupolo o dipolo-cuadrupolo. Particularmente, se estudiaron los efectos de incluir las estructuras moleculares y el efecto de la contribución multipolar en las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de fluidos moleculares. El trabajo se enfoca en el estudio de fluidos esferocilíndricos a diferentes elongaciones y diversos valores de momentos multipolares correspondientes a valores típicos de moléculas reales de uso industrial.

La tesis se encuentra dividida de la siguiente manera:

- **Capítulo 2:** *Elementos comunes de la simulación computacional*

En este capítulo se realiza una descripción general de los elementos básicos y la metodología para realizar una simulación molecular empleando la técnica de Monte Carlo (MC). Esta técnica arroja resultados precisos para el estudio de partículas esféricas y no esféricas que interactúan mediante potenciales intermoleculares a pares. Se realiza una descripción de los elementos básicos de la simulación molecular empleando MC, tales como: potenciales de interacción, condición de imagen mínima y condiciones periódicas de frontera. Finalmente se establece el marco teórico y conceptual para el cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos moleculares.

- **Capítulo 3:** *Teoría de los ensambles*

En este capítulo se realiza la descripción de la simulación molecular empleando el método de Monte Carlo para diferentes ensambles como el ensamble canónico, ensamble isobárico-isotérmico, ensamble gran canónico y el ensamble de Gibbs. Finalmente, se emplean los elementos básicos de la simulación computacional para construir un programa propio de simulación del ensamble de Gibbs con el método de Monte Carlo. A partir de éste, se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor de donde se obtienen datos como la densidad, presión de vapor y la energía interna para un fluido caracterizado por un potencial del tipo Lennard-Jones (LJ).

- **Capítulo 4:** *Fluidos Lennard-Jones dipolar y cuadrupolar*

En este capítulo se realizan cálculos de la coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos del tipo Lennard-Jones multipolares empleando simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Se muestran curvas de equilibrio líquido-vapor y de presión de vapor. Se analizó el efecto del momento dipolar y cuadrupolar en las propiedades críticas. El aumento del momento dipolar y cuadrupolar provoca un incremento en la temperatura, presión y densidad crítica. Adicionalmente, se obtuvo el equilibrio líquido-vapor de fluidos con ambos momentos, dipolar y cuadrupolar. Finalmente, los datos de simulación fueron empleados para predecir el comportamiento de fases de fluidos reales como la metilamina y el clorometano. En ambos casos la concordancia entre la simulación y los datos experimentales fue satisfactoria.

- **Capítulo 5:** *Fluidos Kihara lineal dipolar y cuadrupolar*

En este capítulo se realizan los cálculos de la coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos lineales del tipo Kihara empleando simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Se muestran curvas de equilibrio líquido-vapor y de presión de vapor para

fluidos lineales con diferente elongación e interacciones del tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Se analizó el efecto de la forma molecular y del momento dipolar y cuadrupolar en las propiedades críticas. Adicionalmente, se emplearon los datos de simulación para predecir el comportamiento de fases de fluidos reales como el etano, la etilamina, trifluoroetano, el dióxido de carbono, entre otros. En todos los casos la concordancia entre la simulación y los datos experimentales fue satisfactoria.

- **Capítulo 6:** *Perspectivas*

En este capítulo se establecen las conclusiones y perspectivas propuestas en los capítulos previos y se discute de forma general las posibles extensiones al trabajo propuesto en esta tesis. Dentro de las extensiones más importantes que se discuten son: análisis de mezclas de fluidos con momentos multipolares, la simulación de moléculas con formas distintas (por ejemplo, esferocilindros oblatos) y valores de momentos multipolares diferentes a los presentados en este trabajo, entre otros.

Capítulo 2

Elementos comunes de la simulación computacional

En este capítulo se realiza una descripción general de los elementos básicos y la metodología para realizar una simulación molecular empleando la técnica de Monte Carlo (MC). Esta técnica arroja resultados precisos para el estudio de partículas esféricas y no esféricas que interactúan mediante potenciales intermoleculares a pares. Se realiza una descripción somera de los elementos básicos de la simulación molecular empleando MC, tales como: potenciales de interacción, condición de imagen mínima y condiciones periódicas de frontera. Finalmente se establece el marco teórico y conceptual para el cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos moleculares.

2.1 Simulación Monte Carlo

2.1.1 Elementos comunes de las simulaciones

El estudio de la fase líquida ha sido de gran interés a lo largo de la historia, tanto de manera teórica como experimental. Antes de que la simulación computacional apareciera solo había pocas formas de predecir las propiedades termodinámicas de una sustancia. Era posible hacer aproximaciones en los cálculos utilizando una teoría probada previamente, sin

embargo, los datos podían no ser del todo precisos [1]. El papel que ha jugado la simulación molecular dentro de este estudio ha aportado grandes avances debido al manejo de los modelos construidos de manera computacional en donde se logró trabajar con un número finito de moléculas, del orden de 10^5 , en lugar de un número de moléculas del orden del número de Avogadro (10^{23}). Existen diversos métodos para el análisis de los fluidos como lo es la dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés) y la simulación Monte Carlo (MC). La primera simulación de MD fue un modelo para un fluido real, el argón, el cual fue reportado en 1964 por A. Rahman [2]. Posterior a este evento se incrementó el uso de las computadoras dentro de los laboratorios, creando así los primeros algoritmos para MC y MD desde 1950. [1]. Estas técnicas han otorgado resultados precisos para resolver problemas de mecánica estadística que posiblemente son intratables de otra forma. Actualmente los resultados de las simulaciones pueden ser comparados con los datos obtenidos por la parte experimental, lo cual da una manera de probar los modelos utilizados en la simulación. La simulación computacional nos otorga detalles de un sistema microscópico que pueden ser comparados con las propiedades de un sistema macroscópico [3]. Debido a la importancia que tiene la simulación molecular, en este capítulo se muestran los elementos principales para crear un algoritmo de simulación empleando la técnica de Monte Carlo para moléculas esféricas y no esféricas, así como el cálculo de sus propiedades.

2.1.2 Potenciales de interacción

Asumiendo que la aproximación clásica para partículas es adecuada y tomando en cuenta sus posiciones y momentos, podemos escribir el Hamiltoniano H de un sistema de N partículas como la suma de la energía cinética K y la energía potencial U del sistema, las cuales están en función de las coordenadas generalizadas $\mathbf{r}_i$ y los momentos conjugados $\mathbf{p}_i$ de cada molécula i , sea,

$$\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N),$$

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N),$$

por lo tanto ,

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + U_N(\mathbf{r}^N). \quad (2.1)$$

La energía cinética K toma la forma,

$$K = \sum_{i=1}^N p_{i\alpha}^2 / 2m_i, \quad (2.2)$$

donde m_i es la masa molecular y el subíndice α corre sobre los componentes del momento de la molécula i . Para la energía potencial haremos uso de la simulación computacional, generalmente esta se divide en términos que impliquen pares, tercias, etc. de moléculas. Más adelante se tratarán a detalle las consideraciones para el potencial [3].

2.1.3 Sistemas atómicos

La energía de interacción de un sistema con un número N de partículas puede ser dividida en términos que dependen de las coordenadas de los átomos individuales o agrupados en pares, tripletes, etc. Por lo tanto, para el potencial de interacción, $u(r)$, se tiene que,

$$u(r) = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (2.3)$$

donde en la suma, la notación de los subíndices indican que no se realizará un doble conteo entre los pares o tercias de átomos (es decir, como $i j$ y ji). El primer término de la Ec. (2.3) representa el efecto de un campo externo en el sistema, por ejemplo, las paredes contenedoras del sistema, los siguientes términos están determinados por la interacción entre partículas. El término $u_2(r_i, r_j)$ representa el potencial a pares, el cual depende únicamente de la distancia que separa ambas moléculas $r_{ij} = |r_i - r_j|$ y puede ser escrito de la forma $u_2(r_{ij})$. El término $u_3(r_i, r_j, r_k)$ representa la interacción entre tripletes de moléculas la cual para densidades de líquidos es significativa. Sin embargo, este término suele no ser incluido en el cálculo de la energía de interacción debido a que el cálculo de sumas sobre tripletes de moléculas demanda mucho tiempo de cómputo. Afortunadamente la aproximación a pares proporciona una muy buena descripción de las propiedades de líquido debido a que el promedio de los efectos de tres cuerpos puede ser incluido definiendo un potencial intermolecular a pares tal que,

$$u(r) \approx \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}), \quad (2.4)$$

donde $u_2^{eff}(r_{ij})$ es el potencial efectivo a pares. Usualmente en las simulaciones computacionales se consideran potenciales efectivos a pares que toman en cuenta los efectos de muchos cuerpos. Por simplicidad se usará la notación $u(r)$ para el potencial intermolecular a pares [3]. Una consecuencia de esta aproximación es que el potencial efectivo a pares debe reproducir datos experimentales que pueden depender de la temperatura, densidad, entre otros, y en la mayoría de los casos $u_2^{eff}(r_{ij})$ no lo hace. A continuación se mostrarán algunos de los potenciales efectivos más utilizados en la simulación computacional. Estos potenciales presentan comportamientos similares al comportamiento de la interacción entre moléculas

de argón [1].

Uno de los potenciales simples más utilizados es el potencial de Lennard-Jones (LJ), dado como

$$u(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{\sigma}{r}^6, \quad (2.5)$$

donde r es la distancia entre dos partículas, ϵ es la profundidad del potencial y σ el diámetro de la partícula. El potencial de Lennard-Jones representado en el panel (a) de la Fig. 2.1, provee una descripción razonable de las propiedades termodinámicas del argón empleando simulación molecular siempre que los parámetros moleculares ϵ y σ se elijan apropiadamente. Este potencial tiene un componente atractivo de largo alcance de la forma $-1/r^6$, un pozo de potencial negativo, ϵ , y una contribución repulsiva a distancias cercanas al diámetro de la partícula, es decir $r \sim \sigma$. La profundidad del pozo es generalmente reportada en la literatura en unidades de temperatura como ϵ/k_B , siendo k_B la constante de Boltzmann. Porejemplo, los valores de $\epsilon/k_B \approx 120$ K y $\sigma = 0.34$ nm provee una concordancia razonable entre la simulación empleando el potencial de Lennard-Jones y los datos experimentales de propiedades termodinámicas de argón líquido. Con el propósito de investigar propiedades termodinámicas de líquidos y comparar con la teoría, potenciales muy simples e idealizados se han utilizado.

El potencial de pozo cuadrado (square-well, por sus siglas en inglés) se debe presentar como un solo potencial escrito de la forma,

$$u(r) = u_{hs}(r) + u_{att}(r), \quad (2.6)$$

donde u_{hs} y $u_{att}(r)$ son las contribuciones de esfera rígida y atractivas al potencial intermolecular, respectivamente. El potencial de esfera dura (hard sphere por sus siglas en inglés) representa un potencial repulsivo dado de la siguiente forma,

$$u_{hs}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases}, \quad (2.7)$$

donde r es la distancia que separa a ambas partículas y σ es el diámetro de la esfera. El potencial atractivo para un par de partículas separadas por una distancia r está dado por,

$$u_{att}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.8)$$

donde σ es el diámetro de esfera dura de la partícula, λ y ϵ es el alcance y profundidad del potencial respectivamente [1].

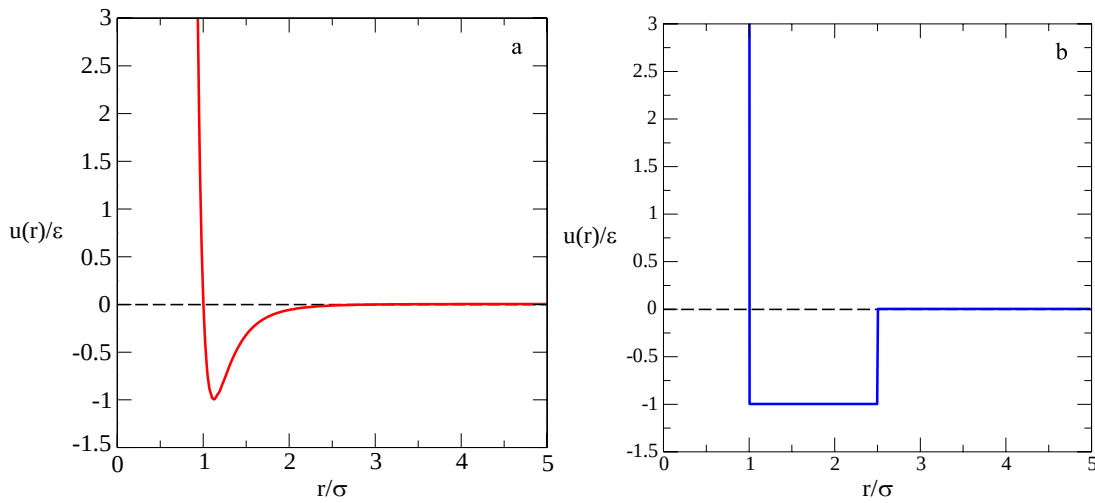


Fig. 2.1: Potenciales de interacción. Panel a: Potencial de Lennard-Jones. Panel b: Potencial de pozo cuadrado.

El potencial intermolecular de Lennard-Jones depende únicamente de los parámetros ϵ y σ , lo que permite elegir las unidades adecuadas de manera que estos parámetros tomen el valor de la unidad. De igual forma, el potencial de pozo cuadrado depende de los parámetros ϵ , σ y λ . Este reacomodo algebraico permite ventajas técnicas apreciables en las simulaciones. El resultado es una descripción simple del modelo y la aparición de unidades reducidas para el cálculo de propiedades termodinámicas del sistema.

2.1.4 Sistemas moleculares

En el caso de sistemas moleculares, tratar los aspectos relacionados con el enlace químico de una forma adecuada empleando la mecánica cuántica ha sido una tarea compleja. Por otro lado, la aproximación clásica podría ser una buena aproximación pero presenta errores considerables en las contribuciones a la energía de los enlaces intermoleculares. Por simplicidad, en este trabajo se tratará a las moléculas como unidades rígidas. Para el caso de una molécula diatómica, las vibraciones de enlace son de alta frecuencia y baja amplitud, por lo

tanto, una molécula con superficie de energía potencial interatómica fuertemente unida puede ser remplazada por un modelo similar al de una pesa unida por un enlace interatómico rígido. Este tipo de aproximación se conoce como aproximación "átomo-átomo" simplificada para moléculas diatómicas.

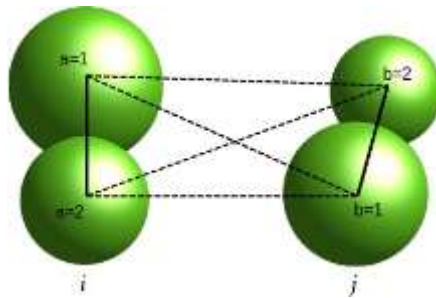


Fig. 2.2: Modelo átomo-átomo para una molécula diatómica.

La interacción entre el núcleo y la nube electrónica de un par de moléculas i y j es claramente una función complicada de las posiciones relativas r_i y r_j y de las orientaciones ω_i y ω_j . Una forma de modelar este tipo de moléculas es concentrar las posiciones y tamaño de las constituyentes en segmentos monoméricos. En la Fig. 2.2 se muestra la aproximación simplificada de la interacción átomo-átomo o sitio-sitio para moléculas diatómicas. La interacción total es la suma de las contribuciones a pares de distintos sitios a en una molécula i , en una posición r_{ia} y el sitio b en una molécula j con posición r_{jb} , tal que,

$$u(r_{ij}, \omega_i, \omega_j) = \sum_a \sum_b u_{ab}(r_{ab}), \quad (2.9)$$

donde a, b toman los valores de 1 y 2, r_{ij} es la distancia relativa a las moléculas a y b y ω_i, ω_j sus orientaciones respecto a un sistema de referencia arbitrario, u_{ab} es el potencial intermolecular que actúa entre los sitios a y b , y r_{ab} indica la distancia de separación entre dos sitios $r_{ab} = |r_{ia} - r_{jb}|$. Los sitios de interacción se encuentran aproximadamente centrados en los núcleos reales de la molécula para representar los efectos de la forma molecular. Una extensión muy simple del modelo de esfera rígida es considerar una molécula diatómica compuesta de dos esferas rígidas unidas. Aproximaciones más elaboradas emplean dos átomos del tipo Lennard-Jones separados por una longitud de enlace fijo. Por otro lado, la descripción de la distribución de carga molecular se puede mejorar incorporando momentos multipolares puntuales en el centro de la carga. Los multipolos pueden tomar valores conocidos o ser elegidos para producir una mejor estructura y propiedades termodinámicas. Es conveniente usar un conjunto de "cargas parciales" ficticias distribuidas alrededor de la molécula o "multipolos ficticios" para producir momentos multipolares conocidos [3].

Por otra parte, la interacción de moléculas no esféricas ha sido descrita por otro modelo de potencial, el modelo Kihara el cual surgió a partir de la necesidad de conocer los efectos de la forma molecular en el equilibrio líquido-vapor. Posteriormente se incluyeron los efectos de las contribuciones multipolares. Las técnicas de simulación Monte Carlo y Dinámica Molecular permiten el estudio de potenciales intermoleculares del tipo Kihara lineal y no lineal, en donde se describe la interacción entre dos moléculas no esféricas. A lo largo de los años los datos proporcionados por la teoría de perturbaciones han sido comparados con éxito con los datos obtenidos por las técnicas de simulación.

El potencial de Kihara que involucra moléculas lineales con dos ángulos de orientación se puede escribir como

$$u^K(r, \omega_1, \omega_2) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{\rho(r, \omega_1, \omega_2)}^{12} - \frac{\sigma}{\rho(r, \omega_1, \omega_2)}^6 \right), \quad (2.10)$$

donde $\rho(r, \omega_1, \omega_2)$ es la distancia más corta entre las moléculas y $\omega_i \equiv \{\theta_i, \phi_i\}$ representa los ángulos polares de la molécula i con respecto a un marco de referencia que tiene su eje polar alineado a lo largo del vector de separación del centro de masa r , ε es la profundidad del potencial y σ es el diámetro de la partícula [4].

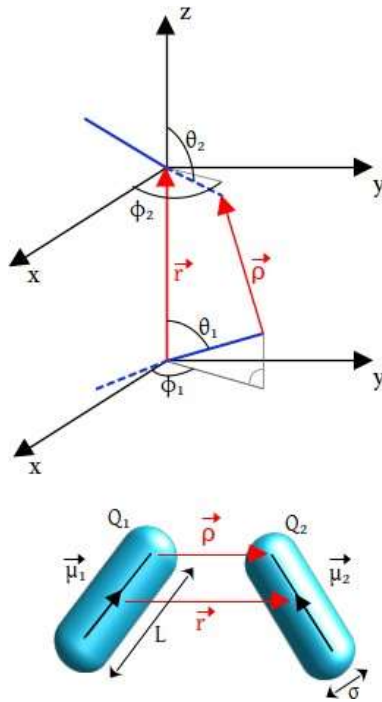


Fig. 2.3: Modelo molecular para moléculas lineales.

En la Fig. 2.3 se muestra la distancia mínima ρ entre dos varillas lineales de longitud L con distintos ángulos polares, así como la distancia r entre los centros de masa de ambas moléculas lineales.

2.1.5 Configuración inicial de posiciones

Uno de los elementos más comunes de la simulación molecular es la ubicación inicial de las partículas en una caja de simulación. Las moléculas de los sistemas pueden tener distintas formas, pueden ser esféricas o no esféricas y sus posiciones se pueden asignar de forma regular o aleatoria. Para ubicar las partículas en una caja de simulación se debe definir la densidad de partículas del sistema, dada como $\rho = N/V$ donde N es el número de partículas y V el volumen del sistema. Por otra parte, haciendo uso de la densidad, se define a la fracción de empaquetamiento como el volumen de la caja de simulación que ocupan las moléculas y está dada por $\eta = \pi \rho \sigma^3$, donde σ es el diámetro de la molécula. La asignación de la posición de las partículas dependerá de su densidad. Si esta es baja, las posiciones iniciales pueden ser aleatorias ya que las propiedades termodinámicas no se ven afectadas, en cambio, si la densidad es alta, las posiciones deben asignarse de manera regular para evitar que las partículas se traslapen y al mismo tiempo tener una fracción de empaquetamiento alta [5]. Para ubicar las partículas en una caja de simulación ortogonal y equilátera de manera aleatoria, se sigue lo siguiente:

1. Se debe conocer el número de partículas N , dentro de una caja de simulación con volumen V , la cual tiene cierta densidad, ρ y cierta fracción de empaquetamiento, η . Para determinar el tamaño del largo de la caja de simulación, L , se utilizan las siguientes expresiones:

- Si se conoce la fracción de empaquetamiento, se determina la densidad, como

$$\rho = \frac{2d\eta}{\pi} \quad (2.11)$$

- Se calcula el largo L , de la forma

$$L = \left(\frac{N}{\rho} \right)^{\frac{1}{d}}, \quad (2.12)$$

donde d representa la dimensión del sistema. Por ejemplo, si $d = 2$, la región de simulación es un cuadrado de lado L , si $d = 3$, será una caja cúbica de lado L .

2. Se le asigna una posición definida a una partícula i , en donde se pueden conocer las componentes de su vector posición a través del cálculo de las constantes de las siguientes formas:

- Para constantes arbitrarias su vector posición está dado por,

$$\mathbf{r}(i) = [r_x, r_y, r_z], \quad (2.13)$$

donde $r_j \in [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ con $j = x, y, z$.

- Para constantes aleatorias se utiliza la función $Ranf$ que otorga un número aleatorio de una distribución plana con valores entre 0 y 1 [1]. Su vector posición es,

$$\mathbf{r}(i) = [Ranf_x, Ranf_y, Ranf_z], \quad (2.14)$$

donde $Ranf_j = (Ranf - 0.5) * L$.

3. Se le asigna a una partícula $i + 1$ una posición aleatoria de la forma

$$\mathbf{r}(i + 1) = [Ranf_x, Ranf_y, Ranf_z]. \quad (2.15)$$

4. Se calcula la distancia entre las partículas i e $i + 1$,

$$|\mathbf{r}_{i,i+1}| = |\mathbf{r}(i) - \mathbf{r}(i + 1)|. \quad (2.16)$$

5. Se compara la distancia con el diámetro de la partícula para saber si el movimiento será aceptado o no, esto buscando que no haya traslape entre las partículas

- Si $|\mathbf{r}_{i,i+1}| < \sigma$ la posición $\mathbf{r}(i + 1)$ se descarta porque hay traslape entre partículas y se repite el paso 3.
 - Si $|\mathbf{r}_{i,i+1}| \geq \sigma$ la posición $\mathbf{r}(i + 1)$ se acepta y se repite el paso 3 con otra partícula.
6. Los pasos tres a cinco se repiten para las $N - 2$ partículas restantes dentro de la caja de simulación.

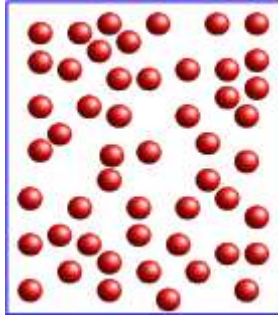


Fig. 2.4: Representación esquemática de la configuración inicial de posiciones determinadas de forma aleatoria para partículas esféricas.

Por otra parte, la configuración inicial regular u ordenada permite distribuir las partículas en fracciones de volumen más grandes y evita el traslape entre partículas. Existen diversas formas de asignar una configuración regular a las posiciones de las partículas, por ejemplo la celda cúbica simple (SC, por sus siglas en inglés) o la celda cúbica centrada en el cuerpo (FCC, por sus siglas en inglés) [5]. Para una configuración cúbica centrada en el cuerpo, la celda unitaria tiene cuatro partículas, por lo que el número total de partículas en la caja de simulación es

$$N = 4Q^3 \quad (2.17)$$

donde N es el número de partículas y se replica dicha celda unitaria $(Q - 1)$ veces en todas las direcciones. En la práctica se elige primero el número de partículas para posteriormente evaluar el valor de Q . Sabemos que la densidad está dada por $\rho = N/V$ y, si tenemos una caja cúbica de lado L , entonces $V = L^3$. La fracción de empaquetamiento está dada por,

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3 = \frac{\pi}{6} \frac{N}{L^3} \sigma^3. \quad (2.18)$$

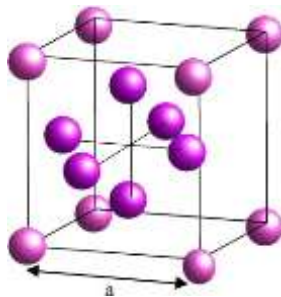


Fig. 2.5: Configuración inicial de posiciones de forma celda cúbica centrada en el cuerpo, asignada de manera ordenada para moléculas esféricas.

Ya que la configuración inicial corresponde a una fase sólida, al ocupar una configuración ordenada y alcanzar altas fracciones de empaquetamiento, puede no ser adecuada para simular fases líquidas, por lo que se recomienda el uso de una configuración aleatoria para simular sistemas con alta densidad y a baja temperatura [5]. Por otra parte, para crear una configuración inicial de partículas no esféricas, aunado a la asignación de posición se debe asignar la orientación de dichas partículas, por lo que la configuración suele ser un poco más difícil que para un sistema con partículas esféricas. Ahora consideraremos un sistema compuesto por partículas esferocilíndricas, un esferocilindro es un cilindro con medias esferas en ambas bases. Los esferocilindros son caracterizados porque la razón entre la longitud de la partícula, L , y el diámetro de la parte cilíndrica, σ , es conocida como razón de aspecto y está dada por $r_p = L/\sigma$ [5]. Por ejemplo, en la Fig. 2.6 se muestra una relación $r_p = 3$ ya que al haber tres columnas en el eje x y nueve filas en el eje y , setiene una configuración de 27 partículas en el plano xy , ahora, al extender esto a dieciochocapas de esferocilindros en el eje z , el número de partículas será $N = 486$ con una región de simulación $(L_x, L_y, L_z) = (3r_p\sigma, 3r_p\sigma, 6r_p\sigma)$. Si se extendiera a una columna más en el eje x , para mantener la forma cúbica de la caja se tendría una configuración más grande con $N = 512$ y región de simulación $(L_x, L_y, L_z) = (4r_p\sigma, 4r_p\sigma, 8r_p\sigma)$.

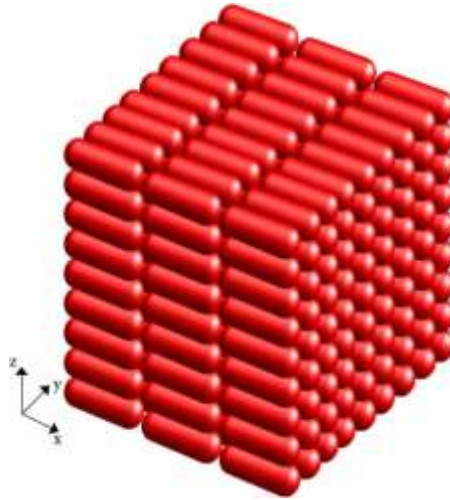


Fig. 2.6: Configuración inicial para partículas esferocilíndricas.

Ya que las distancias entre partículas se expanden de la misma manera en cada dirección para mantener una fracción volumétrica de partículas deseada, ϕ_v , se puede utilizar un sistema expandido como configuración inicial para las simulaciones. Esta expansión con un factor α de distancias entre partículas otorga el volumen del sistema, dado como $V = 54r_p^3\sigma^3\alpha^3$. La fracción volumétrica se relaciona con el volumen del sistema como $\phi_v = NV_p/V$ donde V_p

es el volumen de una partícula esferocilíndrica y se escribe como $V_p = \pi\sigma^3(3r_p - 1)/12$. A partir de esto escribiremos a la relación de expansión como

$$\alpha = \frac{1}{r_p} \frac{3\pi(3r_p - 1)}{4\phi_v}^{1/3}. \quad (2.19)$$

Esta configuración inicial es aplicable a sistemas donde se espera las partículas se alineen en dirección del eje más corto de la partícula como en la Fig. 2.6 [5].

2.1.6 Condiciones periódicas de frontera

La descripción de un sistema empleando simulación molecular no es viable si el número de partículas, N , es del orden del número de Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$, la capacidad computacional para un sistema de este tipo excede la capacidad de procesamiento actual. Hoy en día una simulación molecular emplea un número pequeño de partículas del orden de $100 \leq N \leq 10,000$ [5]. Para un sistema de este tipo los efectos de frontera son relevantes, por lo cual se deben elegir condiciones de frontera apropiadas para realizar las simulaciones por computadora. Los problemas debidos al tamaño finito se pueden resolver aplicando las llamadas condiciones de frontera periódicas (PBC, por sus siglas en inglés). Estas condiciones no tienen un significado físico. En simulación computacional se ha utilizado la caja cúbica por simplicidad, esta caja sobre la cual se hacen las simulaciones es replicada a través del espacio en el que se encuentra para formar una red infinita. En la Fig. 2.7 se muestra un sistema bidimensional compuesto por partículas esferocilíndricas. El cuadrado central es la caja de simulación y los cuadrados a su alrededor son formados al replicar la región de simulación. El origen del marco de referencia xy se ubica en el centro de la caja de simulación y las dimensiones de la región de simulación se denotan por L_x y L_y para cajas en dos dimensiones y L_x , L_y y L_z en caso de una región en tres dimensiones. Al realizar la simulación, cuando una molécula sale de la caja de simulación original, su imagen periódica en cada caja que colinda se mueve de la misma forma, es decir, una partícula virtual ingresará a través de la cara opuesta a la caja de simulación, por lo tanto, la densidad y el número de partículas se mantiene constante. La caja de simulación no tiene paredes ni moléculas en la superficie, por lo que se representa efectivamente un sistema infinito [3].

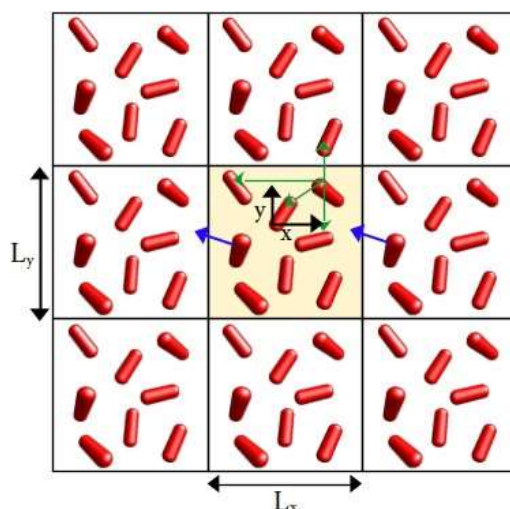


Fig. 2.7: Representación esquemática en dos dimensiones de las condiciones periódicas de frontera para un sistema con partículas esferocilíndricas.

El objetivo principal de las condiciones periódicas de frontera es comprobar que las propiedades termodinámicas de un sistema pequeño e infinito y las propiedades de un sistema macroscópico son las mismas, esto va a depender del alcance del potencial intermolecular, λ y de la propiedad a estudiar. Por ejemplo, si el potencial es de largo alcance $u(r) = r^{-\xi}$ con ξ más pequeña que la dimensión del sistema, existe una gran interacción entre las moléculas y sus imágenes periódicas. Por lo tanto la distancia mínima del lado del sistema puede ser $L = 2r_l$ donde r_l es la distancia en la cual el potencial es cero, $u(r_l) = 0$ [3]. Para nuestro caso se debe cumplir que la distancia debe ser menor a la mitad de la longitud de la caja, $\lambda\sigma < L/2$.

2.1.7 Truncamiento del potencial

En la simulación Monte Carlo se tiene el objetivo de calcular la energía potencial de una configuración. En la Fig. 2.8 se muestra una región de simulación en el centro con diversas partículas, se tomará la molécula número 1 para la cual se calcularán las contribuciones a la energía potencial que la involucran, asumiendo la contribución a pares. En el resto de la caja hay $N - 1$ moléculas que interactúan con la molécula 1, sin embargo, no es práctico realizar el cálculo para todas estas moléculas, el tiempo de cómputo sería mayor, por lo que para una función de energía potencial de corto alcance, se restringirá el conteo sobre todas las moléculas haciendo una aproximación. Esto debido a que a grandes distancias comparadas con el diámetro de la partícula, el potencial de interacción tiende a cero, por lo que no contribuyen de manera sustancial a la energía. Consideremos a la molécula 1 como el

centro de una región que tiene el mismo tamaño y forma que la caja de simulación principal, por lo que, la molécula 1 interactúa con todas las moléculas cuyos centros se encuentren dentro de esta nueva región, es decir, con la imagen periódica más cercana de las $N - 1$ moléculas, a esto se le llama condición de imagen mínima. En el ejemplo de la Fig. 2.8, la molécula 1 interactúa con las moléculas 2, 4, 2_C , 5_C , 3_D , 5_D , 3_E y 4_E . Por lo tanto, el cálculo de la energía potencial debido a contribuciones a pares involucra $\frac{1}{2} N(N - 1)$ términos [3]. Cuando la distancia entre partículas es menor al diámetro de la partícula, $r < \sigma$ existe una interacción repulsiva que evita el traslape entre partículas. Si $r > \sigma$, la interacción disminuye a cero.

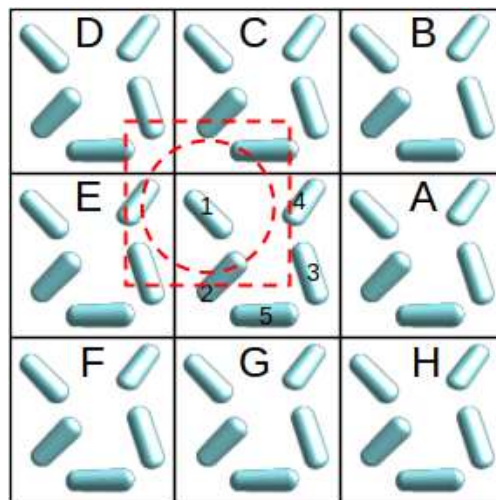


Fig. 2.8: Condición de imagen mínima en un sistema de dos dimensiones. La caja central contiene cinco moléculas, la región punteada delimita el corte de potencial alrededor de la molécula 1 de misma longitud que la caja de simulación.

Las contribuciones a la energía más grandes se dan en las moléculas más cercanas a la molécula de interés y normalmente se aplica un corte esférico. Esto implica ajustar al potencial intermolecular a pares $u(r)$ haciendo que tienda a cero si $r \geq r_c$ donde r_c es el radio de corte. Esto puede observarse en la circunferencia punteada marcada en la Fig. 2.8. Al hacer este ajuste se introduce un error en el cálculo de la energía debido a la discontinuidad del potencial, por lo cual al potencial original evaluado en el radio de corte se le agrega una constante. Si no se realizara esta corrección las propiedades termodinámicas y el potencial serían distintos a las obtenidas sin utilizar el radio de corte. El número de moléculas cercanas a la molécula de interés que se toma en cuenta para el cálculo de la energía se reduce en un factor de $2\pi r_c/L^2$ para dos dimensiones y $4\pi/3 r_c/L^3$. Para que los resultados tengan sentido con la condición de imagen mínima, el radio de corte, r_c no debe ser mayor a la mitad de la longitud de la caja de simulación $L/2$ [5].

2.1.8 Lista de Verlet

Si al simular un sistema grande utilizamos un radio de corte más pequeño que la caja de simulación, muchas partículas no contribuirán a la energía de la partícula i , por lo cual, para reducir el tiempo de computo, es conveniente excluir las partículas lejanas que no contribuyen al cálculo de la energía. Loup Verlet en 1967 desarrolló una técnica conocida como “*lista de Verlet*” en donde se introduce un segundo radio de corte, r_v , mayor al primer radio, $r_v > r_c$, y antes de hacer el cálculo de la energía se hace una lista de las partículas que se encuentren dentro de r_v centrado en la partícula i . En el cálculo posterior de las interacciones se considera únicamente a las partículas de esa lista. Si el desplazamiento posterior de partículas es menor que $r_v - r_c$, solo se vuelven a considerar las partículas de la lista de Verlet. Si el desplazamiento es mayor que $r_v - r_c$ se debe actualizar la lista de Verlet [1]. En la Fig. 2.9 se muestra la representación de la lista de Verlet.

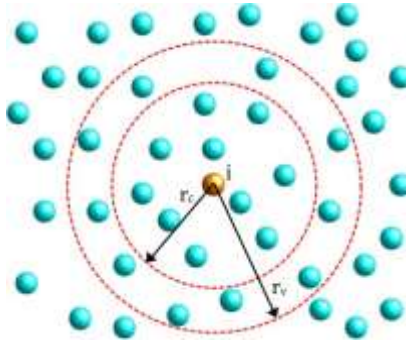


Fig. 2.9: Lista de Verlet: La partícula i interactúa con las partículas dentro del radio de corte r_c , la lista de Verlet contiene todas las partículas dentro de la esfera con radio $r_v > r_c$.

2.1.9 Cálculo de propiedades para sistemas atómicos

Para realizar el cálculo de propiedades termodinámicas para sistemas atómicos se plantean dos formas, una a partir de la función de distribución radial y la segunda a partir del virial.

Función de distribución radial

Consideremos un sistema de N partículas en un volumen V a una temperatura T . La probabilidad de que una molécula 1 se encuentre a una distancia $\mathbf{r}_1$ en $d\mathbf{r}_1$, una molécula 2 a $\mathbf{r}_2$ en $d\mathbf{r}_2$, etc., está dada por,

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N}, \quad (2.20)$$

donde Z_N es la integral configuracional. La probabilidad de que una molécula 1 se encuentre en $d\mathbf{r}_1$ a una distancia $\mathbf{r}_1, \dots$, una molécula n en $d\mathbf{r}_n$ a $\mathbf{r}_n$, independientemente de la configuración de las $N - n$ moléculas restantes, se obtiene integrando la Ec. (2.20) sobre las coordenadas de la molécula $n + 1$ a través de N ,

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (2.21)$$

Ahora, la probabilidad de que cualquier molécula se encuentre en $d\mathbf{r}_1$ a $\mathbf{r}_1, \dots$, y cualquier molécula esté en $d\mathbf{r}_n$ a $\mathbf{r}_n$, independientemente de la configuración del resto de moléculas es,

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (2.22)$$

Esto parte de saber que tenemos N opciones para la primer molécula, $N - 1$ para la segunda y así sucesivamente [6]. La función de distribución más simple es $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$. La cantidad $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$ es la probabilidad de que cualquier molécula sea encontrada en $d\mathbf{r}_1$. Para un fluido todos los puntos dentro del volumen V son equivalentes por lo que $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es independiente de $\mathbf{r}_1$, por lo tanto, para un fluido podemos escribir,

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho, \quad (2.23)$$

la cual había sido definida previamente como la densidad. Ahora, definiremos una función de correlación $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ como,

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^{(n)} g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (2.24)$$

donde $g^{(n)}$ es llamada la función de relación ya que las moléculas no son del todo independientes entre sí. Si así lo fuera, $\rho^{(n)}$ se reduciría a ρ^n , por lo que $g^{(n)}$ corrige la correlación entre las moléculas [6]. Utilizando la Ec. (2.22), podemos observar que

$$\begin{aligned} g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \\ &= V^n O(N^{-1}) \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \end{aligned} \quad (2.25)$$

En un líquido con moléculas esféricas, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depende únicamente de la distancia relativa entre las moléculas 1 y 2, es decir, de $\mathbf{r}_{12}$. Por simplicidad denotaremos a $\mathbf{r}_{12}$ como r , así como $g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = g(r)$, que es la notación estándar. Por lo tanto, $\rho g(r)dr$ es la "probabilidad" de observar una segunda molécula en $d\mathbf{r}$ dado que ya se encuentra una

molécula en el origen de $\mathbf{r}$. Esta “probabilidad” no se encuentra normalizada, sino que tenemos

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (2.26)$$

A partir de la Ec. (2.26) podemos observar que $\rho g(r) 4\pi r^2$ es en realidad el número de moléculas que se encuentran entre r y $r + dr$ alrededor de una molécula central. La función $g(r)$ puede verse como el factor por el cual multiplicamos una densidad aparente para obtener una densidad local $\rho(r) = \rho g(r)$ sobre una molécula fija [6]. En la Fig. 2.10 se observa el comportamiento de esta función en donde para distancias grandes $r \rightarrow \infty$, la función comienza a oscilar a 1 ($g \rightarrow 1$). Esto debido a que las moléculas más lejanas a la molécula de interés tienen un comportamiento homogéneo. Por otra parte, el primer círculo de moléculas representa el primer máximo en la función. Esto debido a su cercanía con la molécula central, de igual forma los mínimos en la función denotan espacio entre las moléculas, es decir, la ausencia de estas en cierta distancia. Por lo tanto, $g(r)$ es denominada la *función de distribución radial* del fluido.

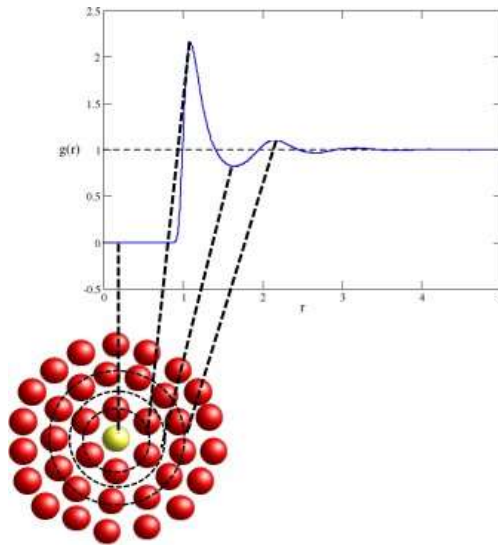


Fig. 2.10: Función de distribución radial para un fluido con moléculas que obedecen un potencial del tipo Lennard-Jones.

La función de distribución radial toma importancia para la teoría de líquidos ya que si asumimos que la energía potencial de un sistema de N moléculas es aditivo a pares, podemos escribirlo como,

$$u_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad (2.27)$$

donde la suma se realiza en todos los pares de moléculas por lo cual se puede escribir a las propiedades termodinámicas en función de la $g(r)$. Primeramente escribiremos la energía E en términos de esta función de distribución radial. Utilizando la ecuación $Q_N = Z_N/N!\Lambda^{3N}$ se puede escribir como,

$$E = \frac{3}{2}NkT + kT^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} = \frac{3}{2}NkT + \bar{U}, \quad (2.28)$$

donde $\bar{U} = \frac{\int \dots \int u e^{-\beta u} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$. El primer término de la Ec. (2.28) corresponde a la energía cinética y el segundo a la energía potencial, para la cual asumiremos que cuenta con contribución a pares. Por lo tanto, u es la suma de los $N(N-1)/2$ términos, dando el mismo resultado que integrar respecto a $\mathbf{r}_1$ hasta $\mathbf{r}_N$. Por lo tanto, utilizando a $u(r_{12})$ en u , tenemos,

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int e^{-\beta u} u(r_{12}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \int u(r_{12}) \frac{\int \dots \int e^{-\beta u} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\ &= \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \end{aligned} \quad (2.29)$$

donde la energía total E es,

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.30)$$

La energía potencial intermolecular entre la molécula central y las demás moléculas en una distancia entre r y $r + dr$ es $u(r)g(r)4\pi r^2 dr$, y se calcula integrando sobre todos los valores de r y multiplicando por un factor $N/2$ para realizar el conteo una sola vez [6]. Por otra parte, para el cálculo de la presión asumimos que la región de simulación es un cubo, y sabemos que la presión está dada por,

$$p = kT \frac{\partial \ln Q}{\partial V} = kT \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}, \quad (2.31)$$

donde, al igual que para la energía, si se integra sobre la suma con contribución a pares tenemos que,

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} = \frac{N}{V} - \frac{1}{6VkT} \int_V \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.32)$$

donde sustituyendo en la Ec. (2.31), tenemos,

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^\infty r u'(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2.33)$$

que es la ecuación de la presión. Esta expresión fue derivada para un líquido, sin embargo también es funcional para un gas [6]. Poniendo a la presión en términos de la expansión virial, escribiremos la $g(r, \rho, T)$ de la siguiente forma,

$$g(r, \rho, T) = g_0(r, T) + \rho g_1(r, T) + \rho^2 g_2(r, T) + \dots, \quad (2.34)$$

y sustituyendo en la Ec. (2.33), tenemos a la presión como

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \sum_{j=0}^{\infty} \rho^j \int_0^\infty r u(r) g_j(r, T) 4\pi r^2 dr. \quad (2.35)$$

Presión calculada empleando el virial

Otra forma de calcular la presión es a través del virial. La presión está dada de la forma,

$$p = \frac{\rho}{\beta} + \frac{\text{vir}}{V}, \quad (2.36)$$

donde el virial está definido por,

$$\text{vir} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (2.37)$$

donde $\mathbf{f}_{ij}$ es la fuerza intermolecular [1]. Sin embargo, podemos expresar esta fuerza como el negativo del gradiente del potencial, $\mathbf{f}(r) = -\nabla u$, por lo que la expresión para la presión es,

$$\begin{aligned}
p &= \frac{\rho}{\beta} + \frac{1}{3} \sum_i^N \sum_{j>i}^N [-\nabla u(r_{ij})] \cdot r_{ij}, \\
&= \frac{\rho}{\beta} - \frac{1}{3} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{\partial u(r)}{\partial r} \cdot r_{ij}.
\end{aligned} \tag{2.38}$$

2.1.10 Cálculo de propiedades para sistemas moleculares

Describir la estructura de un fluido molecular en términos de la densidad de las partículas y su función de distribución puede realizarse de manera similar al caso de sistemas atómicos. Las expresiones para sistemas moleculares son parecidas a las obtenidas para fluidos atómicos, excepto que ahora se encuentran en función de las orientaciones moleculares. Sean r_i las coordenadas de traslación de la molécula i , donde r es la posición inicial de la molécula, r' la posición a la que se traslada y ω_i es la orientación de i en un marco de referencia fijo. Si la molécula es lineal, $\omega_i \equiv (\theta_i, \varphi_i)$ donde θ_i, φ_i son los ángulos polares. La densidad del par molecular está definida como,

$$\rho^{(2)}(r, r', \omega, \omega') = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \delta(\omega - \omega_i) \delta(\omega' - \omega_j), \tag{2.39}$$

y la función de distribución de pares moleculares es,

$$g(r, \omega_1, \omega_2) = \frac{\Omega}{\rho^2} \rho^{(2)}(r, \omega_1, \omega_2), \tag{2.40}$$

donde $\Omega \equiv \int d\omega_i$. La definición de Ω para moléculas lineales está dada por,

$$\Omega = \int \int d(\cos(\theta_i)) d\varphi_i = 4\pi. \tag{2.41}$$

Para simplificar la notación, por conveniencia utilizaremos el símbolo $i \equiv (r_i, \omega_i)$ para denotar las coordenadas del centro de la molécula i y su orientación. Por lo tanto, la función de distribución a pares se escribirá como $g(1, 2)$. La integración de la función de distribución a pares sobre las variables ω_1, ω_2 produce una función de distribución radial de los centros moleculares, $g_c(r)$, dada por,

$$g_c(r) = \frac{1}{\Omega^2} \int \int g(r, \omega_1, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \equiv g(1, 2)|_{\omega_1 \omega_2} \tag{2.42}$$

Cuando la energía potencial total del fluido es una suma de términos a pares, la energía interna y la ecuación de estado se pueden escribir como integrales sobre la función de distribución a pares, $g(1, 2)$ [7]. La corrección de cola para la energía (tail correction) está dada por

$$\begin{aligned} \frac{u^{tail}}{N} &= \frac{\rho}{2\Omega^2} \int \int \int u(r, \omega_1, \omega_2) g(1, 2) dr d\omega_1 d\omega_2, \\ &= 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} u(r, \omega_1, \omega_2) g(1, 2) |_{\omega_1, \omega_2} r^2 dr. \end{aligned} \quad (2.43)$$

La expresión correspondiente para el cálculo de la presión es

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} \int_0^{\infty} \frac{\partial u(r, \omega_1, \omega_2)}{\partial r} g(1, 2) |_{\omega_1, \omega_2} r^3 dr. \quad (2.44)$$

Presión calculada empleando el virial

Por otra parte, la presión fue determinada a partir de la Ec. (2.36) donde el virial para sistemas moleculares está definido por,

$$\text{vir} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (2.45)$$

donde $\mathbf{f}_{ij}$ es la fuerza intermolecular. Sin embargo, podemos expresar esta fuerza como el negativo del gradiente del potencial, $\mathbf{f}(\rho) = -\nabla u$, por lo que la expresión para la presión es,

$$p = \frac{\rho}{\beta} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N [-\nabla u(\rho_{ij})] \cdot \mathbf{r}_{ij}. \quad (2.46)$$

Para un potencial Kihara el gradiente está definido por[8],

$$\nabla u(\rho_{ij}) = \mathbf{t}_{ij} \frac{du}{d\rho_{ij}}, \quad (2.47)$$

donde $\mathbf{t}_{ij}$ es un vector unitario perpendicular al plano de apoyo.

2.2 Conclusiones

En este capítulo se realizó un análisis general de los elementos utilizados para realizar la configuración inicial de las moléculas que serán simuladas, identificando la diferencia entre configuraciones al trabajar con moléculas esféricas y no esféricas como los esferocilindros que son nuestro tema de interés. Se reconoce la importancia de las condiciones bajo las cuales

se realiza la aceptación de los movimientos así como las condiciones para crear la región de simulación. A partir de conocer el potencial de interacción intermolecular se establecen las expresiones para calcular las propiedades termodinámicas del sistema a estudiar. En el siguiente capítulo se implementarán estos elementos en la simulación Monte Carlo.

Capítulo 3

Teoría de los ensambles

En este capítulo se realiza la descripción de la simulación molecular empleando el método de Monte Carlo para diferentes ensambles como el ensamble canónico, ensamble isobárico-isotérmico, ensamble gran canónico y el ensamble de Gibbs. Finalmente, se emplean los elementos básicos de la simulación computacional para construir un programa propio de simulación del ensamble de Gibbs con el método de Monte Carlo. A partir de éste, se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor de donde se obtienen datos como la densidad, presión de vapor y la energía interna para un fluido caracterizado por un potencial del tipo Lennard-Jones (LJ).

3.1 Método Monte Carlo

El método de Monte Carlo fue desarrollado por Neumann, Ulam y Metrópolis a finales de la segunda guerra mundial para estudiar la difusión de neutrones en material fisionable. El nombre “Monte Carlo” fue elegido debido al uso extensivo de números aleatorios en el cálculo y fue acuñado por Metrópolis en 1947 y utilizado en un artículo que describe el trabajo inicial en *Los Alamos [Metrópolis and Ulam 1949]* [3]. A lo largo de la historia varios autores han utilizado esta técnica tanto que se ha considerado como “la técnica más poderosa y comúnmente usada para analizar problemas complejos” según Rubinstein. Para describir los principios básicos del método Monte Carlo, primeramente realizaremos la revisión de algunos conceptos de estadística y su conexión con los ensambles termodinámicos.

Iniciaremos describiendo la simulación de un sistema con un número fijo de partículas N , volumen fijo V a una temperatura T fija. Para este sistema la expresión clásica para la función de partición canónica, Q , es,

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Planck, $N!$ es el factorial del número N de partículas, $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann, $\mathbf{r}^N$ son las coordenadas para las N partículas, $\mathbf{p}^N$ su momento correspondiente y $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ es el Hamiltoniano del sistema. Este Hamiltoniano representa la energía total del sistema como una función de la posición y el momento de las partículas, dado como

$$H = K + U \quad (3.2)$$

donde K es la energía cinética y U es la energía potencial. A partir de la función de partición canónica, Q , se pueden escribir propiedades termodinámicas como,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \exp[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)], \quad (3.3)$$

donde $\langle A \rangle$ es la propiedad promedio, $\exp[-\beta H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)]$ es el factor de Boltzmann [1]. En la Ec. (3.3) se muestra la propiedad como función de las coordenadas y el momento. Es posible realizar la integración de la propiedad sobre el momento de manera analítica, sin embargo realizar la integración sobre las posiciones suele representar un gran problema computacional por lo que se debe usar alguna técnica numérica. Al intentar evaluar $\langle A \rangle$ por cuadratura numérica y utilizando la regla de Simpson para una malla de puntos en un espacio configuracional DN -dimensional y m puntos equidistantes a lo largo de cada eje de coordenadas, el número total de puntos sobre los cuales se debe evaluar la integral es igual a m^{DN} , donde, incluso para sistemas pequeños (100 partículas y $m = 5$, por ejemplo) la cantidad de puntos a evaluar es inmensa, tanto que es imposible evaluarlos de manera computacional y, aunque fuera posible, tendría un gran error estadístico [1]. Es fácil ver que este método numérico no es útil para nosotros, sin embargo, el algoritmo de muestreo de importancia de Monte Carlo, propuesto en 1953 por *Metropolis et al.* [9] nos proporciona datos útiles para nuestros propósitos.

3.2 Muestreo de importancia

Antes de discutir el muestreo de importancia es necesario discutir algunos detalles técnicos de la técnica de Monte Carlo (MC) que implica el muestreo simple. Suponiendo que queremos evaluar numéricamente una integral I en una dimensión,

$$I = \int_a^b dx f(x), \quad (3.4)$$

donde en lugar de evaluar al integrando en sus valores límite predeterminados, reescribimos la Ec. (3.4) como

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle, \quad (3.5)$$

donde $\langle f(x) \rangle$ es el promedio no ponderado de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. En el método MC este promedio es obtenido evaluando a $f(x)$ en un número grande (L) de valores de x distribuidos aleatoriamente en el intervalo $[a, b]$. Es decir, a medida que L aumenta, $L \rightarrow \infty$, este procedimiento proporciona un valor correcto para I . Para distribuir nuestro muestreo, supongamos que se quiere calcular la integral definida por la Ec. (3.4), empleando el método Monte Carlo con puntos que están distribuidos de manera no uniforme sobre $[a, b]$. Lo primero es asumir que $a = 0$ y $b = 1$, y una densidad de probabilidad no negativa, $w(x)$, tal que,

$$I = \int_0^1 dw(x) \frac{f(x)}{w(x)}. \quad (3.6)$$

Asumiendo que $w(x)$ está normalizada, es decir, $w(x)$ es derivada de una función $u(x)$ no negativa y no decreciente, por lo tanto $u(0) = 0$, $u(1) = 1$, entonces, I , se puede escribir como,

$$I = \int_0^1 du \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]}, \quad (3.7)$$

donde se ha escrito $x(u)$ para indicar que si u es la variable de integración, entonces x debe ser expresada como una función de u . El siguiente paso consiste en generar L valores aleatorios de u uniformemente distribuidos en el intervalo $[0, 1]$. De donde se obtiene el siguiente estimado para I ,

$$I \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} \quad (3.8)$$

donde fácilmente se puede observar que al reescribir I de esta manera la solución va a depender fuertemente de la elección para la función $w(x)$. Esta dependencia nos permite realizar un muestreo de importancia, es decir, centrarnos en las regiones en las cuales $f(x)$ tiene valores más grandes. Para observar este efecto, estimamos la varianza σ^2 en I_L , donde I_L es el estimado de I con L puntos aleatorios de muestra,

$$\sigma^2 = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle \left(\frac{f[x(u_j)]}{w[x(u_j)]} - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle \right)^2, \quad (3.9)$$

donde los brackets denotan el promedio real, es decir, el calculado en el límite $L \rightarrow \infty$. Asumimos que las muestras i y j son totalmente independientes entre sí, por lo que los términos cruzados desaparecerán y la Ec. (3.9) se transforma en,

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^L \left(\frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle \right)^2 \\ &= \frac{1}{L} \left(\left\langle \left(\frac{f}{w} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f}{w} \right\rangle^2 \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

De estas simplificaciones sabemos que el valor de la varianza tiende a $1/L$ y se reduce dependiendo de la elección de $w(x)$ tal que $f(x)/w(x)$ sea una función suave. Si $f(x)/w(x)$ es constante, no hay varianza y por lo tanto el error relativo I es grande. Por otra parte, si muestreamos en un espacio de configuración multidimensional de volumen Ω , donde solo una pequeña fracción f es accesible, entonces el error relativo que resulta de un muestreo de MC será del orden de $1/L f$. Sin embargo, el muestreo de importancia descrito previamente no puede ser utilizado para muestrear integrales multidimensionales sobre el espacio de configuración, como en la Ec. (3.3) ya que no conocemos una transformación que nos permita generar puntos en este espacio donde la densidad de probabilidad sea proporcional al factor de Boltzmann. Una condición necesaria para la solución de este problema es que debemos ser capaces de calcular analíticamente la función de partición del sistema a estudiar. Sin embargo, si pudiéramos realizar esto, poco se necesitaría la simulación computacional [1].

3.3 Método de Metrópolis

Tal como se explica en la sección anterior, no es posible evaluar una integral como $\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]$ empleando directamente el método de Monte Carlo. Sin embargo, en la

simulación molecular no estamos interesados en la parte configuracional de la función de partición, pero sí en promedios del tipo

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)] A(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]}. \quad (3.11)$$

El método de Metrópolis muestra que es posible crear un esquema MC eficiente para hacer el muestreo de la razón de ambas integrales. Para entender el método de Metrópolis primero revisaremos la estructura de la Ec. (3.11). En esta ecuación la función de partición configuracional, Q , se puede escribir como,

$$Q \equiv \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)], \quad (3.12)$$

de donde podemos denotar a $N(\mathbf{r}^N)$ como la probabilidad de densidad de encontrar el sistema en una configuración alrededor de $\mathbf{r}^N$

$$N(\mathbf{r}^N) = \frac{\exp(-\beta u)}{Q}, \quad (3.13)$$

donde $N(\mathbf{r}^N)$ no es negativa. Ahora supongamos que podemos generar puntos aleatorios en el espacio de configuración de acuerdo a la distribución de probabilidad $N(\mathbf{r}^N)$. Esto significa que el número de puntos promedio (n_i) generados por unidad de volumen alrededor de $\mathbf{r}^N$ es igual a $LN(\mathbf{r}^N)$ donde L es el número total de puntos generados. En otras palabras tenemos que,

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\mathbf{r}_i^N), \quad (3.14)$$

de donde sólo conocemos la probabilidad relativa $\exp[-\beta u(\mathbf{r}_i^N)]$ de muestrear diferentes puntos en el espacio configuracional. Ahora, consideraremos cómo generar puntos en el espacio de configuración con una probabilidad relativa proporcional al factor de Boltzmann. Primeramente se parte de un sistema con una configuración $\mathbf{r}^N$ la cual se denota como o (old, por sus siglas en inglés) con un factor de Boltzmann $\exp[-\beta u(o)]$. Esta configuración inicial puede corresponder a una configuración cristalina regular sin traslapamiento de las moléculas. Luego se genera una configuración nueva de prueba, $\mathbf{r}'^N$, la cual es denotada por n (por sus siglas en inglés, new) con factor $\exp[-\beta u(n)]$, en donde se incluyó un pequeño desplazamiento arbitrario Δ a la primera configuración. Ahora, lo que debemos decidir es si el movimiento se acepta o se rechaza en la configuración de prueba. Vamos a realizar un número M de simulaciones Monte Carlo en paralelo, mucho más grande que el número

total de configuraciones accesibles y el número de puntos de cualquier configuración lo denotaremos como $m(o)$. La probabilidad de realizar la transición es $\pi(o \rightarrow n)$ la cual es una matriz y el número de puntos de cualquier configuración $m(o)$ es proporcional a $N(o)$. Es necesario entonces suponer una restricción y esta es que en equilibrio, el número promedio de movimientos aceptados al ir de un estado o a un estado n es exactamente igual al número de movimientos en sentido contrario, esto es,

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o), \quad (3.15)$$

donde existen muchas formas posibles de la matriz de transición $\pi(o \rightarrow n)$ que satisfacen la condición. Dado que el método de Monte Carlo consiste en dos etapas, primero realizamos un movimiento de prueba del estado o al estado n y denotamos la matriz de probabilidad de transición que está dada como $\alpha(o \rightarrow n)$ que determina la probabilidad de realizar este movimiento de prueba, para posteriormente decidir si el movimiento es aceptado o rechazado. La probabilidad de aceptación del movimiento de prueba está dada por $\text{acc}(o \rightarrow n)$. Por lo tanto la matriz está definida como

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times \text{acc}(o \rightarrow n). \quad (3.16)$$

Si consideramos la matriz α como simétrica, podemos reescribir la Ec. (3.15) en términos de la probabilidad de aceptación de la siguiente forma,

$$N(o) \times \text{acc}(o \rightarrow n) = N(n) \times \text{acc}(n \rightarrow o), \quad (3.17)$$

manipulando la Ec. (3.17), obtenemos,

$$\frac{\text{acc}(o \rightarrow n)}{\text{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp(-\beta [u(n) - u(o)]), \quad (3.18)$$

esto debido a que la probabilidad relativa en cada configuración es proporcional a su factor de Boltzmann correspondiente. Existen muchos valores en la probabilidad de aceptación $\text{acc}(o \rightarrow n)$ y deben ser menores o iguales a uno, por lo tanto toma los siguientes valores,

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \begin{cases} N(n)/N(o) & \text{si } N(n) < N(o) \\ 1 & \text{si } N(n) \geq N(o) \end{cases}. \quad (3.19)$$

En el esquema de Metrópolis, la probabilidad de transición de un estado o a uno n es,

$$\pi(o \rightarrow n) = \begin{cases} \alpha(o \rightarrow n) & \text{si } N(n) \geq N(o) \\ \alpha(o \rightarrow n)[N(n)/N(o)] & \text{si } N(n) < N(o) \end{cases}, \quad (3.20)$$

$$\pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n). \quad (3.21)$$

Debido a que la matriz α no está definida existe libertad al elegir los movimientos de prueba. Por otro lado, el procedimiento que se lleva a cabo para aceptar o rechazar el movimiento se da a partir de suponer que en el movimiento de prueba de o a n se tiene una relación en la energía $u(n) > u(o)$ y, a partir de la Ec. (3.18), el criterio de aceptación para este movimiento está dado por,

$$acc(o \rightarrow n) = \exp[-\beta(u(n) - u(o))] < 1. \quad (3.22)$$

En cuestión del programa de simulación, se genera un número aleatorio ($Ranf$) del rango $[0, 1]$ y se acepta el movimiento si $Ranf < acc(o \rightarrow n)$ y se rechaza si es de otra forma. Esta condición garantiza que la probabilidad de aceptar un movimiento de o a n es igual a $acc(o \rightarrow n)$. Es importante verificar que la función generadora de números aleatorios $Ranf$ sea eficiente y los genere de manera uniforme en el intervalo. [1].

3.4 Algoritmo de Monte Carlo

El propósito principal de la simulación Monte Carlo es calcular las propiedades termodinámicas de equilibrio de sistemas de N partículas. En la sección previa, el método de Metrópolis se introdujo como un método en el cual se realizan desplazamientos aleatorios en donde la probabilidad de posicionarse en un punto en específico $\mathbf{r}^N$ es proporcional al factor de Boltzmann $\exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]$. El esquema propuesto por *Metropolis et al.* [9] para realizar estos desplazamientos aleatorios es el siguiente:

1. Seleccionar una partícula aleatoria y calcular su energía $u(\mathbf{r}^N)$.
2. Realizar un desplazamiento aleatorio a esta partícula, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \Delta$ y calcular su nueva energía $u(\mathbf{r}'^N)$.
3. Aceptar el movimiento de $\mathbf{r}^N$ a $\mathbf{r}'^N$ con la probabilidad

$$acc(o \rightarrow n) = \min \{1, \exp\{-\beta[u(\mathbf{r}'^N) - u(\mathbf{r}^N)]\}\}. \quad (3.23)$$

A continuación se muestran algunos detalles prácticos al momento de diseñar un programa de simulación empleando el método Monte Carlo, varios de estos elementos fueron descritos en el capítulo 2 de manera general y ahora serán mostrados en este método. La simulación

Monte Carlo y la Dinámica molecular nos otorgan información acerca de las propiedades de muestras macroscópicas. Sin embargo las simulaciones suelen realizarse con un número de partículas menor que ronda entre los cientos y miles de moléculas por lo que es importante elegir bien las condiciones de frontera ya que para sistemas pequeños no se puede suponer que las condiciones no tienen un efecto relevante en las propiedades del sistema. Por ejemplo, para un sistema tridimensional de N partículas con bordes libres, la fracción de todas las moléculas que se encuentran en la superficie es proporcional a $N^{1/3}$ [1]. Tal como fue mencionado en el capítulo 2, es importante implementar condiciones de frontera que impliquen un espacio infinito formado al replicar nuestra caja de simulación alrededor de ella misma. formando así una malla infinita de células idénticas al volumen que contiene las N partículas. Si tomamos una partícula de interés, esta interactúa con todas las infinitas partículas que la rodean. Sin embargo, recordando que para nuestro caso de interés las interacciones entre partículas son de corto alcance, es necesario considerar truncar el potencial de interacción intermolecular hasta cierto radio de corte r_c . Se sabe que las condiciones de frontera tienen poco efecto sobre las propiedades termodinámicas de equilibrio de los fluidos donde hay interacciones de corto alcance. Al utilizar estas condiciones y tomar un radio de corte menor a la mitad de la longitud de la caja $r_c < L/2$ y a su vez el potencial intermolecular no es cero para distancias mayores al radio de corte, $r \geq r_c$, el truncamiento de las interacciones intermoleculares en r_c tendrá un error sistemático en u^{tot} si estas decaen rápidamente, por lo que una manera de corregirlo será considerando una corrección de cola (tail correction por sus siglas en inglés) a u^{tot} ,

$$u^{tot} = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2, \quad (3.24)$$

donde u_c es el potencial de energía truncado y ρ es la densidad promedio. En el caso de truncamiento por convención de imagen mínima en donde no se considera un corte esférico, se consideran todas las interacciones dentro de la distancia de la caja con la imagen mínima más cercana. En el caso específico de un potencial del tipo Lennard-Jones, el potencial es truncado en $r = r_c$ por lo que su energía se puede calcular como,

$$u(r) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 u(r) g(r) \rho, \quad (3.25)$$

donde el factor $1/2$ es incluido para corregir el doble conteo de interacciones intermoleculares y $g(r)$ es la función de distribución radial. La corrección de cola en la energía interna es

$$\begin{aligned}
 u^{tail} &\equiv \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr 4\pi r^2 u(r) \rho(r), \\
 u^{tail} &= \frac{1}{2} 4\pi \rho \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 u(r), \\
 &= \frac{1}{2} 16\pi \rho \epsilon \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \\
 &= \frac{8}{3} \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \frac{\sigma}{r_c} \right].
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

donde ρ es la densidad del sistema, ϵ la profundidad del potencial y σ el diámetro de la partícula [1]. Su corrección correspondiente a la presión está dada por,

$$\Delta p^{tail} = \frac{1}{2} 4\pi \rho^2 \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 \mathbf{r} \cdot \mathbf{f}(r) = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \frac{\sigma}{r_c} \right]. \tag{3.27}$$

En la siguiente sección se muestra una adaptación del método de Monte Carlo a diversos ensambles termodinámicos.

3.5 Simulación Monte Carlo en varios ensambles

La Dinámica Molecular por lo regular realiza sus mediciones promedio en un ensamble similar al microcanónico y el método de Monte Carlo, a diferencia de este, realiza sus pruebas en el ensamble canónico. Esta es una de las diferencias que se encuentran entre estos métodos, actualmente se llevan a cabo simulaciones en DM más allá del ensamble microcanónico así como simulaciones MC en las que se emplean otros ensambles como el isobárico-isotérmico, gran canónico, entre otros. Adicional a esta lista, en los últimos años se ha implementado el uso de ensamble de Gibbs que fue implementado para calcular las propiedades termodinámicas en la coexistencia de fase de un fluido. Al implementar el muestreo de importancia en el método de Monte Carlo, se genera un desplazamiento en las regiones de espacio de fase que tienen una contribución importante en los promedios de las propiedades de cada ensamble. Las reglas de aceptación son elegidas tal que las configuraciones ocurran con una frecuencia dada por la distribución de probabilidad [1]. A continuación se muestran las diferentes configuraciones de los ensambles y sus respectivas reglas de aceptación.

3.5.1 Ensemble canónico

En el ensemble canónico, el número de partículas, N , el volumen, V , y la temperatura, T , son constantes.

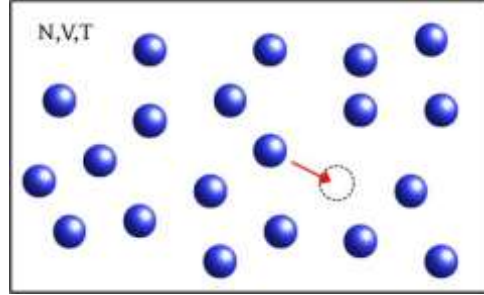


Fig. 3.1: Ensemble canónico. Se observa el movimiento de Monte Carlo donde se desplaza una partícula.

La función partición para el ensemble canónico se puede escribir como,

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\lambda_B^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)], \quad (3.28)$$

donde $\lambda_B = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie. A partir de la función de partición, la probabilidad de encontrar una configuración $\mathbf{r}^N$ está dada como

$$N(\mathbf{r}^N) \propto \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]. \quad (3.29)$$

De donde las Ecs. (3.28) y (3.29) son las ecuaciones básicas para realizar una simulación en el ensemble canónico [1]. La simulación en ensemble canónico se realiza a partir del siguiente procedimiento:

1. Seleccionar una partícula al azar y se realiza el cálculo de la energía en su configuración inicial $u(0)$.
2. Se realiza un desplazamiento aleatorio de la partícula de la siguiente forma

$$\mathbf{r}(0) \rightarrow \mathbf{r}(0) + \Delta(\text{Ranf} - 0.5) \quad (3.30)$$

donde $\Delta/2$ es el desplazamiento máximo permitido. El valor de Δ se puede optimizar. La nueva configuración es denotada con la letra n y su energía es $u(n)$.

3. El movimiento se acepta o rechaza con el criterio de probabilidad

$$\text{acc}(0 \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta[u(n) - u(0)]\}). \quad (3.31)$$

En caso de que el movimiento sea rechazado, se mantiene la configuración previa al desplazamiento.

En nuestro caso, al simular moléculas esferocilíndricas es necesario generar movimientos de prueba que cambien la orientación molecular. Considerando un sistema de N partículas lineales, se establece la orientación inicial de la i -ésima molécula mediante un vector unitario $\hat{u}_i$. Para realizar una rotación pequeña generamos un vector unitario $\hat{v}$ con una orientación aleatoria y multiplicamos a este vector por un escalar γ . El valor de γ determina la magnitud de la rotación de prueba. Posteriormente sumamos al vector $\gamma\hat{v}$ y al vector $\hat{u}_i$, denotando al vector resultante de la suma como $\mathbf{t} = \gamma\hat{v} + \hat{u}_i$. Adicionalmente, normalizamos al vector $\mathbf{t}$ y obtendremos un nuevo vector $\hat{u}_i'$ el cual será nuestro nuevo vector orientación de prueba [1]. Finalmente se calcula la energía en la posición con la orientación de prueba y se acepta el movimiento con el mismo criterio de probabilidad de la Ec. (3.31).

Bases de la mecánica estadística

Ahora, partiendo de la mecánica estadística y asumiendo un sistema de N partículas idénticas, su función de partición viene dada como,

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda_B^{3N} N!} \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L d\mathbf{r}^N \exp[-\beta u(\mathbf{r}^N)]. \quad (3.32)$$

Asumiendo que el sistema se encuentra en una caja cúbica de lado $L = V^{1/3}$ y definiendo las coordenadas escalares $\mathbf{s}^N$ como,

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i \quad \text{para} \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.33)$$

donde podemos introducir estas coordenadas escalares en la función partición, Q , tal que,

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda_B^{3N} N!} \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.34)$$

donde se ha escrito $u(\mathbf{s}^N; L)$ indicando que u depende de distancias escaladas entre partículas. La energía libre de Helmholtz del sistema se puede escribir como,

$$\begin{aligned}
A(N, V, T) &= -k_B T \ln(Q), \\
&= -k_B T \ln \frac{V^N}{\lambda_B^{3N} N!} - k_B T \ln \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)], \\
&= A^{id}(N, V, T) + A^{ex}(N, V, T),
\end{aligned} \tag{3.35}$$

donde se identifican dos contribuciones a la energía libre de Helmholtz: una parte corresponde a la aportación del gas ideal y la otra es una parte de exceso.

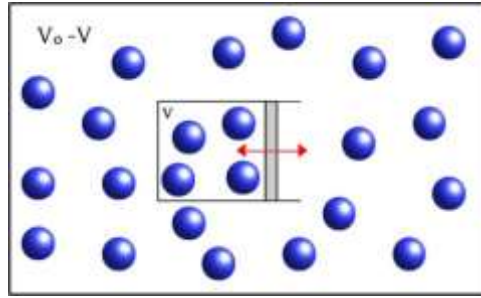


Fig. 3.2: Gas ideal (m partículas, volumen $V_0 - V$) puede intercambiar volumen con un sistema de N partículas (volumen V).

Ahora, asumiendo que el sistema con volumen V y partículas N , se encuentra inmerso en un reservorio de gas ideal con volumen $V_0 - V$, ambos sistemas aislados y separados por un pistón (no es un pistón real, es la interfaz que separa ambos sistemas), sujetos a sus propias condiciones de frontera, con la restricción de que el volumen total del sistema más el volumen del reservorio es V_0 . El número total de partículas es M y por lo tanto el volumen accesible para las $M - N$ partículas de gas ideal está dado por $V_0 - V$. La función partición del sistema total es el producto de las funciones de partición de cada subsistema,

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda_B^{3M} N! (M - N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)], \tag{3.36}$$

donde el término de la integral sobre s^{M-N} en coordenadas escaladas es igual a uno. Si asumimos que el pistón entre los dos subsistemas tiene movimiento libre, es decir, el volumen V puede cambiar, donde se sabe que el valor más probable de V es aquel que minimiza la energía de ambos sistemas [1]. La densidad de probabilidad de que el subsistema de N -partículas partícula tenga un volumen V , está dada por

$$N(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)]}. \tag{3.37}$$

3.5.2 Ensamble isobárico-isotérmico

El ensamble isobárico-isotérmico es conocido como el ensamble NpT . Este ensamble mantiene constantes el número de partículas N , la presión p y la temperatura T . Este ensamble es utilizado principalmente para sistemas donde la función de energía de potencial se puede calcular de forma numérica para cada nueva configuración. Es importante utilizar el ensamble NpT para simular sistemas en la vecindad de una transición de fase a primer orden ya que un sistema con presión constante es libre de transformarse a su estado de mínima energía, a diferencia del ensamble NVT en donde se separa en dos fases generales de diferentes densidades. Considerando el límite en el que el tamaño del reservorio tiende a infinito, es decir, $V_0 \rightarrow \infty$ y $\frac{(M-N)}{V_0} \rightarrow \rho$. En este límite, un cambio pequeño en el volumen del sistema no modifica la presión P del sistema más grande. Por lo tanto, en el límite $V/V_0 \rightarrow 0$ podemos escribir,

$$(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp\left[-\frac{(M-N)V}{V_0}\right], \quad (3.38)$$

donde, para $M \rightarrow \infty$ y se tiene que $\exp\left[-\frac{(M-N)V}{V_0}\right] \rightarrow \exp(-\rho V)$. Dado que el reservorio contiene un gas ideal, la densidad ρ puede ser escrita como βp . Sustituyendo en la Ec. (3.36) obtenemos,

$$Q(N, p, T) \equiv \frac{\beta p}{\Lambda_B^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta p V) \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)], \quad (3.39)$$

donde hemos incluido el factor βp para volver la función de partición en $Q(N, p, T)$. A partir de la ecuación (3.37) la densidad de probabilidad de este sistema está dada por,

$$N_{N,p,T}(V) = \frac{\int_{V_0}^V V^N \exp(-\beta p V) \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)]}{\int_0^{\infty} dV V^N \exp(-\beta p V) \int ds^N \exp[-\beta u(s^N; L)]}. \quad (3.40)$$

La energía libre dada a partir de la diferencia de energías entre el sistema combinado y el sistema de gas ideal en ausencia del subsistema de N partículas es conocida como la energía libre de Gibbs, G , dada como

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln Q(N, p, T). \quad (3.41)$$

A partir de la ecuación (3.40) podemos ver que la densidad de probabilidad de encontrar un sistema pequeño en una configuración de N partículas (dada por s^N) en un volumen V dado,

es dada como,

$$N(V; \mathbf{s}^N) \propto V^N \exp(-\beta pV) \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.42)$$

donde

$$N(V; \mathbf{s}^N) = \exp\{-\beta [u(\mathbf{s}^N, V) + pV - N\beta^{-1} \ln V]\}. \quad (3.43)$$

Para reducir las coordenadas $\mathbf{s}^N$ y el volumen, sabemos que V es tratado como una coordenada adicional y los movimientos en V satisfacen las mismas reglas de movimientos de prueba que en $\mathbf{s}$. Asumiendo que los movimientos de prueba consisten en un cambio de volumen de V a $V' = V + \Delta V$ donde ΔV un número aleatorio uniformemente distribuido en el intervalo $[-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}]$. Bajo el esquema Metrópolis un movimiento de cambio de volumen aleatorio este cambio de volumen será aceptado con una probabilidad,

$$\text{acc}(0 \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta [u(\mathbf{s}^N, V') - u(\mathbf{s}^N, V)] + p(V' - V) - N\beta^{-1} \ln(V'/V)\}). \quad (3.44)$$

De esta ecuación se observa que en lugar de realizar intentos de cambios en el volumen, se puede realizar intentos de movimientos en la longitud de la caja L o en el logaritmo del volumen [1]. La función partición se puede reescribir como,

$$Q(N, p, T) = \frac{\beta p}{\lambda_B^{3N} N!} \int d(\ln V) V^{N+1} \exp(-\beta pV) \int d\mathbf{s}^N \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.45)$$

de donde si se hace un movimiento aleatorio en $\ln(V)$, la probabilidad de encontrar el volumen V está dada como,

$$N(V, \mathbf{s}^N) \propto V^{N+1} \exp(-\beta pV) \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N; L)], \quad (3.46)$$

de donde esta distribución puede ser muestreada con la siguiente regla de aceptación,

$$\begin{aligned} \text{acc}(0 \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta [u(\mathbf{s}^N, V') - u(\mathbf{s}^N, V)] \\ + p(V' - V) - (N + 1)\beta^{-1} \ln(V'/V)\}). \end{aligned} \quad (3.47)$$

3.5.3 Ensemble gran canónico

El ensemble gran canónico, se caracteriza por tener el potencial químico, μ , el volumen, V , y la temperatura, T , constantes. En algunos sistemas es de gran importancia obtener información del número promedio de partículas en el sistema como función de las condiciones externas. Para ejemplificar el ensemble gran canónico se considera un gas adsorbido que

está en equilibrio con un gas en un reservorio. Las condiciones de equilibrio implican que la temperatura y el potencial químico del gas dentro y fuera del adsorbente debe ser iguales. El gas en contacto con el adsorbente puede considerarse como un reservorio que impone la temperatura y potencial químico en el gas adsorbido, por lo que sólo necesitamos conocer ambas propiedades del reservorio para establecer la concentración de equilibrio.

Partiendo de la función de partición para un ensamble NVT ahora con un intercambio de partículas, se asume que las moléculas en los dos subvolúmenes son partículas idénticas, donde las que se encuentran en el volumen $V_0 - V$ no interactúan y las del volumen V sí lo hacen. Si transferimos una molécula i de un volumen $V_0 - V$ al volumen V , la energía potencial cambia de $u(\mathbf{s}^N)$ a $u(\mathbf{s}^{N+1})$. Por lo tanto, la función de partición del sistema que incluye todas las posibles distribuciones de las M partículas en los dos subvolúmenes es,

$$Q(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M - N)!} \int d\mathbf{s}^{M-N} \int d\mathbf{s}^N \exp \left[-\beta u(\mathbf{s}^N) \right], \quad (3.48)$$

donde en vez de permitir que dos sistemas intercambien volúmenes, observamos qué sucede si el sistema puede intercambiar partículas. La densidad de probabilidad de encontrar un sistema con $M - N$ partículas en un volumen $V' \equiv V_0 - V$ y N partículas en las coordenadas $\mathbf{s}^N$ en un volumen V es,

$$N(\mathbf{s}^N; N) = \frac{V^N V'^{M-N}}{Q(M, V, V', T) \lambda^{3M} N! (M - N)!} \exp[-\beta u(\mathbf{s}^N)]. \quad (3.49)$$

Considerando simetría, la probabilidad de mover una partícula de V' a V debe ser la misma que si se realiza el movimiento contrario. La probabilidad de aceptar este movimiento está dada por

$$\alpha(N \rightarrow N + 1) = \frac{V(M - N)}{V'(N + 1)} \exp(-\beta [u(\mathbf{s}^{N+1}) - u(\mathbf{s}^N)]), \quad (3.50)$$

$$\alpha(N + 1 \rightarrow N) = \frac{V'(N + 1)}{V(M - N)} \exp(-\beta [u(\mathbf{s}^N) - u(\mathbf{s}^{N+1})]). \quad (3.51)$$

Considerando el límite donde el sistema del gas ideal es mucho más grande que el sistema que interactúa $M' \rightarrow \infty$, $V' \rightarrow \infty$, $(M/V') \rightarrow \rho$. Para un gas ideal el potencial químico, μ , está relacionado con el número de densidad, ρ , tal que,

$$\mu = k_B T \ln(\lambda^3 \rho). \quad (3.52)$$

En el límite $(M/N) \rightarrow \infty$, la función partición se reescribe como,

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^M \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int ds^N \exp[-\beta u(s^N)], \quad (3.53)$$

y su densidad de probabilidad

$$N_{\mu VT}(s^N; N) \propto \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta u(s^N)]. \quad (3.54)$$

Las Ecs. (3.53) y (3.54) son las ecuaciones básicas para realizar una simulación Monte Carlo en el ensamble gran canónico [1].

3.6 Ensamble de Gibbs

El ensamble canónico (NVT) empleando la técnica Monte Carlo fue introducido por *Metropolis et al.* [9] en 1953 y ha sido utilizado ampliamente para estudiar las propiedades en equilibrio de los fluidos. Algunas extensiones de este trabajo se realizaron al implementar el ensamble isobárico-isotérmico (NpT) en donde se tenía una presión constante, así como el ensamble gran canónico (μVT) los cuales son los ensambles principales de la metodología básica. Posteriormente se introdujo el ensamble de Gibbs al método Monte Carlo por *Panagiotopoulos* [10], el cual permite el cálculo directo de las propiedades de coexistencia de fase de componentes puros y mezclas a partir de una sola simulación. Este método se validó mediante el cálculo de propiedades de coexistencia de un fluido puro de Lennard-Jones para representar las propiedades de los fluidos reales no polares y esféricos. El ensamble de Gibbs es una metodología empleada para la obtención del equilibrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes. Esta metodología emplea tres movimientos característicos: (i) el desplazamiento y rotación aleatorio de partículas, (ii) el cambio de volumen y (iii) el intercambio de partículas entre cada caja de simulación. El equilibrio termodinámico se obtiene cuando el equilibrio térmico ($T^I = T^{II}$), el equilibrio mecánico ($p^I = p^{II}$) y el equilibrio químico ($\mu^I = \mu^{II}$) se cumplen en las fases denotadas como I y II.

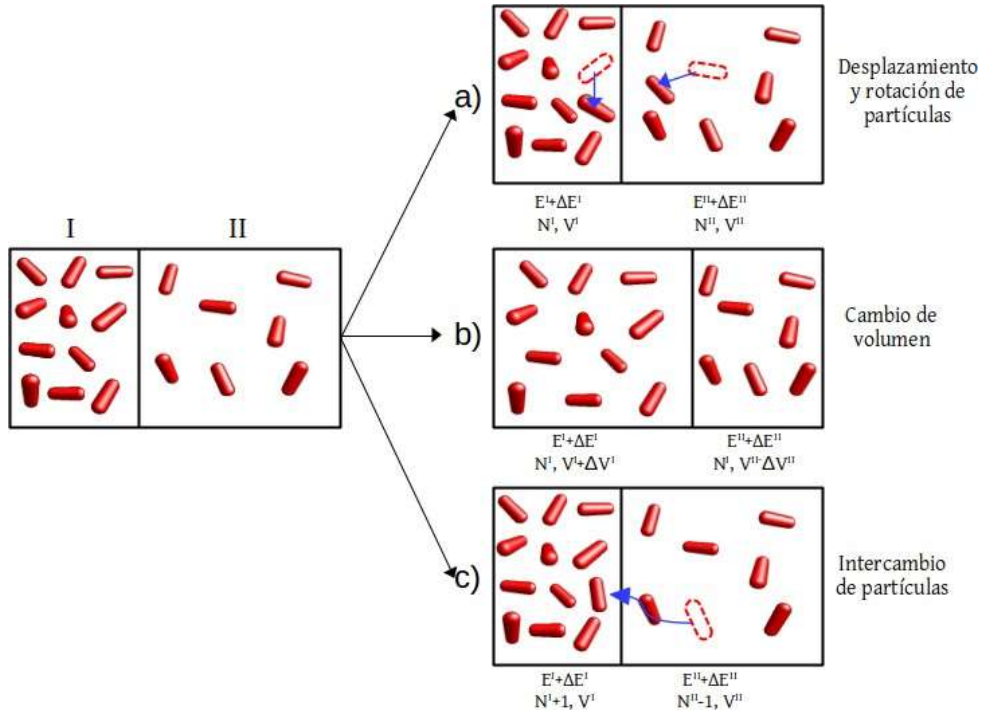


Fig. 3.3: Representación esquemática del ensemble de Gibbs. Panel (a): Desplazamiento y rotación de partículas. Panel (b): Cambio de volumen. Panel (c): Intercambio de partículas.

La Fig. 3.3 muestra en el panel (a) el desplazamiento y rotación de las partículas en la misma región de origen. El panel (b) muestra el cambio de volumen de la región de simulación, en donde la interface que divide a las fases se mueve. El panel (c) muestra el intercambio de partículas entre ambas regiones, lo que resta una partícula a la región de origen y agrega una partícula a la región destino.

Primer movimiento característico: Desplazamiento y rotación de partículas

Se considera el desplazamiento aleatorio de partículas en ambas cajas. La probabilidad P de una fluctuación en un sistema cerrado es,

$$P = \exp(-\Delta E_{min}/k_B T), \quad (3.55)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, ΔE_{min} es el trabajo mínimo requerido para realizar el cambio de forma reversible, T es la temperatura del equilibrio para un sistema de partículas en el ensemble NVT . La condición de equilibrio necesaria para que las configuraciones se aproximen a los promedios termodinámicos correctos para el sistema está dada por,

$$\frac{P(x \rightarrow x')}{P(x' \rightarrow x)} = \exp(-\Delta E_{min}/k_B T), \quad (3.56)$$

donde ΔE_{min} es el trabajo mínimo requerido para llevar al sistema del estado x al estado x' y $P(x \rightarrow x')$ es la probabilidad del desplazamiento. Posteriormente se realiza una rotación aleatoria de la partícula. Se calcula la energía para la posición con la nueva orientación y se acepta el movimiento con el mismo criterio de probabilidad. Por lo tanto, la probabilidad de transición es

$$P = \min(1, \exp[-\Delta E_{min}/k_B T]). \quad (3.57)$$

Para este movimiento, la diferencia en la energía configuracional es

$$\Delta E_{min} = \Delta E^I + \Delta E^{II}, \quad (3.58)$$

dicha energía se calcula y se verifica que la nueva configuración sea aceptada con la probabilidad dada por la Ec. (3.57) [10].

Segundo movimiento característico: Cambio de volumen

Se realizan cambios de volúmenes de las dos cajas, manteniendo el volumen del sistema constante ($V^T = V^I + V^{II}$). Consideramos al cambio de volumen de la caja I igualmente al cambio opuesto en el volumen de la caja II. Las nuevas configuraciones en cada región se obtienen ajustando las posiciones de las partículas en el nuevo volumen, un procedimiento similar a las simulaciones del ensamble NPT . ΔE^I y ΔE^{II} son los cambios resultantes en la energía configuracional de las dos regiones y se agrega la contribución del gas ideal al cambio de entropía del sistema, el trabajo total requerido para llevar a cabo este cambio es

$$\Delta E_{min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I k_B T \ln \frac{V^I + \Delta V}{V^I} - N^{II} k_B T \ln \frac{V^{II} + \Delta V}{V^{II}}. \quad (3.59)$$

En el equilibrio se considera que la caja II es mucho más grande que la caja I y sus propiedades no se ven afectadas por el pequeño cambio de volumen, por lo que se tendrá un criterio de aceptación para la nueva configuración a partir de la Ec. (3.56), equivalente al criterio para un ensamble isobárico-isotérmico (NPT) dado por

$$P = \min \left[1, \exp \left(-\frac{\Delta E^I + \Delta E^{II} - N^I k_B T \ln \frac{V^I + \Delta V}{V^I} - N^{II} k_B T \ln \frac{V^{II} + \Delta V}{V^{II}}}{k_B T} \right) \right]. \quad (3.60)$$

A partir de las ecuaciones se establece que el equilibrio del sistema total se dará en una configuración en donde la presión en ambas regiones sea idéntica [10].

Tercer movimiento característico: Intercambio de partículas

Se considera el intercambio de partículas, es decir, una partícula aleatoria pasa de la caja II a la caja I o viceversa. No se consideran efectos de la interfaz para la superficie que los divide. Por lo tanto, el cambio de energía será,

$$\begin{aligned} \Delta E_{min} = \Delta E^I + \Delta E^{II} + N^I k_B T \ln \frac{N^I + 1}{N^I} + N^{II} k_B T \ln \frac{N^{II} - 1}{N^{II}} \\ + k_B T \ln \frac{V^{II}}{N^{II} - 1} - k_B T \ln \frac{V^I}{N^I + 1} . \end{aligned} \quad (3.61)$$

Se tendrá un criterio de aceptación para la nueva configuración dado a partir de la Ec. (3.54), equivalente al criterio para un ensamble gran canónico (μVT) en la caja I, si la caja II es infinita. La probabilidad de aceptación está dada por,

$$P = \min \left[1, \exp - \Delta E^I + \Delta E^{II} + k_B T \ln \frac{V^{II}(N^I + 1)}{N^{II}V^I} / k_B T \right] . \quad (3.62)$$

El equilibrio del sistema total se dará en una configuración en donde el potencial químico en ambas regiones sea idéntico [10]. Por lo tanto, el ensamble de Gibbs combina elementos de los ensambles NVT , NPT y μVT con dos regiones en equilibrio termodinámico que se rigen bajo las siguientes condiciones,

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} & \text{Equilibrio térmico} & \quad - \\ p^I &= p^{II} & \text{Equilibrio mecánico} & \quad - \\ \mu^I &= \mu^{II} & \text{Equilibrio químico} & \quad - \end{aligned} \quad (3.63)$$

3.6.1 Resultados de prueba para un fluido Lennard-Jones

Para el cálculo de la coexistencia líquido-vapor empleamos un fluido caracterizado por un potencial del tipo Lennard-Jones a temperaturas reducidas que van desde el punto triple hasta el punto crítico del fluido. Los resultados obtenidos se comparan con datos de simulación

molecular reportados en la literatura. El equilibrio líquido vapor fue determinado haciendo uso de la simulación Monte Carlo empleando el ensamble de Gibbs. La configuración inicial en cada celda era una red cúbica centrada en el cuerpo, de manera que la distribución fuera apropiada para la densidad inicial en cada región. Se utilizó un sistema de 1000 partículas (500 en cada caja) en una primera simulación y 512 partículas (256 partículas en cada caja) para una segunda toma de datos. Las condiciones de frontera fueron impuestas. Para obtener un punto en la curva de coexistencia líquido-vapor se realizaron 1 500 000 movimientos MC para equilibrar el sistema y 3 000 000 movimientos MC para promediar. El desplazamiento máximo y el cambio de volumen lineal fueron ajustados para obtener una aceptación entre el 30% y 60% para ambos movimientos. Los parámetros iniciales fueron: para el cambio de posición $\Delta r = 0.2 \sigma$ y $\Delta v = 15.0 \sigma^3$ para el cambio de volumen, en unidades de σ . Para el intercambio de partículas se eligió de manera aleatoria la caja que recibiría la partícula y la caja de origen, así como la partícula a mover. El parámetro de inserción fue de 20 partículas, de manera que la aceptación se mantuviera entre un 1 – 3 %. Por otra parte, la presión fue determinada a partir del virial, con la Ec. (3.38). Debido a que la interacción fue truncada en un radio de corte igual a $r_c = 3\sigma$, se requirió utilizar correcciones de cola para la energía y presión expresadas en las Ecs. (3.25) y (3.26), respectivamente. Se utilizó una lista de Verlet en donde $r^2 = (r_c + 2 \cdot dL)^2$. A través de toda la tesis se utilizan las siguientes unidades reducidas: $r^* = r/\sigma$, $\rho^* = N\sigma^3/V$, $T^* = k_B T/\epsilon$, $p^* = p\sigma^3/\epsilon$, $E^* = E/\epsilon$.

Table 3.1: Resultados de las propiedades de coexistencia líquido-vapor para un fluido LJ empleando ensamble de Gibbs con $N = 512$.

T^*	ρ_l^*	ρ_v^*	E_l^*	E_v^*	p_v^*	p_l^*
0.75	0.820(5)	0.004(1)	-5.894(44)	-0.038(38)	0.003(1)	0.022(33)
0.75*	0.820(6)*	0.003(1)*	-5.900(50)*	-0.030(2)*	0.002(1)*	0.004(20)*
0.90	0.751(7)	0.014(2)	-5.305(53)	-0.140(47)	0.012(2)	0.019(37)
0.90*	0.753(7)*	0.012(1)*	-5.320(30)*	-0.113(14)*	0.010(1)*	0.002(32)*
1.00	0.700(10)	0.030(4)	-4.887(72)	-0.275(54)	0.025(3)	0.028(41)
1.00*	0.698(3)*	0.028(3)*	-4.870(30)*	-0.255(31)*	0.024(2)*	0.007(15)*
1.15	0.606(19)	0.072(7)	-4.170(126)	-0.622(80)	0.060(4)	0.061(39)
1.15*	0.606(12)*	0.076(7)*	-4.170(80)*	-0.657(12)*	0.061(7)*	0.062(11)*
1.30	0.211(53)	0.440(55)	-3.040(338)	-1.580(359)	0.119(13)	0.126(37)
1.30*	0.240(20)*	0.450(30)*	-3.100(120)*	-1.740(130)*	0.125(7)*	0.114(7)*

* Datos de simulación reportados en la Ref. [10].

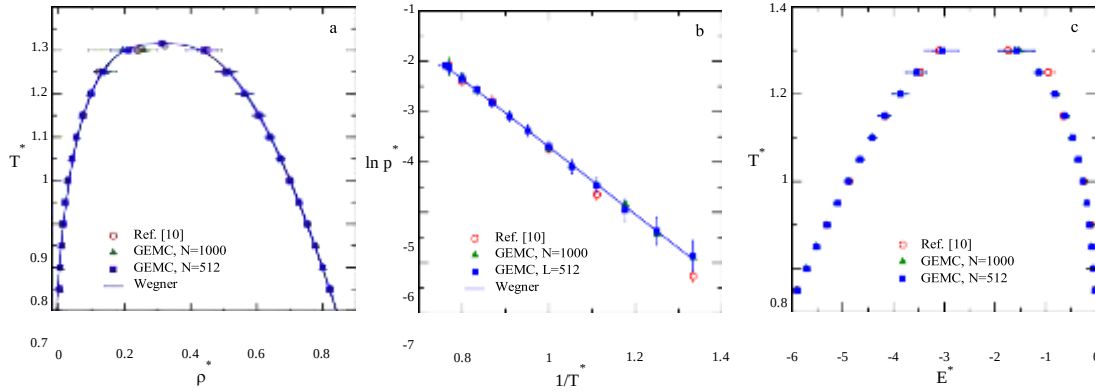


Fig. 3.4: Panel (a): Equilibrio líquido-vapor para un fluido Lennard-Jones. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Los círculos sólidos muestran los datos de la Ref. [10] en comparación con los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para $N = 1000$ (triángulos) y $N = 512$ (diamantes). Panel (b): Se identifican de igual forma que el panel a pero para la presión de vapor en la representación de Clausius-Clapeyron. Panel c: mismos datos del panel a para la energía interna.

A partir de la Fig. 3.4 panel (a), podemos observar el diagrama de coexistencia líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Lennard-Jones, lo que significa que es un fluido no polar y esférico. El panel (b) muestra la relación entre la presión de vapor y la temperatura, teniendo un comportamiento decreciente. En panel (c) se observa la curva de energía respecto a la temperatura en donde se encuentra ligeramente asimétrica a la derecha. De igual forma, al comparar las simulaciones con distintos números de partículas $N = 512$ y $N = 1000$, donde no se distingue una gran diferencia entre ambas simulaciones. En la Fig. 3.4 en el panel (a) al (c) podemos observar propiedades críticas como la densidad, temperatura, presión y energía.

3.7 Propiedades críticas

Conocer el punto crítico de un diagrama de coexistencia de fase es importante ya que nos otorga el valor en el cual la densidad de vapor y la densidad del líquido son iguales a determinada temperatura. El cálculo de estos puntos críticos se realizó mediante las siguientes técnicas.

3.7.1 Diámetros rectilineales

Para obtener los valores de la temperatura crítica T_c^* , densidad crítica ρ_c^* y presión crítica p_c^* se aproximaron los datos de simulación bajo las siguientes ecuaciones correspondientes a diámetros rectilineales.

$$\frac{\rho_l^* + \rho_v^*}{2} = a + bT^*, \quad (3.64)$$

$$\rho_l^* - \rho_v^* = c \left(1 - \frac{T^*}{T_c^*} \right)^\beta, \quad (3.65)$$

$$\ln p^* = d + \frac{e}{T^*}, \quad (3.66)$$

donde ρ_l^* y ρ_v^* son la densidad del líquido y del vapor respectivamente. Para la Ec. (3.65) se asume que el valor del exponente crítico como $\beta = 1/3$. A partir de una regresión lineal por mínimos cuadrados se obtuvieron los valores de las constantes a, b, c, d, e [11].

3.7.2 Expansión de Wegner

Para tener una mejor aproximación al punto crítico es necesario hacer una corrección a los resultados obtenidos empleando diámetros rectilíneos. A partir de la expansión de Wegner podemos obtener el exponente crítico efectivo ya que el exponente crítico clásico no describe con precisión la curva de equilibrio líquido-vapor. Por lo tanto, el coeficiente crítico efectivo está definido como,

$$\beta_e = \frac{\partial \ln(\rho_l - \rho_v)}{\partial \ln|t|}, \quad (3.67)$$

donde $t = 1 - T/T_c$. En el límite para valores pequeños donde t se encuentra por debajo del punto crítico

$$(\rho_l - \rho_v) = B_0|t|^\beta, \quad (3.68)$$

donde B_0 es el término de amplitud principal. Wegner demostró que lejos del punto crítico, la ecuación (3.66) podía escribirse en forma de expansión que, de forma general, está dada por

$$\rho_\pm = \rho_c + C_1|t|^\varphi + C_2|t| + C_3|t|^{\varphi + \Delta_1} + \dots \pm \frac{1}{2}(B_0|t|^\beta + B_1|t|^{\beta + \Delta_1} + B_2|t|^{\beta + 2\Delta_1} + \dots), \quad (3.69)$$

donde ρ_- y ρ_+ son las densidades de líquido y vapor respectivamente. Simplificando la ecuación (3.67) dado que se asume que al estudiar temperaturas cercanas al punto crítico los términos lejanos pueden ser despreciados, se obtiene:

$$\rho_\pm = \rho_c + C_2|t| \pm \frac{1}{2}B_0|t|^\beta. \quad (3.70)$$

Se obtuvieron los valores estimados para ρ_c, T_c, β, C_2 y B_0 aproximándolos bajo un método no lineal de mínimos cuadrados [11].

3.8 Conclusiones

El método de Monte Carlo ha sido útil a lo largo de la historia de la simulación molecular ya que proporciona las propiedades de coexistencia líquido-vapor de fluidos para los cuales se conoce su factor de Boltzmann y se emplea la función de partición de cada ensamble. Es importante reconocer que cada ensamble cuenta con una función de partición distinta que depende de las condiciones del sistema, por lo que, si estas son empleadas al mismo tiempo en un ensamble de Gibbs es posible conocer más propiedades termodinámicas en un solo ensamble. El ensamble de Gibbs ha reducido el tiempo de cómputo necesario para el cálculo de propiedades así como su uso en conjunto con el método Monte Carlo han dado una herramienta más para el análisis de fluidos para los cuales es difícil realizar una toma de datos de manera experimental.

Capítulo 4

Fluidos Lennard-Jones dipolar y cuadrupolar

En este capítulo se realizan cálculos de la coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos del tipo Lennard-Jones multipolares empleando simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Se muestran curvas de equilibrio líquido-vapor y de presión de vapor. Se analizó el efecto del momento dipolar y cuadrupolar en las propiedades críticas. El aumento del momento dipolar y cuadrupolar provoca un incremento en la temperatura, presión y densidad crítica. Adicionalmente, se obtuvo el equilibrio líquido-vapor de fluidos con ambos momentos, dipolar y cuadrupolar. Finalmente, los datos de simulación fueron empleados para predecir el comportamiento de fases de fluidos reales como la metilamina y el clorometano. En ambos casos la concordancia entre la simulación y los datos experimentales fue satisfactoria.

4.1 Modelo

Nosotros consideramos un sistema de partículas esféricas de núcleo suave interactuando bajo un potencial intermolecular del tipo Lennard-Jones caracterizado con dipolos y cuadrupolos en sus centros. El potencial de interacción de moléculas esféricas con momentos dipolar y cuadrupolar, $u(r, \omega_1, \omega_2)$, se puede escribir de la siguiente manera,

$$u(r, \omega_1, \omega_2) = u^{\text{LJ}}(r) + u^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2) + u^{QQ}(r, \omega_1, \omega_2) + u^{\mu Q}(r, \omega_1, \omega_2), \quad (4.1)$$

donde r es la distancia entre los centros de masa de las moléculas, $\omega_i \equiv \{\theta_i, \varphi_i\}$ representa la orientación de cada distribución de carga, θ_i y φ_i son los ángulos polares y azimutales para la distribución de carga lineal con respecto al eje definido por la distancia intermolecular r .

En la Ec. (4.1) $u^{LJ}(r)$ es el potencial de Lennard-Jones, $u^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2)$ es el potencial dipolo-dipolo, $u^{QQ}(r, \omega_1, \omega_2)$ es el potencial cuadrupolo-cuadrupolo y $u^{\mu Q}(r, \omega_1, \omega_2)$ es el potencial dipolo-cuadrupolo. El potencial de Lennard-Jones está dado de la forma,

$$u^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

donde ϵ es la profundidad del potencial y σ el diámetro de la partícula [1]. El potencial dipolo-dipolo, $u^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2)$, está dado por,

$$u^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2) = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r^5}, \quad (4.3)$$

o bien, escrito en términos de los ángulos de orientación,

$$u^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2) = \frac{\mu^2}{r^3} (c\gamma_{12} - 3c_1c_2), \quad (4.4)$$

donde μ es el momento dipolar, $c_1 = \cos(\theta_1)$, $c_2 = \cos(\theta_2)$ y $c\gamma_{12} = \cos(\gamma_{12})$. El potencial cuadrupolo-cuadrupolo tiene la forma:

$$u^{QQ}(r, \omega_1, \omega_2) = \frac{3Q^2}{4r^5} \left[1 - 5c_1^2 - 5c_2^2 - 15c_1^2c_2^2 + 2(c\gamma_{12} - 5c_1c_2) \right], \quad (4.5)$$

donde Q es el momento cuadrupolar. La contribución del potencial dipolo-cuadrupolo viene dada como [12]:

$$u^{\mu Q} = -\frac{3\mu Q}{2r^4} (c_1 - c_2)(1 + 5c_1c_2 - 2c\gamma_{12}). \quad (4.6)$$

Por otra parte, para simular un fluido dipolar es necesario considerar las interacciones dipolares de largo alcance. Existen dos métodos para tratar los efectos de largo alcance en las simulaciones de fluidos polares: las sumas de Ewald (EW, en inglés) y el campo de reacción (Reaction Field, en inglés). En este trabajo utilizaremos la técnica de Reaction Field (RF, por sus siglas en inglés) para considerar las fuerzas de largo alcance. En el método de RF, el campo en un dipolo en una simulación consiste de dos partes: la primera es la contribución de corto alcance de moléculas situadas dentro de una esfera formada por un radio de corte y la segunda surge de las moléculas fuera del radio de corte. Estas moléculas son reemplazadas por un dieléctrico continuo que produce un campo de reacción dentro de la esfera [1]. El efecto de este continuo se toma en cuenta al incluir un nuevo término en el potencial dipolar.

Dentro de la geometría de RF, el potencial de interacción del par dipolar es

$$u_{RF}^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 r)(\mu_2 r)}{r^5} - \frac{2(\epsilon_{RF}-1)}{2\epsilon_{RF}+1} \frac{\mu_1 \mu_2}{r_c^3}, & \text{si } r < r_c \\ 0, & \text{si } r \geq r_c \end{cases}, \quad (4.7)$$

donde r_c es el radio de corte y ϵ_{RF} la constante dieléctrica del continuo [13]. Para los fluidos cuadrupolares no se considera las interacciones cuadrupolares de largo alcance. Es decir, cualquier contribución cuadrupolar en $r \geq r_c$ es igual a cero.

En la Fig. 4.1 se muestra el potencial Lennard-Jones con las diferentes contribuciones de los potenciales dipolo-dipolo, cuadrupolo-cuadrupolo y dipolo-cuadrupolo para un momento dipolar $\mu^2 = 0.25$ y un momento cuadrupolar $Q^2 = 2.0$ así como ángulos $\theta_1 = 90^\circ$, $\theta_2 = 90^\circ$ y $\gamma_{12} = 30^\circ$. Se observa que cada una de estas contribuciones aumenta la profundidad del potencial debido a la interacción electrostática entre las moléculas.

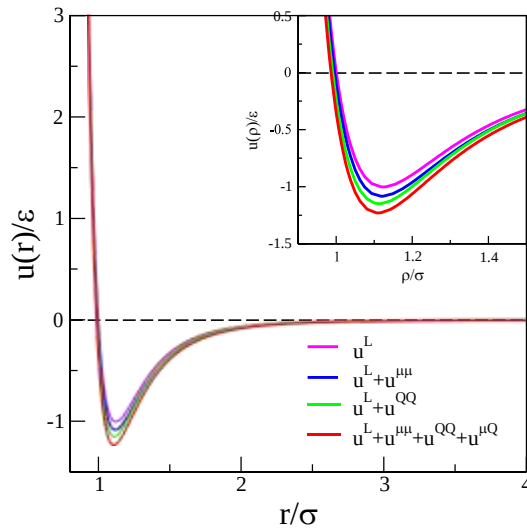


Fig. 4.1: Potencial de Lennard-Jones más la contribución dipolo-dipolo, cuadrupolo-cuadrupolo y dipolo-cuadrupolo.

4.2 Método de simulación

Para determinar el equilibrio líquido-vapor de moléculas esféricas con dipolo y cuadrupolo empleamos el método de simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Este método fue desarrollado por Panagiotopoulos en 1987 [10] y permite la determinación directa de la curva de coexistencia líquido-vapor. Esta técnica envuelve tres tipos de movimientos. El primer movimiento realiza un desplazamiento de la partícula con una simulación de ensamble *NVT* convencional en la región de simulación. El segundo paso consiste en un cambio de

volumen, mientras una caja aumenta ΔV en su volumen, la segunda caja disminuye un $-\Delta V$. La aceptación de este movimiento se da a partir del criterio de probabilidad de un ensamble NpT en simulación MC, asumiendo que la presión es la misma en ambas fases. El tercer y último movimiento realiza un intercambio de partículas en ambas cajas con una probabilidad de aceptación dada por una simulación MC de un ensamble μVT , una descripción más amplia de este proceso se da en el capítulo 3. Obtuvimos los datos del equilibrio líquido-vapor para fluidos del tipo Lennard-Jones, $L^* = 0$, utilizando la técnica del ensamble de Gibbs. Para las simulaciones fueron utilizadas 512 partículas, realizando un barrido en las temperaturas hasta acercarse a la temperatura crítica. El potencial de Lennard-Jones fue truncado en un valor $r_c = 3\sigma$ y se agregaron las correcciones de cola al asumir un fluido uniforme después del radio de corte. Las interacciones dipolares de largo alcance fueron consideradas dentro de una geometría de RF al incluir un término de RF en el potencial así como la adición de un término propio de RF como corrección de cola. La interacción dipolar se truncó en $r_c = 3\sigma + L$ y la constante dieléctrica se igualó en ambas fases: $\epsilon_{RF}(\text{líquido}) = \epsilon_{RF}(\text{vapor}) = \infty$. Al asumir un fluido uniforme más allá del radio de corte, la contribución del cuadrupolo a las correcciones de cola se disipan. Se realizaron simulaciones con 3 000 000 ciclos para promediar y 1 500 000 ciclos para equilibrar y obtener los puntos de coexistencia en la curva de equilibrio líquido-vapor. Un ciclo de simulación consiste en un intento de mover cada partícula en ambas cajas, seguido de un intento de cambio de volumen y N_{ex} intentos de intercambiar partículas entre las cajas de simulación. Se estima un aproximado de 1 – 3 % de aceptación para la inserción de partículas y alrededor del 30 – 60 % de aceptación para cambio de volumen y traslación de partículas. Los parámetros iniciales fueron: para el cambio de posición $\Delta r = 0.2 \sigma$ y $\Delta v = 3.0 \sigma^3$ para el cambio de volumen. Para el intercambio de partículas se eligió de manera aleatoria la caja que recibiría la partícula y la caja de origen, así como la partícula a mover. El parámetro de inserción fue de 50 partículas. Por otra parte, la presión fue determinada a partir del virial, con la Ec. (3.39). Se utilizó una lista de Verlet en donde $r^2 = (r_c \mp 2 \cdot dL)^2$ y la lista se actualiza cada 20 pasos. Se hizo uso de las siguientes definiciones de propiedades reducidas: $\mu^{*2} = \mu^2/\epsilon\sigma^3$, $Q^{*2} = Q^2/\epsilon\sigma^5$ donde μ es el momento dipolar y Q es el momento cuadrupolar. La temperatura crítica, T_c^* , densidad crítica, ρ_c^* y presión crítica, p_c^* , fueron estimadas empleando la expansión de Wegner.

4.3 Resultados

Se obtuvieron las curvas de coexistencia líquido-vapor para fluidos con momento dipolar de $\mu^{*2} = 0.0, 1.0$ y 2.0 y fluidos Lennard-Jones con momento cuadrupolar con $Q^{*2} = 0.0, 1.0$

y 1.5. Los resultados de la simulación son presentados en la Fig. 4.2. En todos los casos, los errores estimados fueron obtenidos de las desviaciones estándar.

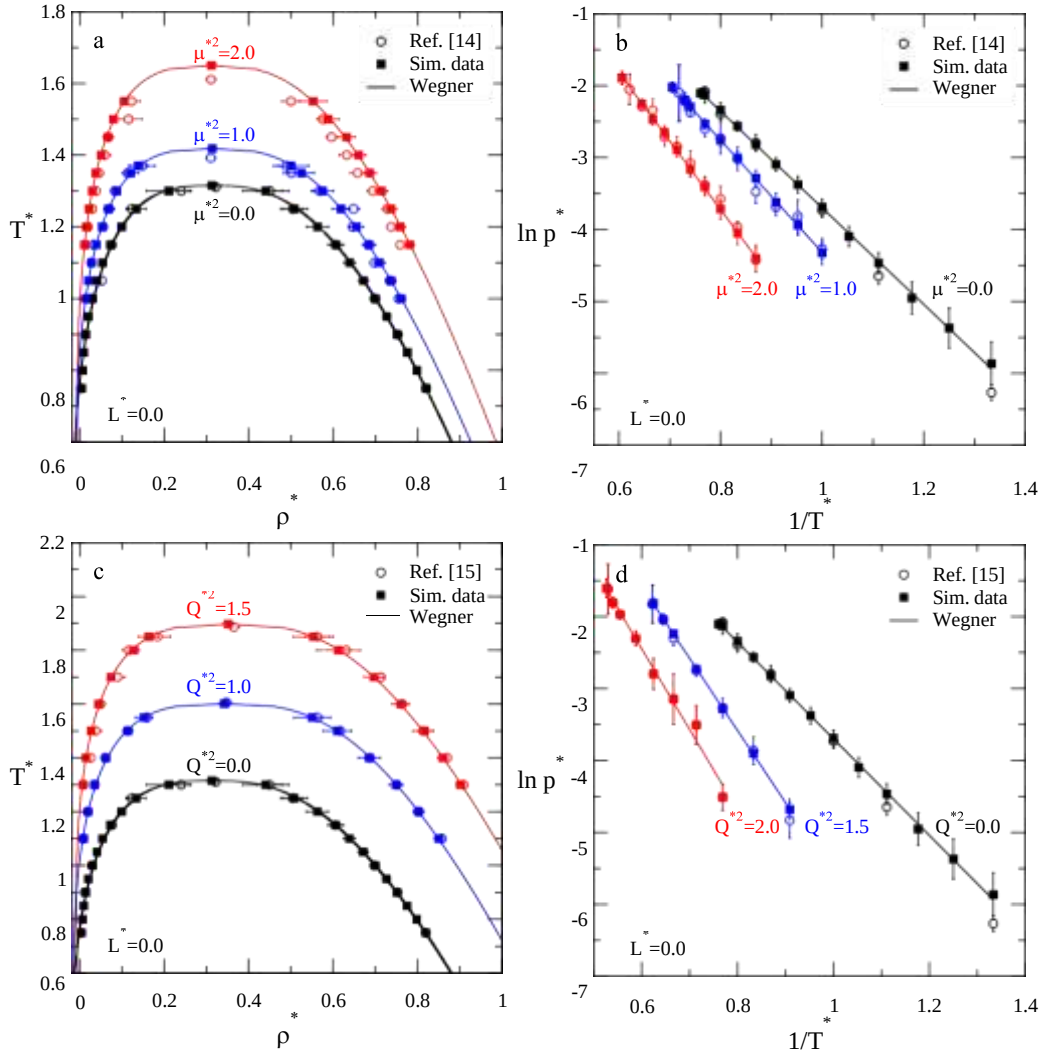


Fig. 4.2: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Lennard-Jones. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolato con $N=512$, en comparación con los datos de la Ref. [14] y [15] (círculos vacíos). Datos para un dipolo reducido $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul) y $\mu^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación, en comparación con los resultados de la Ref. [14]. Panel (c): Los datos se encuentran en unidades reducidas y un cuadrupolo reducido $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.5$ (azul) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo) comparados con los datos de la Ref. [15]. Panel (d): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación para cuadrupolos dados en el panel c.

En la Fig. 4.2 panel (a) y (b) se muestran datos de simulación en el ensamble de Gibbs de fluidos del tipo LJ a diferentes valores del momento dipolar ($\mu^{*2} = 0.0, 1.0, 2.0$) y momento

cuadrupolar $Q^{*2} = 0.0$. Los paneles (c) y (d) muestran los datos de simulación de fluidos del tipo LJ a diferentes valores de momento cuadrupolar ($Q^{*2} = 0.0, 1.0, 1.5$) y momento dipolar $\mu^{*2} = 0.0$. Los resultados obtenidos en las simulaciones en el ensamble de Gibbs de este trabajo son comparados con los datos obtenidos por *Smit et al.* para un potencial LJ dipolar [14] y un potencial LJ cuadrupolar [15]. Los símbolos llenos corresponden a nuestros datos de simulación y los símbolos vacíos corresponden a los datos de simulación reportados en las referencias [14] y [15], la línea continua corresponde a la aproximación de Wegner. En la Fig. 4.2 (a) y (c) se muestra el diagrama de equilibrio líquido-vapor de los fluidos. En esta figura se observa que la temperatura crítica es más sensible a μ^* , tal que, a medida que aumenta el valor del momento dipolar, aumenta su temperatura crítica, T_c^* , y su densidad crítica, ρ_c^* , no se ve afectada significativamente. En la Fig. 4.2 (b) y (d) se muestran los datos de simulación del mismo sistema del panel (a) y (c) pero en la representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor, es decir, $\ln(p^*)$ vs $1/T^*$. En esta figura se observa que el momento dipolar disminuye la presión de vapor a una temperatura dada, al igual que ocurre en un fluido no polar. Los datos de simulación para presión concuerdan muy bien con los datos reportados en la Ref. [14]. En el caso particular de $\mu^{*2} = Q^{*2} = 0.0$, algunas pequeñas diferencias son observadas a bajas temperaturas cuando se comparan con los datos de simulación de la Ref. [10].

En la Fig. 4.3 se muestran los datos de simulación en el ensamble de Gibbs de fluidos del tipo LJ a distintos valores de momentos multipolares. Se realizaron barridos en los valores de momento dipolar y cuadrupolar en conjunto. Para el panel (a) y (b) se mantuvo un momento dipolar reducido de $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos de $Q^{*2} = 0.0$ (fluido LJ dipolar), 1.0, 1.5 y 2.0. Para los paneles (c) y (d) se mantuvo un momento cuadrupolar reducido de $Q^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos de $\mu^{*2} = 0.0$ (fluido LJ cuadrupolar), 1.0, 2.0 y 3.0. En la Fig. 4.3 (a) se muestra el diagrama de coexistencia líquido-vapor para un fluido con interacción dipolar-cuadrupolar cuando se mantiene el dipolo fijo, se observa que la temperatura crítica es sensible al momento cuadrupolar Q^* , de tal manera que cuando aumenta el momento cuadrupolar, la temperatura crítica, T_c^* incrementa. En el panel (c) de la Fig. 4.3 se muestra el fluido con un momento cuadrupolar fijo y momento dipolar cambiante, al igual que el panel (a), la temperatura crítica aumenta a medida que el momento dipolar crece, aunque el crecimiento se da en menor medida que la configuración del panel (a). En ambos casos la densidad crítica es poco variable, puede considerarse idéntica a la densidad crítica de un fluido dipolar o cuadrupolar respectivamente. En el panel (b) y (d) de la Fig. 4.3 se muestran los datos de simulación de los sistemas de los paneles (a) y (c) en su representación de la presión de vapor, es decir, $\ln(p^*)$ vs $1/T^*$. De la Fig. 4.3 panel (b) se observa que, al mantener fijo el valor del momento dipolar, el incremento del cuadrupolo provoca un ligero

aumento en el valor de la presión crítica, mientras que en el caso contrario, el panel (d) mantiene fijo el cuadrupolo y al cambiar los valores del momento dipolar, la presión crítica es poco variable, es decir, es casi constante. Ambas interacciones polares disminuyen la presión de vapor.

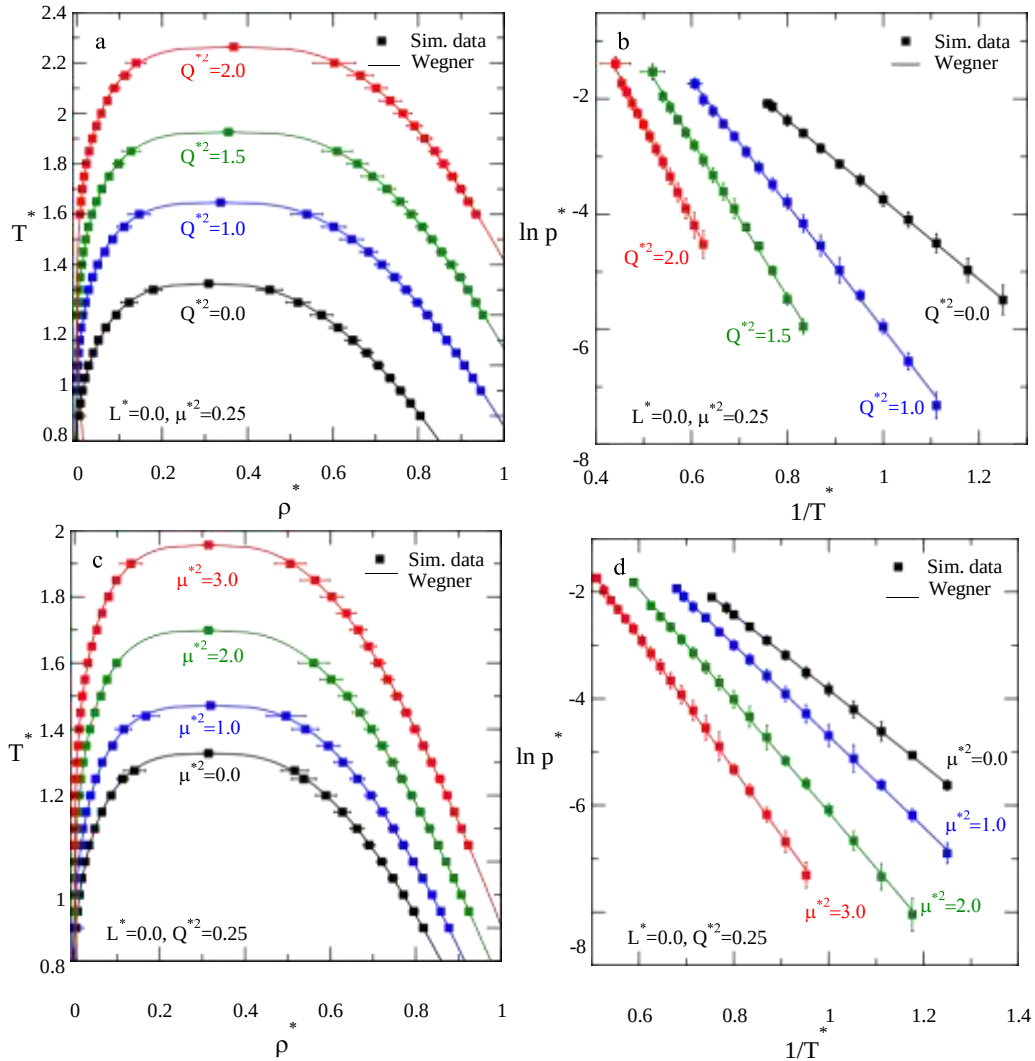


Fig. 4.3: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Lennard-Jones. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolados con $N=512$. Datos para moléculas con un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación (cuadros rellenos) para $\mu^{*2} = 0.25$. Panel (c): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial LJ. Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación (cuadros rellenos) para $Q^{*2} = 0.25$.

4.4 Fluidos reales

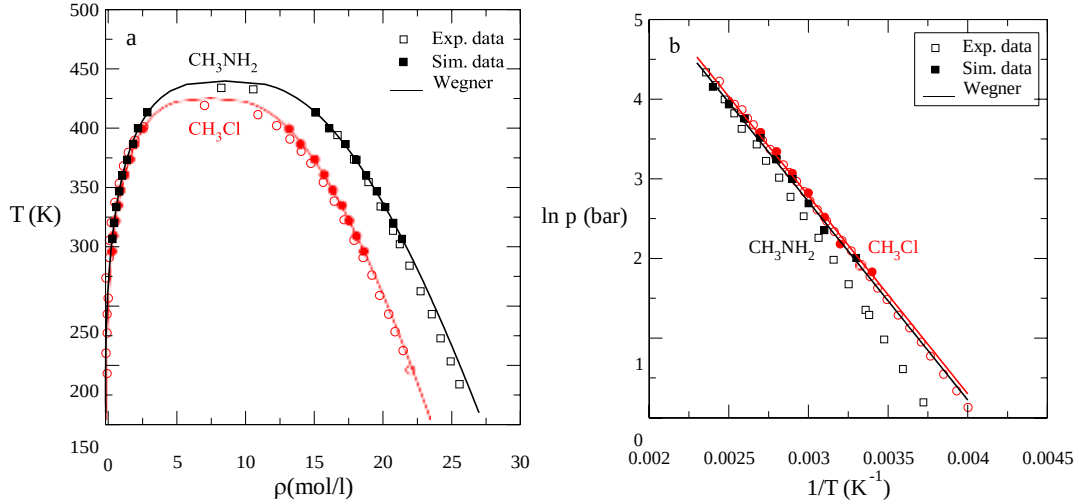


Fig. 4.4: Coexistencia líquido-vapor para los fluidos clorometano (CH₃Cl, círculos rojos) y metilamina (CH₃NH₂, cuadros negros). Los símbolos vacíos representan datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos de simulación obtenidos por GEMC para $L^* = 0$ con un momento dipolar $\mu^{*2} = 2.0$, la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor. Panel (b): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión.

Para transformar las unidades reducidas a valores reales es necesario utilizar las siguientes ecuaciones [17], $T(K) = T^*(\epsilon/k_B)$, $\rho(\text{mol/l}) = \frac{10000\rho^c}{6.023(\sigma(\text{\AA}))^3}$, $p(\text{bar}) = \frac{p_c^* \cdot (\epsilon/k_B) \cdot 1.3805}{(\sigma(\text{\AA}))^3}$, $\mu(D) =$

$[\mu^{*2}(\epsilon/k)(1.3805 \times 10^{-4})(\sigma(\text{\AA}))^3]^{1/2}$, $Q(B) = [Q^{*2}(\epsilon/k)(1.3805 \times 10^{-4})(\sigma(\text{\AA}))^5]^{1/2}$. Al tener las simulaciones correspondientes se compararon los datos experimentales del clorometano (CH₃Cl) y la metilamina (CH₃NH₂) con los datos de simulación correspondientes a $L^* = 0$ y $\mu^{*2} = 2.0$, así como los parámetros de potencial $\epsilon/k = 257.81 \text{ K}$ y $\sigma = 4.12 \text{\AA}$ para el clorometano y $\epsilon/k = 266.76 \text{ K}$ y $\sigma = 3.93 \text{\AA}$ para la metilamina, estos parámetros fueron obtenidos en la Ref. [17]. En la Fig. 4.4 se muestra su diagrama de coexistencia (panel a) y la relación entre el inverso de la temperatura con el logaritmo de la presión de vapor (panel b) para ambos fluidos. En la Fig. 4.4 panel (a) se observa que la metilamina tiene un punto crítico superior al del clorometano, de igual forma para ambos fluidos se encuentra gran concordancia entre los datos experimentales y los datos de nuestra simulación en el diagrama de densidad contra temperatura, sin embargo en el diagrama del inverso de la temperatura contra el logaritmo de la presión se muestra una ligera desviación para la metilamina respecto a los valores experimentales, mientras que para el clorometano la tendencia se mantiene de la misma forma. Por lo tanto, podemos reconocer que incluso cuando existe coincidencia en el diagrama de coexistencia, las presiones pueden no coincidir, una manera de mejorar

estas tendencias es proponiendo otros parámetros de potencial que mejoren la relación entre ambos datos.

4.5 Conclusiones

En este trabajo presentamos los resultados de simulación de curvas de existencia líquido-vapor para fluidos Lennard-Jones con momentos multipolares. Los datos presentados en este capítulo para fluidos Lennard-Jones con momento dipolar y cuadrupolar coinciden con datos de simulación reportados en la literatura. Se mostró que el cuadrupolo y dipolo cambian las densidades críticas de distinta forma, el dipolo disminuye ligeramente la densidad crítica y el cuadrupolo la incrementa. Ambas interacciones aumentan la temperatura crítica ya que la interacción electrostática es atractiva comparada con un fluido no polar y por lo tanto requiere mayor energía para aumentar la distancia intermolecular entre moléculas polares. El dipolo no afecta de manera significativa el valor de la presión crítica, a diferencia del cuadrupolo que aumenta ligeramente sus valores. De las simulaciones nuevas con fluido dipolar-cuadrupolar se concluye que las interacciones dipolares proporcionan poca energía de enlace a los fluidos densos debido a la dificultad de empaquetar dipolos en tres dimensiones, mientras que las interacciones cuadrupolares contribuyen con más energía de enlace a los fluidos debido a sus propiedades geométricas. Finalmente, utilizamos los resultados de las curvas de coexistencia obtenidas con el método de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para describir el equilibrio líquido-vapor de la metilamina y el clorometano para ajustar los parámetros del potencial a los valores de la temperatura y densidad reales para estos fluidos. Obtuvimos gran concordancia entre los datos experimentales y los datos de simulación para la densidad y presión de vapor. Hemos mostrado cómo se pueden utilizar los resultados de la simulación empleando el ensamble de Gibbs para fluidos reales. Esto nos indica que el potencial de Lennard-Jones con momentos multipolares es confiable para calcular las propiedades para fluidos reales. Mediante simulación Monte Carlo es posible calcular propiedades termodinámicas de fluidos reales para los cuales los datos experimentales son limitados.

Capítulo 5

Fluidos Kihara lineal dipolar y cuadrupolar

En este capítulo se realizan los cálculos de la coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos lineales del tipo Kihara empleando simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Se muestran curvas de equilibrio líquido-vapor y de presión de vapor para fluidos lineales con diferente elongación e interacciones del tipo dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Se analizó el efecto de la forma molecular y del momento dipolar y cuadrupolar en las propiedades críticas. Adicionalmente, se emplearon los datos de simulación para predecir el comportamiento de fases de fluidos reales como el etano, la etilamina, trifluoroetano, el dióxido de carbono, entre otros. En todos los casos la concordancia entre la simulación y los datos experimentales fue satisfactoria.

La mecánica estadística de moléculas no esféricas ha tomado relevancia en los últimos años tanto para las teorías de perturbación, como los métodos de simulación. Se destaca el interés de identificar la influencia de la forma de las moléculas y su dependencia multipolar en el equilibrio de fase, así como su efecto en las propiedades críticas. Para esto se realizó la simulación de moléculas no esféricas como lo son los esferocilindros prolatos a distintas elongaciones y diferentes valores de momentos multipolares.

5.1 Modelo

Haciendo uso de la propuesta utilizada por *Carlos Vega et al.* [4] basada en una teoría de perturbación para fluidos no esféricos en donde se utiliza el potencial de Kihara, nosotros consideramos un sistema de partículas esferocilíndricas de longitud L interactuando bajo un potencial intermolecular tipo Kihara con dipolos y cuadrupolos puntuales incrustados. El potencial de interacción de moléculas esferocilíndricas con momentos dipolar y cuadrupolar $u(r, \omega_1, \omega_2)$, está dado de la forma,

$$u(r, \omega_1, \omega_2) = u^K(r, \omega_1, \omega_2) + u^{\mu\mu}(r, \omega_1, \omega_2) + u^{QQ}(r, \omega_1, \omega_2) + u^{\mu Q}(r, \omega_1, \omega_2). \quad (5.1)$$

Para más detalles revisar la sección 4.1. Por otra parte, la fracción de empaquetamiento en el punto crítico, η_c , está definida como, $\eta_c = \rho_c V_m$ donde V_m es el volumen molecular dado como,

$$V_m = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \left(1 + \frac{3}{2} L^* \right), \quad (5.2)$$

donde $L^* = L/\sigma$. La variación de la temperatura crítica reducida ΔT_c^* está definida como,

$$\Delta T_c^* = T_c^*(L^*, \mu^*, Q^*) - T_c^{*0}(L^*, \mu^* = 0, Q^* = 0), \quad (5.3)$$

donde T_c^{*0} es la temperatura crítica reducida para un modelo no polar de la misma elongación [18]. De manera análoga, la variación de la presión crítica reducida Δp_c^* está definida como

$$\Delta p_c^* = p_c^*(L^*, \mu^*, Q^*) - p_c^{*0}(L^*, \mu^* = 0, Q^* = 0), \quad (5.4)$$

donde p_c^{*0} es la presión crítica reducida para un modelo no polar de la misma elongación [18]. Debido a que las moléculas tienen una forma no esférica, definimos a la densidad de dipolo reducida, m , en términos del volumen molecular como,

$$m^2 = \frac{\mu^2}{\epsilon V_m^{3/3}}. \quad (5.5)$$

De manera similar, la densidad de cuadrupolo reducida Q [19] está dada por,

$$Q^2 = \frac{Q^2}{\epsilon V_m^{5/3}}. \quad (5.6)$$

5.2 Método de simulación

Para determinar el equilibrio líquido-vapor de moléculas lineales con dipolo y cuadrupolo empleamos el método de simulación Monte Carlo en ensamble de Gibbs. Este método fue desarrollado por Panagiotopoulos en 1987 [10] y permite la determinación directa de la curva de coexistencia líquido-vapor. Esta técnica envuelve tres tipos de movimientos. El primer movimiento realiza un desplazamiento de la partícula con una simulación de ensamble NVT convencional en la región de simulación. El segundo paso consiste en un cambio de volumen, mientras una caja aumenta ΔV en su volumen, la segunda caja disminuye un $-\Delta V$. La aceptación de este movimiento se da a partir del criterio de probabilidad de un ensamble NpT en simulación MC, asumiendo que la presión es la misma en ambas fases. El tercer y último movimiento realiza un intercambio de partículas en ambas cajas con una probabilidad de aceptación dada por una simulación MC de un ensamble μVT , una descripción más amplia de este proceso se describe en el capítulo 3. Obtuvimos los datos del equilibrio líquido-vapor para fluidos del tipo Kihara con una longitud reducida $L^* = L/\sigma = 0.3, 0.6$ y 0.8 , utilizando la técnica del ensamble de Gibbs. Para las simulaciones fueron utilizadas 512 partículas, realizando un barrido en las temperaturas hasta acercarse a la temperatura crítica. El potencial de Kihara fue truncado a una distancia $r_c = 3\sigma$ y se agregaron las correcciones de cola al asumir un fluido uniforme después del radio de corte. Las interacciones dipolares de largo alcance fueron consideradas dentro de una geometría de RF al incluir un término de RF en el potencial así como la adición de un término propio de RF como corrección de cola. La interacción dipolar se truncó en $r_c = 3\sigma + L$. Dado que RF no depende de ϵ_{RF} , al realizar las simulaciones se le dio un valor de $\epsilon_{RF} = \infty$. Para los fluidos cuadrupolares no se considera las interacciones cuadrupolares de largo alcance debido a la forma en que decae el potencial. Se realizaron simulaciones con 3 000 000 de ciclos para promediar y 1 500 000 ciclos para equilibrar y obtener el punto de coexistencia en la curva de equilibrio líquido-vapor. Un ciclo de simulación consiste en un intento de mover cada partícula en ambas cajas, seguido de un intento de cambio de volumen y N_{ex} intentos de intercambiar partículas entre las cajas de simulación. Se estima un aproximado de 1 – 3 % de aceptación para la inserción de partículas y alrededor del 30 – 60 % de aceptación para cambio de volumen, traslación y rotación de partículas. Los parámetros iniciales fueron: para el cambio de posición $\Delta r = 0.2 \sigma$, $\Delta \theta = 0.30$ para la rotación de las partículas y $\Delta v = 3.0 \sigma^3$ para el cambio de volumen. Para el intercambio de partículas se eligió de manera aleatoria la caja que recibiría la partícula y la caja de origen, así como la partícula a mover. El parámetro de inserción fue de 50 intentos de intercambio de partículas. Por otra parte, la presión fue determinada a partir del virial. Se utilizó una lista de Verlet en donde $r^2 = (r_c + 2 \cdot dL)^2$ y la

lista se actualiza cada 20 pasos. La temperatura crítica, T_c^* , densidad crítica, ρ_c^* y presión crítica, p_c^* , fueron estimadas empleando la expansión de Wegner.

5.3 Resultados

Se obtuvieron las curvas de coexistencia líquido-vapor para fluidos lineales Kihara con elongaciones $L^* = 0.3, 0.6, 0.8$, de igual forma para fluidos Kihara dipolares con momento dipolar $\mu^{*2} = 0.0, 1.5$ y 3.0 y para fluidos Kihara cuadrupolares con cuadrupolo $Q^{*2} = 0.0, 2.3$ y 4.6 . Adicionalmente se obtuvieron las curvas de equilibrio líquido-vapor para fluidos lineales Kihara con elongaciones $L^* = 0.3, 0.6$ y 0.8 y momentos dipolares $\mu^{*2} = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$ y cuadrupolo fijo $Q^{*2} = 0.25$, así como momentos cuadrupolares $Q^{*2} = 0.0, 1.0, 1.5, 2.0$ y dipolo constante $\mu^{*2} = 0.25$. Los símbolos llenos corresponden a nuestros datos de simulación y los símbolos vacíos corresponden a los datos de simulación reportados en las referencias. La línea continua corresponde a la aproximación de Wegner. En todos los casos los errores estimados fueron obtenidos a partir de la desviación estándar.

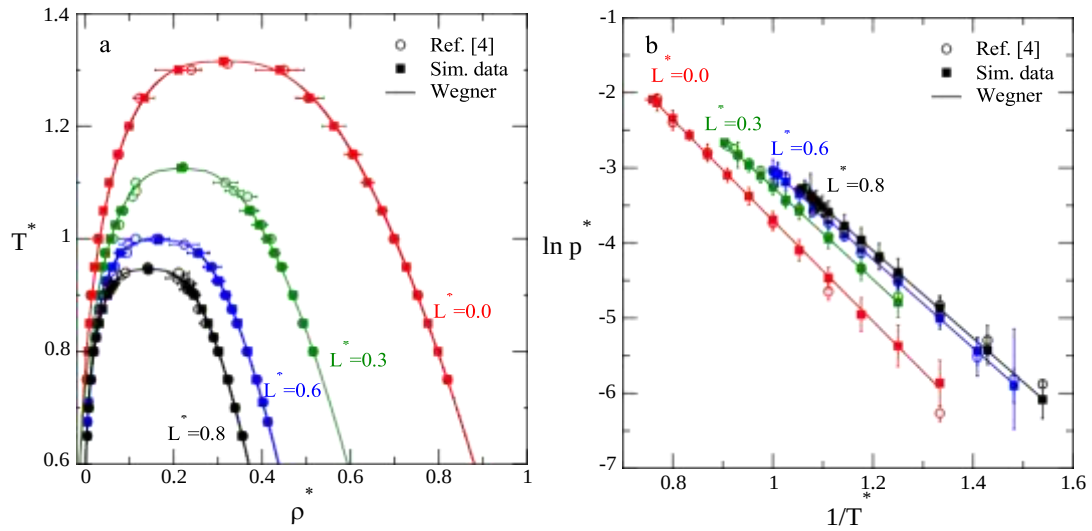


Fig. 5.1: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$, en comparación con los datos de la Ref. [4] (círculos vacíos). Los resultados están dados en unidades reducidas $L^* = 0.0$ (rojo), $L^* = 0.3$ (verde), $L^* = 0.6$ (azul) y $L^* = 0.8$ (negro). Panel (b): Presiones de vapor dadas por la simulación Monte Carlo en comparación con los resultados de la Ref. [4].

En la Fig. 5.1 se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones en el ensamble de Gibbs de fluidos del tipo Kihara a diferentes valores de longitud reducida ($L^* = 0.0, 0.3, 0.6, 0.8$). Los datos obtenidos en las simulaciones del ensamble de Gibbs para este trabajo son comparados con los datos obtenidos por *Carlos Vega et al.* para un fluido Kihara lineal [4], los datos obtenidos para $L^* = 0.0$ fueron tomados del capítulo 4 y la referencia [10]. A partir de la Fig. 5.1 panel (a) se muestra el diagrama de equilibrio líquido-vapor de los fluidos. Se observa que la temperatura crítica, T_c^* , decrece de manera abrupta a elongaciones pequeñas y más suavemente a medida que la elongación se incrementa. En unidades reducidas, las densidades críticas, ρ_c^* , decrecen cuando la elongación aumenta. Esto es debido al hecho de que el volumen molecular incrementa junto con la elongación L^* . De igual forma, en la Fig. 5.1 panel (b) se muestran los datos de simulación del mismo sistema del panel (a) y (c) en la representación de Clausius-Clapeyron, es decir, $\ln(p^*)$ vs $1/T^*$. En esta figura se observa que la presión crítica decrece a medida que la elongación se incrementa.

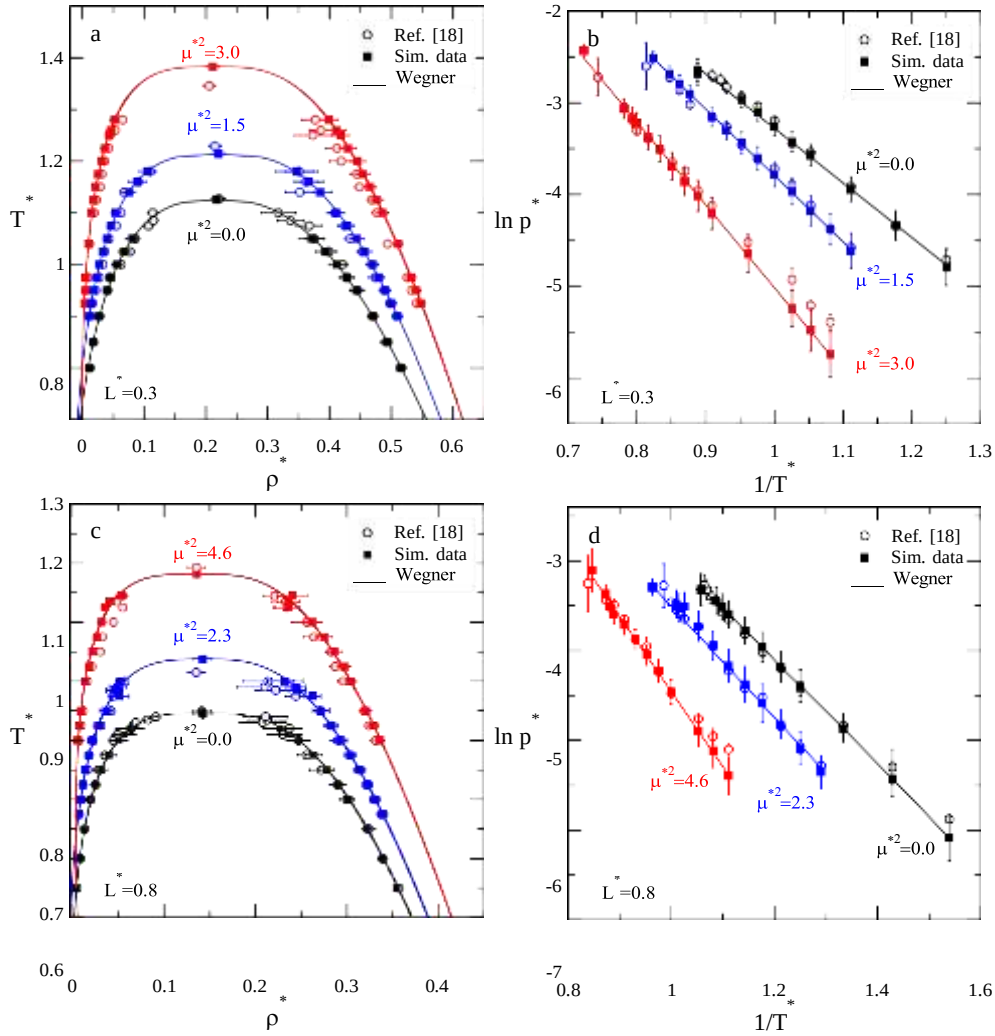


Fig. 5.2: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$, en comparación con los datos de la Ref. [18] (círculos vacíos). Los resultados están dados en unidades reducidas $L^* = 0.3$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.5$ (azul) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación del panel (a) en comparación con los resultados de la Ref. [18]. Panel (c): Moléculas con elongación $L^* = 0.8$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 2.3$ (azul) y $\mu^{*2} = 4.6$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación del panel (c) en comparación con los resultados de la Ref. [18].

En la Fig. 5.2 se muestran nuestros datos de simulación en el ensamble de Gibbs para fluidos Kihara dipolar con una elongación de $L^* = 0.3$ y distintos valores de momento dipolar ($\mu^{*2} = 0.0, 1.5, 3.0$) y una elongación de $L^* = 0.8$ y momentos dipolares $\mu^{*2} = 0.0, 2.3, 4.6$. Los datos obtenidos en el ensamble de Gibbs para esta figura son comparados con los datos obtenidos [18]. En la Fig. 5.2 panel (a) se muestra la curva de coexistencia de equilibrio líquido-vapor de un fluido lineal con elongación $L^* = 0.3$ y distintos valores de momento

dipolar. En la Fig. 5.2 panel (b) se muestra el diagrama de presión de vapor en la representación de Clausius-Clapeyron para una elongación $L^* = 0.3$. El panel (c) de la Fig. 5.2 muestra el diagrama de coexistencia de fase y el panel (d) el diagrama de presión de vapor, ambos paneles para un sistema con una elongación de $L^* = 0.8$. Los resultados presentados en la Fig. 5.2 panel (a) y (c) muestran que la temperatura crítica, T_c^* , se incrementa significativamente cuando el dipolo reducido, μ^{*2} , aumenta. La densidad crítica no se ve fuertemente afectada por el momento dipolar, para dipolos pequeños la densidad crítica es aproximadamente igual a la de fluidos no polares con la misma elongación, sin embargo, para grandes momentos dipolares, la densidad crítica decrece ligeramente. Por otra parte, a partir de la Fig. 5.2 panel (b) y (d) se observa que la presión crítica no se ve mayormente afectada debido al dipolo, permanece casi idéntica a la del fluido no polar.

Para la Fig. 5.3 se muestran las variaciones en las propiedades críticas. En el panel (a) se observa la variación de la temperatura crítica en función del dipolo reducido, donde se encuentran distintas curvas correspondientes a las distintas elongaciones ($L^* = 0.0, 0.3, 0.6$ y 0.8), el panel (b) muestra la magnitud de la variación de la temperatura crítica, la cual sigue una curva universal en función del cuadrado de la densidad de dipolo reducida m^2 , independientemente del valor de L^* . Los paneles (c) y (d) presentan la fracción de empaquetamiento en función del dipolo reducido y de la densidad de dipolo reducida. Finalmente los paneles (e) y (f) proporcionan información de la variación de la presión crítica reducida con respecto a los parámetros ya mencionados, ambos diagramas muestran una aproximación lineal en los datos. A partir de los datos de la Fig. 5.3, panel (a), podemos observar que para esferocilindros con elongaciones grandes, la variación en la temperatura crítica disminuye. Por lo tanto a menor elongación, es decir, a medida que la molécula se vuelve más esférica, el dipolo reducido provoca mayores cambios en la temperatura crítica. Al implementar la definición de densidad de dipolo reducido y graficar el incremento de temperatura respecto a este parámetro, en el panel (b) se muestra una curva universal, por lo tanto, se deduce que si se conoce la temperatura de un fluido Kihara lineal a cualquier elongación L^* y momento dipolar cero $\mu^* = 0$, la temperatura crítica reducida T_c^* puede ser predecida para cualquier valor de $\mu^{*2}(m^2)$ a partir de los datos de la curva. Para los paneles (c) y (d) de la Fig. 5.3, al graficar la fracción de empaquetamiento en el punto crítico, es decir, la fracción de espacio ocupada por las moléculas en función del momento dipolar y la densidad de dipolo reducido, se observa una tendencia lineal, independientemente de la elongación que tenga cada molécula.

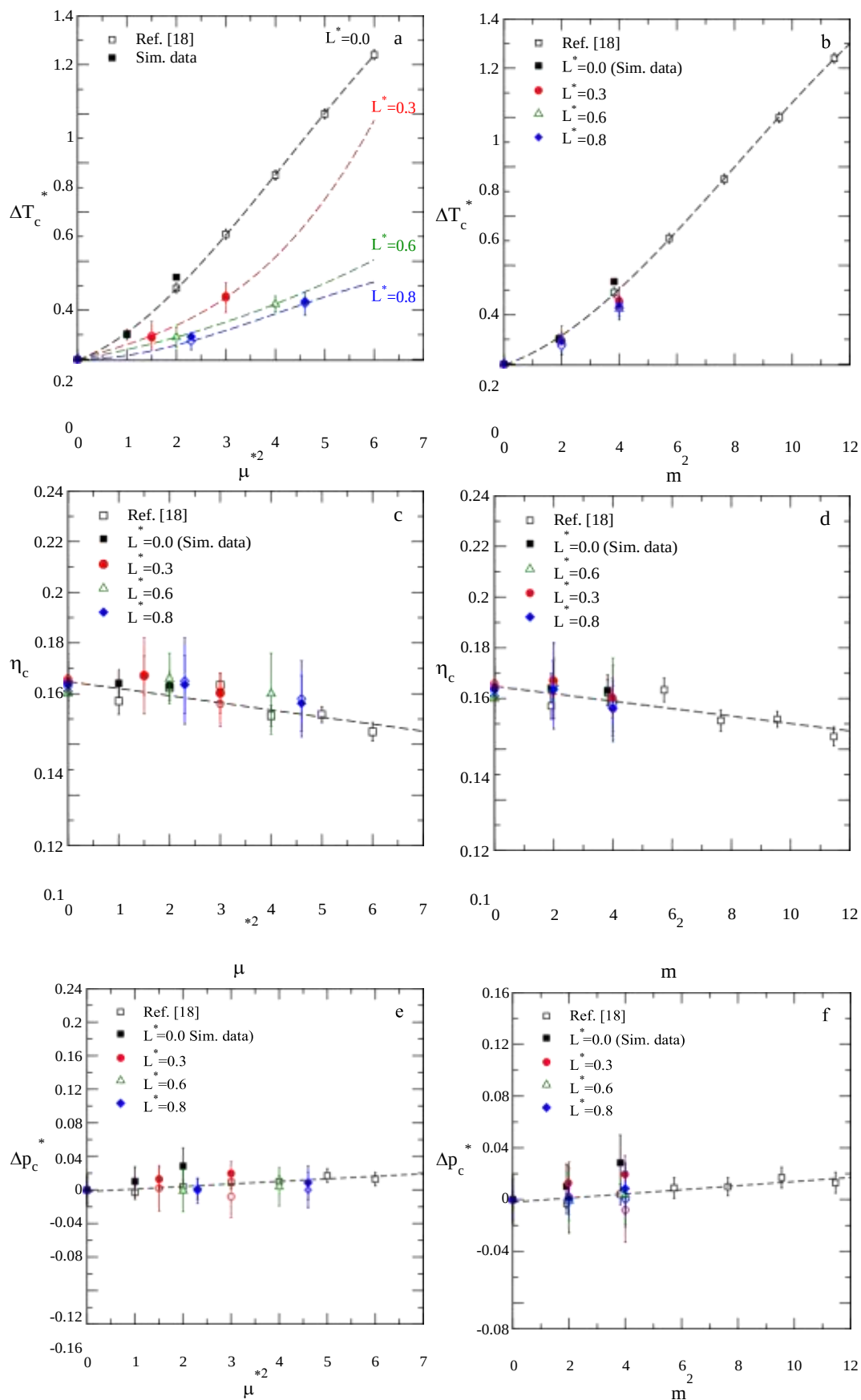


Fig. 5.3: Panel (a): Incremento de temperatura crítica reducida como función del dipolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (rojo), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (azul). Los símbolos vacíos representan los datos de la Ref. [18]. Los símbolos rellenos muestran nuestros datos del ensamble de Gibbs con

simulación MC. Panel (b): Incremento de temperatura crítica reducida como función de la densidad de dipolo reducido (m^2). Panel (c): Fracción de empaquetamiento crítica (η_c) como función del dipolo reducido, los símbolos se encuentran en el panel a. Panel (d): Fracción de empaquetamiento crítica como función de la densidad de dipolo reducido. Panel (e): Incremento de la presión crítica reducida como función del dipolo reducido. Panel (f): Incremento de la presión crítica reducida como función del dipolo reducido.

Cada curva muestra una disminución de la densidad crítica ρ_c^* conforme el momento dipolar aumenta. Esta densidad puede ser predicha a partir de los datos de la curva conociendo su dipolo correspondiente. De manera similar se muestran dos curvas universales en los paneles (e) y (f) de la Fig. 5.3, en donde se observa un incremento de la presión crítica reducida simultáneamente al aumento del dipolo reducido, esto independientemente de la longitud de la molécula, por lo cual se puede predecir la presión crítica p_c^* para cualquier valor de momento dipolar $\mu^{*2}(m^2)$ a partir de la curva.

En la Fig. 5.4 se muestran nuestros datos de simulación en el ensamble de Gibbs para fluidos Kihara cuadrupolar con una elongación de $L^* = 0.3$ y valores de momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.0, 0.75$ y 1.50 , al igual que fluidos con elongación $L^* = 0.8$ y momentos cuadrupolares $Q^{*2} = 0.0, 1.5$ y 3.0 . Comparamos los resultados obtenidos en este trabajo con los datos presentados por Garzón *et al.* en [19] para un fluido Kihara cuadrupolar. La Fig. 5.4 panel (a) muestra la curva de coexistencia líquido-vapor y el panel (b) el diagrama de presión de vapor para una elongación $L^* = 0.3$, de igual forma para los paneles (c) y (d) para una longitud $L^* = 0.8$. Los datos para fluidos lineales no polares fueron tomados de la referencia [4] y de la Fig. 5.2. En la Fig. 5.4 paneles (a) y (c) se muestra las curvas de coexistencia líquido-vapor para distintos momentos cuadrupolares con elongaciones $L^* = 0.3$ y 0.8 , se observa un incremento significativo en la temperatura crítica reducida conforme el momento cuadrupolar aumenta. De igual forma se puede observar que el efecto del cuadrupolo en la densidad crítica reducida es menos significativa, aunque, con el mismo efecto, provoca un ligero aumento. Para los paneles (c) y (d) de la Fig. 5.4 que muestran el logaritmo de la presión de vapor reducida contra el inverso de la temperatura reducida a distintas elongaciones. Se observa que no hay mayor alteración en el valor de la presión crítica reducida, además, el momento cuadrupolar reduce la presión de vapor a cierta temperatura.

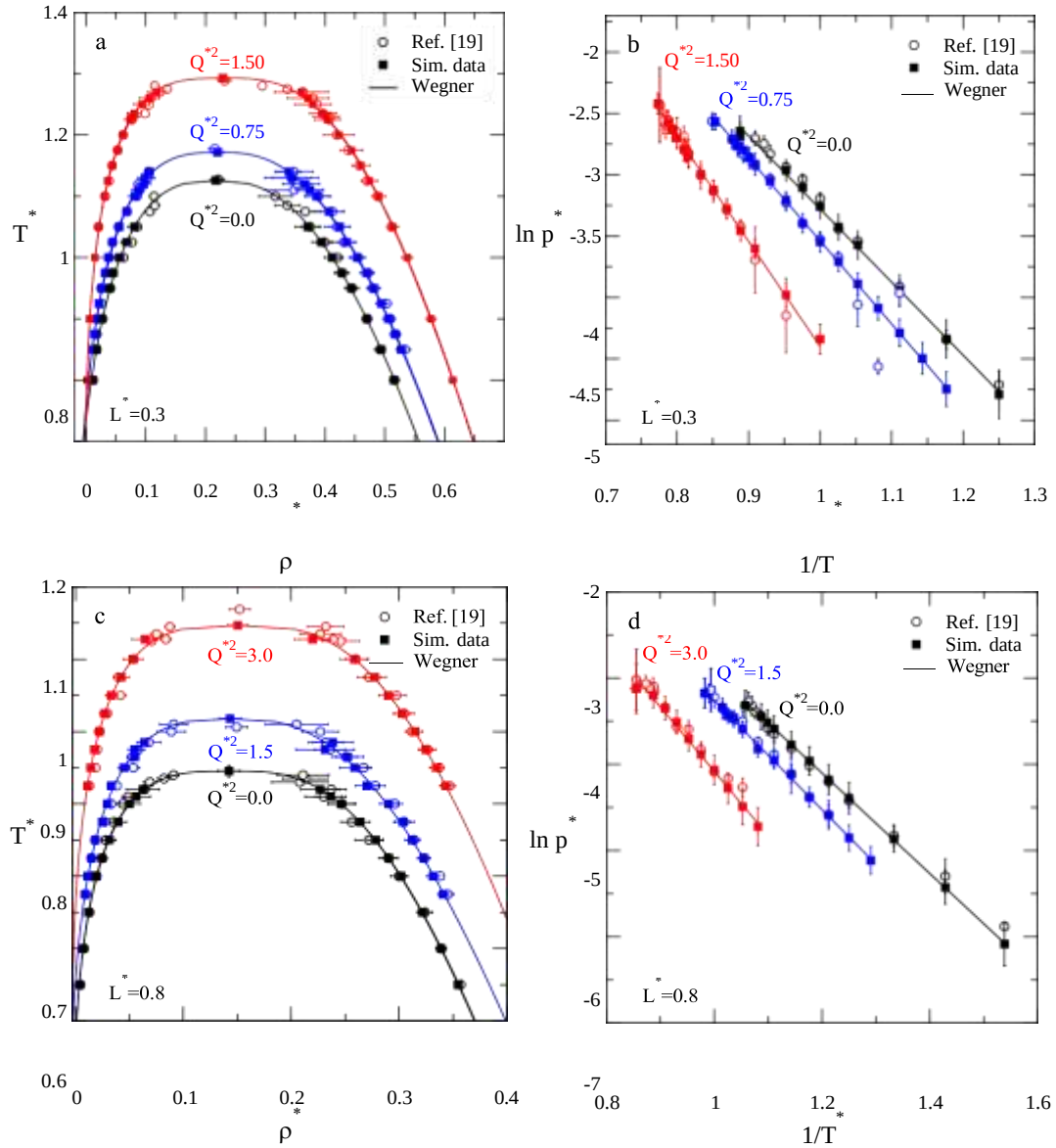


Fig. 5.4: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadrados rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$, en comparación con los datos de la Ref. [19] (círculos vacíos). Los resultados están dados en unidades reducidas $L^* = 0.3$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 0.75$ (azul) y $Q^{*2} = 1.50$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor representadas por los datos de simulación del panel (a) en comparación con los resultados de la Ref. [19]. Panel (c): Representación del panel a con $L^* = 0.8$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.5$ (azul) y $Q^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor para los datos de simulación del panel (c).

En la Fig. 5.5 mostramos la variación de la temperatura crítica reducida, ΔT_c^* , y la fracción de empaquetamiento crítica, η_c , con el momento cuadrupolar reducido, Q^{*2} , a diferentes valores de L^* , así como a ambos parámetros respecto a la densidad de cuadrupolo reducida, Q^2 , con la finalidad de comparar los fluidos de distintas elongaciones y momentos cuadrupolares. De igual forma se muestra el incremento de la presión crítica reducida, Δp_c^* como función del cuadrupolo reducido y la densidad de cuadrupolo reducida. A partir de la Fig. 5.5 panel (a), se puede observar que a menor elongación de la molécula (moléculas más esféricas), el efecto del momento cuadrupolar es mayor en la temperatura crítica, es decir, a mayor elongación la variación en la temperatura crítica disminuye. Al graficar el incremento de la temperatura respecto a la densidad de cuadrupolo reducido en el panel b, se forma una curva universal que siguen los fluidos esferocilíndricos. Por lo tanto, se puede conocer la temperatura crítica reducida T_c^* para cualquier valor de $Q^{*2}(Q^2)$ de un fluido Kihara lineal a cualquier elongación del cual se conozca su temperatura crítica con momento cuadrupolar cero $Q^{*2} = 0$, a partir de la predicción de la curva. Graficando la fracción de empaquetamiento crítica, η_c , en función del cuadrupolo reducido en el panel (c) de la Fig. 5.5, se observa un comportamiento creciente respecto al momento cuadrupolar para cada una de las elongaciones, donde se muestra mayor efecto en moléculas con menor alargamiento. Para la Fig. 5.5, panel (d), al graficar a η_c en función de la densidad de cuadrupolo reducido se muestra una tendencia a una curva independiente del valor de L^* . De manera análoga, al graficar el incremento de la presión crítica reducida p_c^* en función del momento cuadrupolar en el panel (e), se observa que la variación en la presión es menor a elongaciones grandes. Por otra parte, al graficar el incremento en la presión crítica contra la densidad de dipolo reducido en el panel (f), y obtener una curva universal, se puede obtener el valor de la presión crítica reducida para cualquier momento cuadrupolar si se conoce el valor de la densidad crítica reducida del fluido no polar con el mismo alargamiento.

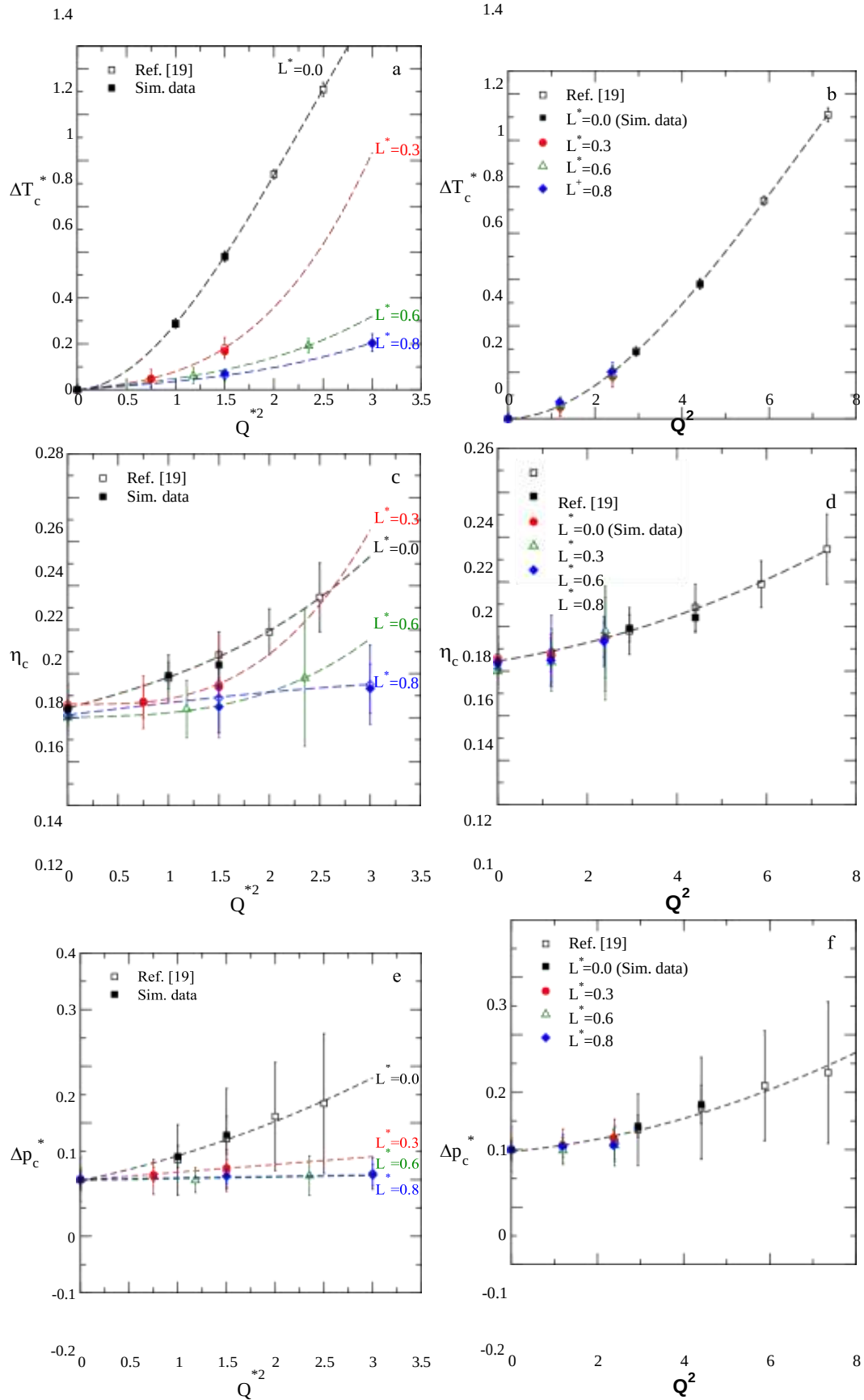


Fig. 5.5: Panel (a): Incremento de temperatura crítica reducida como función del cuadrupolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (rojo), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (azul). Los símbolos vacíos representan los datos de la Ref. [19]. Los símbolos rellenos muestran nuestros datos del ensamble de

74. | Fluidos Kihara lineal dipolar y cuadrupolar

Gibbs con simulación MC. Panel (b): Incremento de temperatura crítica reducida como función de la densidad de cuadrupolo reducido (Q^2). Panel (c): Fracción de empaquetamiento crítica (η_c) como función del cuadrupolo reducido. Panel (d): Fracción de empaquetamiento crítica como función de la densidad de cuadrupolo reducido. Panel (e): Incremento de la presión crítica reducida como función del cuadrupolo reducido. Panel (f): Incremento de la presión crítica reducida como función de la densidad de cuadrupolo reducido.

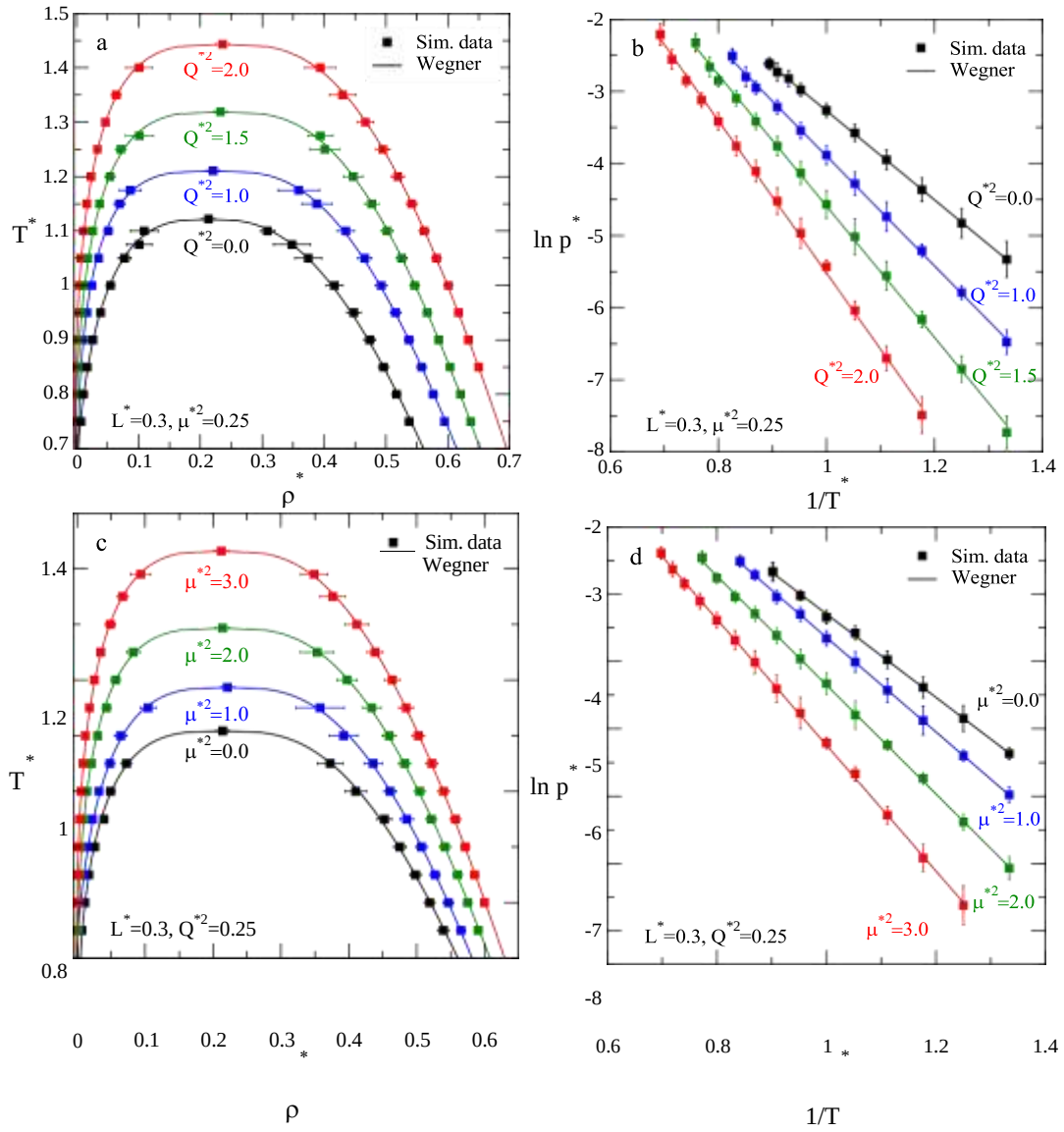


Fig. 5.6: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolato con $N = 512$. Los resultados están dados en unidades reducidas y un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor de la simulación del panel (a). Panel (c): Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido fijo $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos de $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor de la simulación del panel (c).

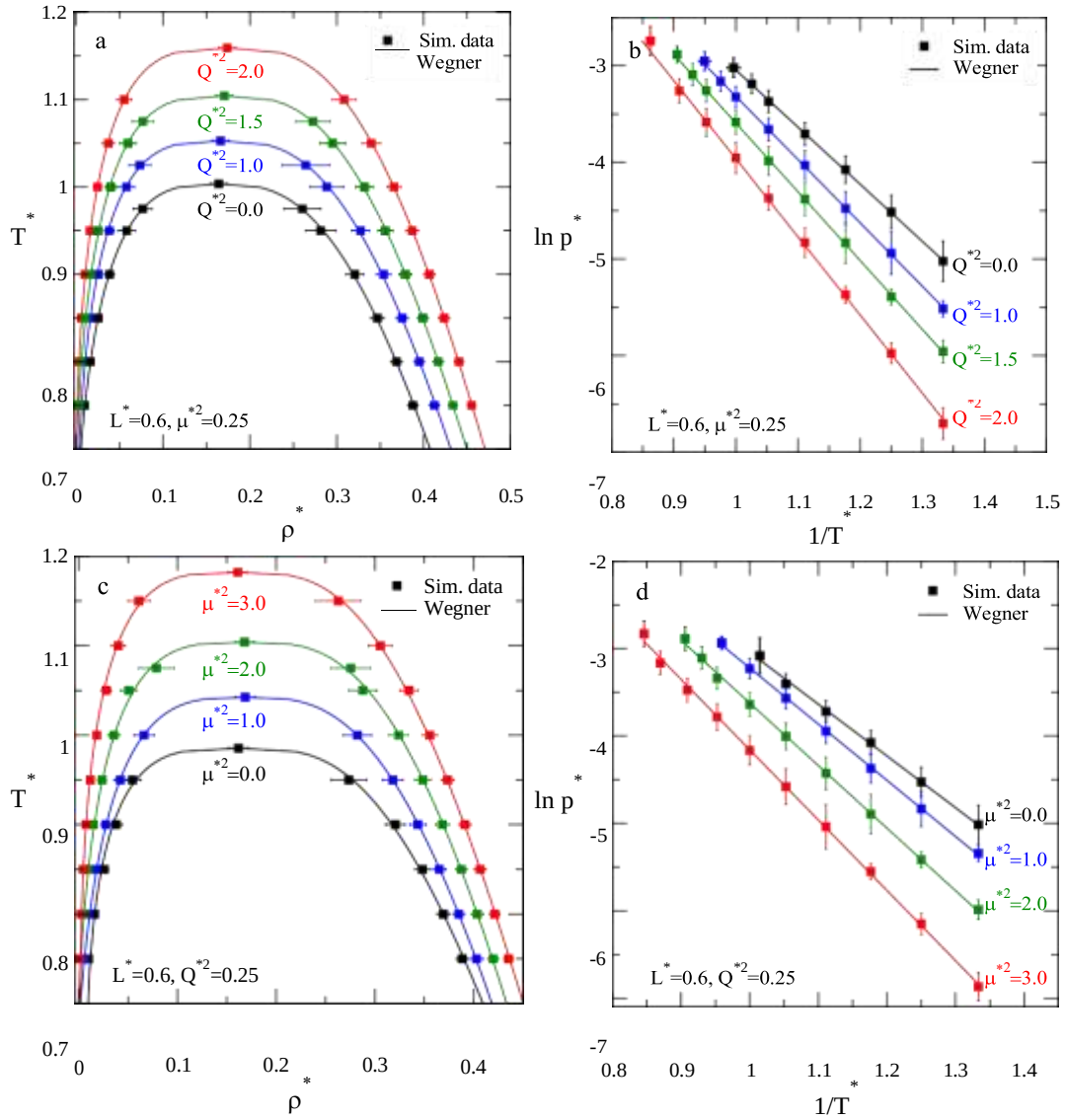


Fig. 5.7: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$. Los resultados están dados en unidades reducidas y un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor de la simulación del panel (a). Panel (c): Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido fijo $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor de la simulación del panel (c).

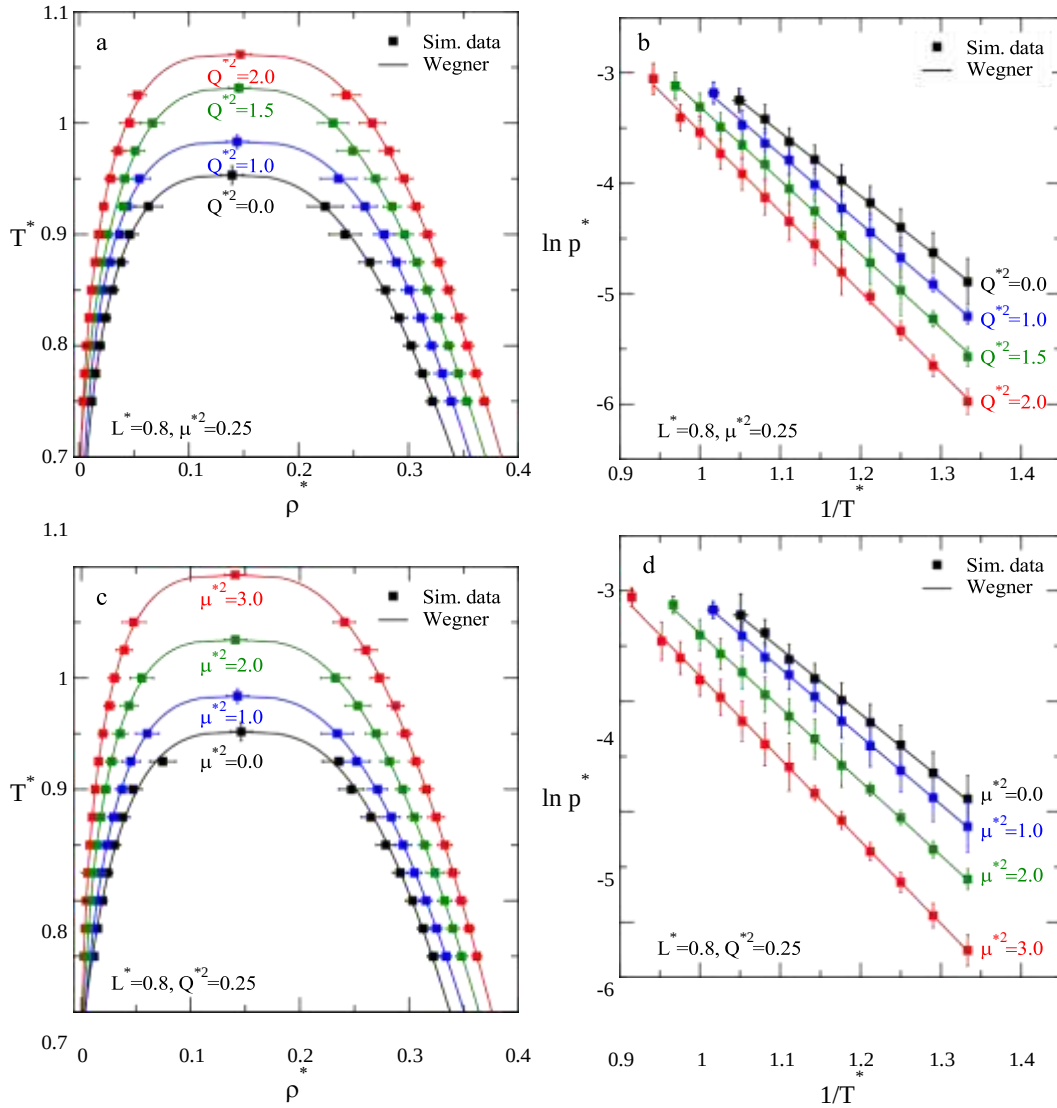


Fig. 5.8: Panel (a): Diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor para un fluido caracterizado por un potencial Kihara. La curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Los cuadros rellenos muestran los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$. Los resultados están dados en unidades reducidas y un dipolo reducido fijo $\mu^{*2} = 0.25$ y cuadrupolos reducidos de $Q^{*2} = 0.0$ (negro), $Q^{*2} = 1.0$ (azul), $Q^{*2} = 1.5$ (verde) y $Q^{*2} = 2.0$ (rojo). Panel (b): Presiones de vapor de la simulación del panel (a). Panel (c): Los datos están dados en unidades reducidas con un cuadrupolo reducido fijo $Q^{*2} = 0.25$ y dipolos reducidos $\mu^{*2} = 0.0$ (negro), $\mu^{*2} = 1.0$ (azul), $\mu^{*2} = 2.0$ (verde) y $\mu^{*2} = 3.0$ (rojo). Panel (d): Presiones de vapor de la simulación del panel (c).

En las Figs. 5.6, 5.7 y 5.8 se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones en el ensamble de Gibbs para fluidos lineales del tipo Kihara para tres distintas elongaciones $L^* = 0.3, 0.6$ y 0.8 , se realizaron barridos en los valores de las temperaturas cercanas a la temperatura crítica. En los paneles (a) de cada figura se observan los diagramas de coexistencia líquido-vapor para fluidos con interacción dipolo-cuadrupolo cuando se mantiene un dipolo constante de $\mu^{*2} = 0.25$ y se toman cuatro diferentes valores de cuadrupolo $Q^{*2} = 0.0, 1.0, 1.5$ y 2.0 . En el panel (b) se observan los mismos sistemas que en el panel (a) pero en la representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor, es decir, el logaritmo de la presión de vapor en función del inverso de la temperatura. Para los paneles (c) se muestran los diagramas de coexistencia líquido-vapor para fluidos con interacción dipolo-cuadrupolo cuando se mantiene un momento cuadrupolar constante de $Q^{*2} = 0.25$ y se toman cuatro diferentes valores de dipolo $\mu^{*2} = 0.0, 1.0, 2.0$ y 3.0 . En el panel (d) se observan los mismos sistemas que en el panel (c) pero en la representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor, es decir, $\ln(p^*)$ vs $1/T^*$. A partir de los diagramas de equilibrio líquido-vapor de los paneles (a) y (c) de las Figs. 5.6, 5.7 y 5.8 observamos que la temperatura crítica, T_c^* , se incrementa a medida que el momento dipolar y cuadrupolar aumenta. Esto debido al aumento en la interacción electrostática entre las moléculas producido por el momento multipolar. La temperatura de ebullición de los fluidos aumenta con el incremento del momento multipolar. La densidad crítica, ρ_c^* no se ve fuertemente afectada por las contribuciones multipolares. Al comparar los paneles se observa que, el efecto del momento dipolar es menor que el del momento cuadrupolar respecto en la temperatura crítica, ya que en el mismo valor de momento ($\mu^{*2} = Q^{*2} = 2.0$, por ejemplo) la temperatura crítica es mayor en la curva de coexistencia de fase en donde se mantuvo el dipolo constante (panel a) que en donde se mantuvo un cuadrupolo constante (panel c). Esto para todos los casos de elongación. A medida que la elongación aumenta, la curva de equilibrio líquido-vapor se vuelve más estrecha de manera considerable. A partir de los paneles (b) y (d) de las Figs. 5.6, 5.7 y 5.8 podemos observar que la presión crítica no se ve mayormente afectada debido al multipolo y que ambas interacciones polares disminuyen la presión de vapor.

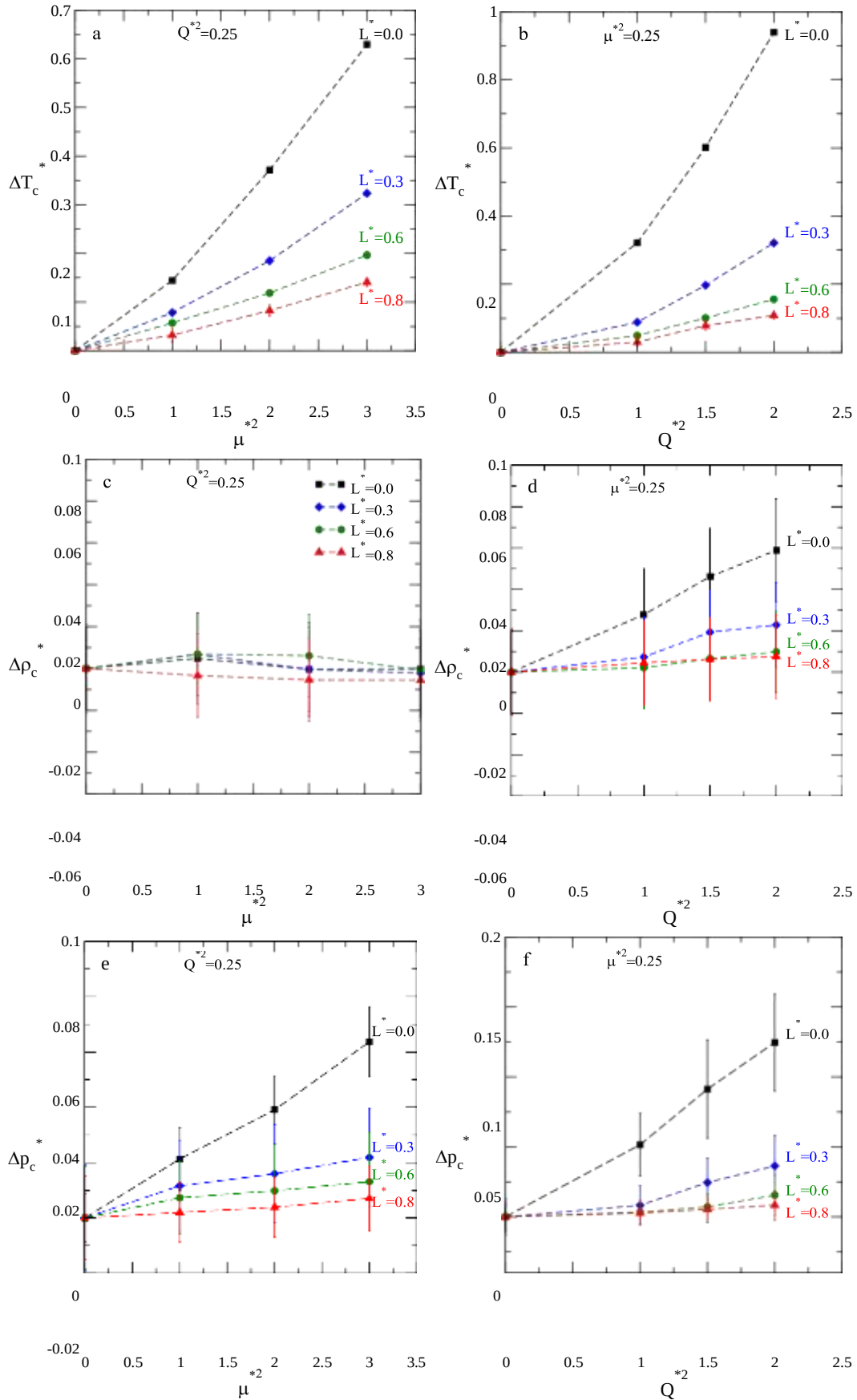


Fig. 5.9: Panel (a): Incremento de temperatura crítica reducida como función del dipolo reducido para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (azul), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (rojo) con un cuadrupolo reducido $Q^* = 0.25$. Panel (b): Incremento de temperatura crítica reducida como función del cuadrupolo reducido

80 | Fluidos Kihara lineal dipolar y cuadrupolar

para $L^* = 0.0$ (negro), $L^* = 0.3$ (azul), $L^* = 0.6$ (verde), $L^* = 0.8$ (rojo) con un dipolo reducido $\mu^{*2} = 0.25$. Panel (c): Misma simbología que el panel a, incremento de la densidad crítica reducida en función del dipolo reducido y cuadrupolo constante. Panel (d): Misma simbología que el panel b, incremento de la densidad crítica reducida en función del cuadrupolo reducido y dipolo constante. Panel e: Misma simbología que el panel a, incremento de la presión de vapor crítica reducida en función del dipolo reducido y cuadrupolo constante. Panel f: Misma simbología que el panel b, incremento de la presión de vapor crítica reducida en función del cuadrupolo reducido y dipolo constante.

En la Fig. 5.9 se muestran las variaciones de las propiedades críticas para fluidos Kihara lineales multipolares a distintas elongaciones ($L^* = 0.0, 0.3, 0.6$ y 0.8). En el panel (a) de la Fig. 5.9 se observa la variación de la temperatura crítica reducida, ΔT_c^* , en función del dipolo reducido, μ^{*2} y el panel (b) muestra la variación de la temperatura crítica reducida en función del cuadrupolo reducido, Q^{*2} . Los paneles (c) y (d) presentan la variación de la densidad crítica reducida $\Delta \rho_c^*$ respecto al dipolo y cuadrupolo reducido. Finalmente, se presenta el incremento de la presión crítica reducida, Δp_c^* en función del dipolo reducido y cuadrupolo constante, panel (e), y en función del cuadrupolo reducido y dipolo constante, panel (f). A partir de los datos de la Fig. 5.9 panel (a), podemos observar que para esferocilindros con elongaciones grandes, la variación en la temperatura crítica es menor, por lo tanto, a menor elongación y momento cuadrupolar constante, el dipolo reducido provoca mayores cambios en la temperatura crítica. De manera análoga en la Fig. 5.9 panel (b) podemos observar el mismo comportamiento que el panel (a), al aumentar la elongación de los esferocilindros y mantener un dipolo fijo, el momento cuadrupolar reducido provocará menos cambios en la temperatura crítica. En el panel (c) de la Fig. 5.9 se observa que al mantener un cuadrupolo constante, el momento dipolar no provoca una variación significativa en la densidad crítica, ρ_c^* , incluso puede considerarse una tendencia lineal en donde la variación en la densidad tiende a cero. A diferencia del panel (c), en el panel (d) al considerar un momento dipolar constante, el cuadrupolo provoca un ligero aumento en la densidad crítica, mismo que va disminuyendo a medida que la elongación de las partículas aumenta. En el panel (e) de la Fig. 5.9 se muestra que al mantener un cuadrupolo fijo, el momento dipolar provoca un incremento en la presión crítica y es mayor a medida que la elongación de las moléculas es menor. Es decir, en partículas más esféricas, la variación de la presión crítica es mayor producto del momento dipolar. De manera similar en el panel (f) se observa un incremento mayor en la presión crítica para fluidos con menor elongación, es decir, al aumentar la elongación de los esferocilindros y mantener un dipolo fijo, el momento cuadrupolar provocará menos cambios en la presión crítica.

5.4 Fluidos reales

Al aplicar la simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para calcular el diagrama de coexistencia líquido-vapor para un fluido real, obtuvimos las Figs. 5.10, 5.11 y 5.12.

Fluidos lineales no polares

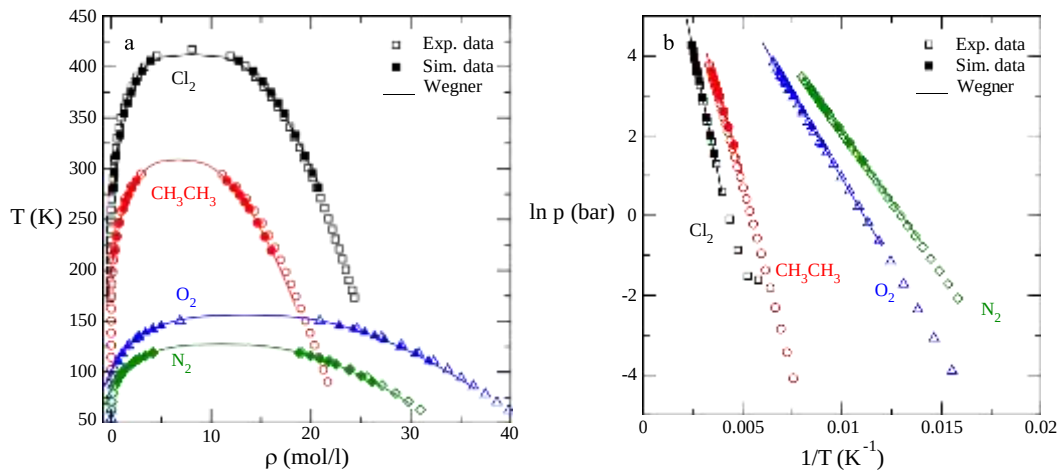


Fig. 5.10: Propiedades de coexistencia para Cl₂-cloro (cuadros negros), CH₃CH₃-etano (círculos rojos), O₂-oxígeno (triángulos azules) y N₂-nitrógeno (diamantes verdes). Los símbolos vacíos son datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos obtenidos por GEMC para $L^* = 0.3$ (nitrógeno y etano) y $L^* = 0.6$ (cloro y oxígeno), la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Panel (a): Diagrama de coexistencia líquido-vapor. Panel (b): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión.

La Fig. 5.10 muestra el diagrama de coexistencia y el diagrama de presión para los siguientes fluidos lineales no polares: cloro (Cl₂), etano (CH₃CH₃), oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂). Los símbolos rellenos muestran nuestros datos de simulación, los símbolos vacíos muestran los datos experimentales y la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner. Los datos de simulación para los siguientes fluidos corresponden a una elongación de $L^* = 0.3$ y los siguientes parámetros de potencial: $\epsilon/k = 113.24$ K y $\sigma = 3.20$ Å para el nitrógeno, $\epsilon/k = 416.75$ K y $\sigma = 3.21$ Å para el cloro. Los siguientes fluidos corresponden a las simulaciones con una elongación de $L^* = 0.6$ y los siguientes parámetros de potencial: $\epsilon/k = 138.7$ K y $\sigma = 3.00$ Å para el oxígeno diatómico y $\epsilon/k = 305.2$ K y $\sigma = 3.39$ Å para el etano. Estos parámetros fueron obtenidos en la Ref. [17]. En la Fig. 5.10 panel (a) se muestra el diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor y se observa una excelente concordancia entre los datos de simulación y los datos experimentales. Es notable que estos fluidos se pueden representar mediante un modelo lineal no polar e incluso coinciden bien a temperaturas cercanas al punto crítico. Se observa que las curvas de equilibrio del nitrógeno y del oxígeno tienen temperaturas críticas menores y curvas más planas y con valores más grandes de densidad debido a que el rango en el que estos fluidos se encuentren en fase líquida es menor al del etano y el cloro. En el panel (b) de la Fig. 5.10 se muestra la presión de vapor en la representación de Clausius-Clapeyron. En esta figura se muestra buena concordancia

para los cuatro fluidos simulados en donde se mantiene la misma tendencia entre nuestros datos y los datos experimentales. En esta sección se logró encontrar configuraciones no polares con dos distintos parámetros de elongación que logran representar de manera precisa algunos fluidos reales.

Fluidos lineales dipolares y cuadrupolares

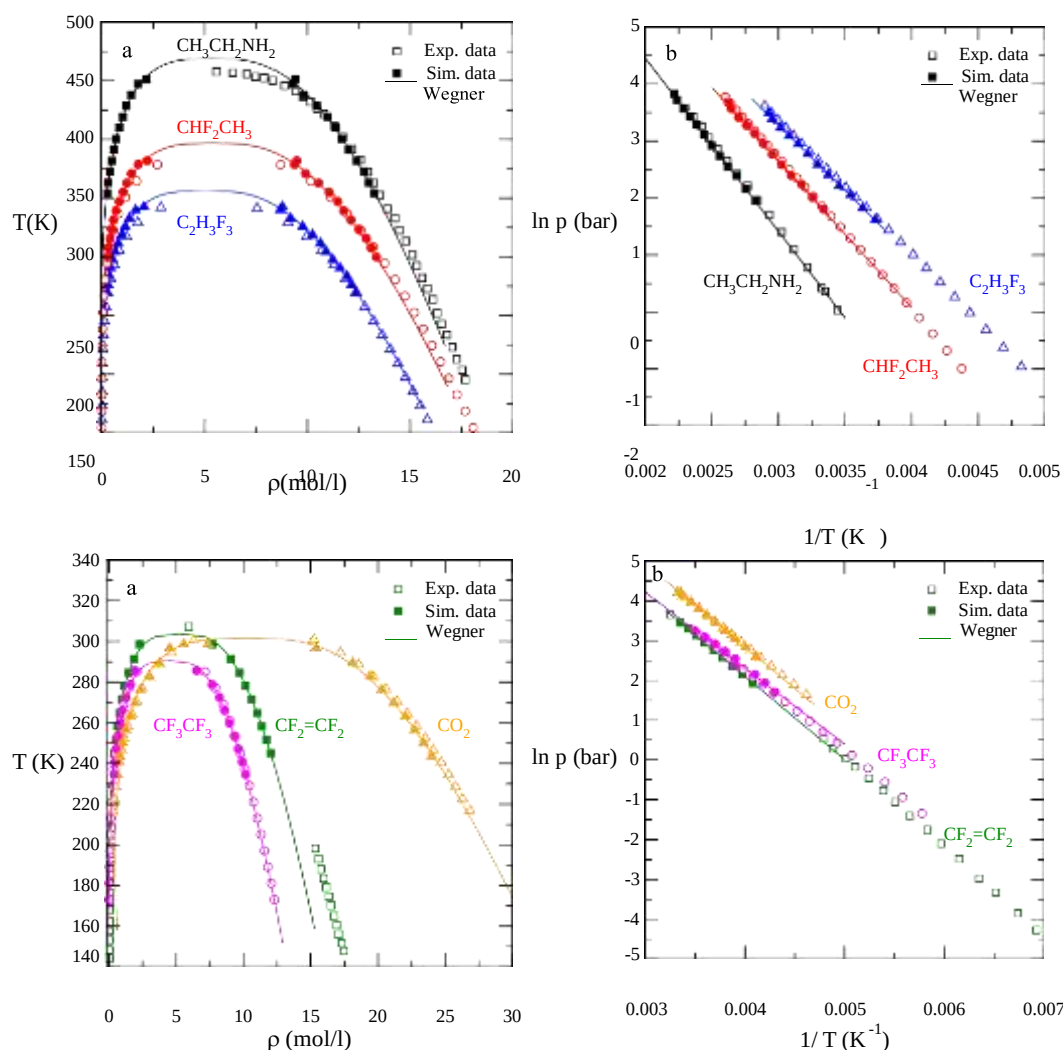


Fig. 5.11: Propiedades de coexistencia para fluidos lineales dipolares (panel a y b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ -etilamina (cuadros negros), CHF_2CH_3 -1,1-difluoroetano o R152a (círculos rojos), $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ -1,1,1-trifluoroetano (triángulos azules) y fluidos lineales cuadrupolares (panel c y d) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ -politetrafluoroetileno (cuadros verdes), CF_3CF_3 -hexafluoroetano (círculos magenta), CO_2 -dióxido de carbono (triángulos naranja). Los símbolos vacíos son datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos obtenidos por GEMC para $L^* = 0.6$ y momento dipolar $\mu^{*2} = 4.0$ (panel a y b) y $L^* = 0.8$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 3.0$ (panel c y d), la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilíneos. Panel (a) y (c): Diagrama de coexistencia líquido-vapor. Panel (b) y (d): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión.

La Fig. 5.11 muestra el diagrama de coexistencia y el diagrama de presión para los siguientes fluidos lineales dipolares, etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), difluoroetano o R152a (CHF_2CH_3) y trifluoroetano ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$) y los fluidos lineales cuadrupolares: politetrafluoroetileno ($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$), hexafluoroetano (CF_3CF_3) y dióxido de carbono (CO_2). Los símbolos rellenos muestran nuestros datos de simulación, los símbolos vacíos muestran los datos experimentales y la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner. Los datos de simulación para los siguientes fluidos dipolares corresponden a una elongación de $L^* = 0.6$ y un momento dipolar $\mu^{*2} = 4.0$, así como los siguientes parámetros de potencial: $\epsilon/k = 372.3 \text{ K}$ y $\sigma = 3.65 \text{ \AA}$ para la etilamina, $\epsilon/k = 315.3 \text{ K}$ y $\sigma = 3.64 \text{ \AA}$ para el difluoroetano y $\epsilon/k = 282.54 \text{ K}$ y $\sigma = 3.73 \text{ \AA}$ para el trifluoroetano. Los fluidos cuadrupolares tienen una elongación de

$L^* = 0.8$ y un momento cuadrupolar $Q^{*2} = 3.0$, así como los siguientes parámetros de potencial: $\epsilon/k = 264.87 \text{ K}$ y $\sigma = 3.62 \text{ \AA}$ para el politetrafluoroetileno, $\epsilon/k = 253.2 \text{ K}$ y $\sigma = 3.83 \text{ \AA}$ para el hexafluoroetano y $\epsilon/k = 262.93 \text{ K}$ y $\sigma = 2.878 \text{ \AA}$ para el dióxido de carbono. Los parámetros para el dióxido de carbono fueron obtenidos en la Ref. [19], para el trifluoroetano se encuentran en la Ref. [18] y para el resto de fluidos en la Ref. [17]. En la Fig. 5.11 panel (a) se muestra el diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor de fluidos dipolares y se observa una ligera desviación entre los datos de simulación y los datos experimentales, la tendencia de la simulación es ligeramente por encima de los resultados experimentales. Por otra parte, en la Fig. 5.11 panel (b) se muestra la presión de vapor de los mismos sistemas del panel (a) en representación del logaritmo de la presión en función del inverso de la temperatura. En esta figura se muestra una buena concordancia entre los datos de nuestra simulación y los datos experimentales a pesar de presentar cierta desviación en el diagrama de fases. Para los fluidos cuadrupolares se muestra el diagrama de equilibrio líquido-vapor en el panel (c) de la Fig. 5.11 en donde se muestra buena coincidencia entre nuestra simulación y los datos experimentales del dióxido de carbono y el hexafluoroetano. Sin embargo, para el politetrafluoroetileno se tiene una tendencia inferior a los datos experimentales. Para corregir esta desviación es necesario realizar las simulaciones a temperaturas inferiores a los 240 K y/o proponer nuevos parámetros de potencial que acerquen de manera más precisa los datos de simulación. De igual forma podemos notar que el dióxido de carbono y el politetrafluoroetileno tienen una temperatura crítica similar, sin embargo la densidad crítica del dióxido de carbono es mayor, lo que provoca que la curva de coexistencia de fase sea más ancha. En el panel (d) de la Fig. 5.11 se muestra a la presión de vapor en la representación de Clausius-Clapeyron, es decir, $\ln(p^*)$ vs $1/T^*$. Se muestra buena correspondencia entre los datos de simulación y los datos experimentales para los tres fluidos.

Fluidos lineales multipolares

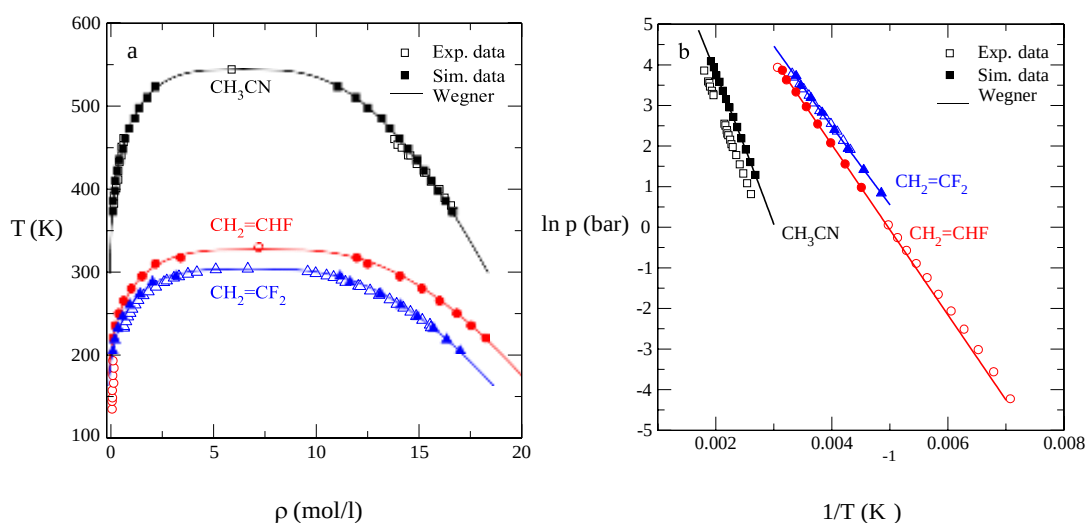


Fig. 5.12: Propiedades de coexistencia para CH_3CN -acetonitrilo (cuadros negros), $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ 1-fluoroetileno (círculos rojos) y $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 1,1-difluoroetileno (triángulos azules). Los símbolos vacíos son datos experimentales[16]. Los símbolos rellenos representan los datos obtenidos por GEMC para $L^* = 0.6$ (fluoroetileno y difluoroetileno) con momento dipolar $\mu^{*2} = 2.0$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.25$ y para $L^* = 0.8$ (acetonitrilo) con momento dipolar $\mu^{*2} = 3.0$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.25$, la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner haciendo una corrección a diámetros rectilineales. Panel (a): Diagrama de coexistencia líquido-vapor. Panel (b): Inverso de la temperatura contra logaritmo natural de la presión.

La Fig. 5.12 muestra el diagrama de coexistencia y el diagrama de presión para los siguientes fluidos lineales multipolares, acetonitrilo (CH_3CN), 1-fluoroetileno ($\text{CH}_2 = \text{CHF}$) y 1,1-difluoroetileno ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). Los símbolos rellenos muestran nuestros datos de simulación, los símbolos vacíos muestran los datos experimentales y la curva sólida representa el ajuste de la expansión de Wegner. Los datos de simulación para los siguientes fluidos multipolares corresponden a una elongación de $L^* = 0.6$, un momento dipolar $\mu^{*2} = 2.0$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.25$, así como los siguientes parámetros de potencial, $\epsilon/k = 296.0$ K y $\sigma = 3.37$ Å para el fluoroetileno y $\epsilon/k = 275.0$ K y $\sigma = 3.50$ Å para el difluoroetileno. Para el acetonitrilo se utilizaron las simulaciones de moléculas con una elongación de $L^* = 0.8$, un momento dipolar $\mu^{*2} = 3.0$ y momento cuadrupolar $Q^{*2} = 0.25$ y parámetros de potencial $\epsilon/k = 497.7$ K y $\sigma = 3.31$ Å. Los parámetros fueron propuestos basándonos a partir de los parámetros presentados por Lago *et al.* en la Ref. [17], así como la elección de la elongación de las moléculas y los valores polares. En la Fig. 5.12 panel (a) se muestra el diagrama de coexistencia de fase líquido-vapor de fluidos multipolares y se observa una buena concordancia entre los datos de simulación con los parámetros propuestos anteriormente y los datos experimentales. Se observa que para el fluoroetileno los datos experimentales de

fase líquida no son presentados, al igual que los datos cercanos a la temperatura crítica, sin embargo al contar con una simulación que coincide de manera precisa con los pocos datos experimentales con los que se cuenta, los datos de simulación pueden ser utilizados para predecir de manera eficiente el comportamiento del fluido. Es notable que la temperatura crítica del acetonitrilo es significativamente superior a la de los demás fluidos. Este rango más amplio en la fase líquida ha permitido que el acetonitrilo sea ampliamente usado como solvente. En el panel (b) de la Fig. 5.12 se muestra el diagrama de la presión de vapor de forma en donde el logaritmo de la presión de vapor se encuentra en función del inverso de la temperatura. En esta figura se muestra buena correspondencia entre los datos de simulación y los datos experimentales para el acetonitrilo y el difluoroetileno. Sin embargo, el fluoroetileno muestra una ligera desviación a bajas temperaturas, por lo que se propone realizar las simulaciones de las moléculas lineales multipolares a temperaturas menores a los 200 K para observar la tendencia de los datos de simulación.

A continuación, en la Tabla 5.1 se muestran los valores experimentales del momento dipolar y cuadrupolar para el acetonitrilo, fluoroetileno y difluoroetileno en comparación con los obtenidos en este trabajo. Se observa que el valor del momento dipolar del acetonitrilo es menor al valor experimental, por lo que comprueba la necesidad de utilizar una simulación con menor momento dipolar reducido.

Table 5.1: Parámetros del modelo y propiedades termodinámicas estimadas para fluidos dipolares y cuadrupolares lineales

	CH ₃ CN	CH ₂ = CHF	CH ₂ = CF ₂
T_c (K)	543.74	326.78	303.6
ρ_c (mol/l)	6.45	7.28	6.50
L^*	0.8	0.6	0.6
μ^{*2}	3.0	2.0	2.0
Q^{*2}	0.25	0.25	0.25
ϵ/k (K)	497.7	296.6	275.0
σ (Å)	3.31	3.37	3.50
P_c (bar)			
exp	48.3	52.3	44.6
MC	89.08	59.43	49.28
μ (D)			
exp	3.92	1.4	1.4
MC	2.73	1.77	1.8
Q (B)			
exp	1.8		
MC	2.61	2.11	2.23

5.5 Conclusiones

En este capítulo presentamos los resultados de simulación de curvas de coexistencia líquido-vapor para fluidos lineales Kihara con momentos multipolares. Los datos presentados en este capítulo para fluidos Kihara con interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo coinciden de manera precisa con los datos de simulación reportados en la literatura. Se mostró que la forma molecular tiene un gran efecto sobre la coexistencia líquido-vapor y sobre las propiedades críticas, misma observación hecha para fluidos reales, si se consideran únicamente efectos de forma. A medida que la longitud del esferocilindro crece, la temperatura crítica, la densidad y presión crítica disminuyen considerablemente a elongaciones pequeñas y decrece suavemente a elongaciones grandes. Se mostró que el cuadrupolo y el dipolo cambian las densidades críticas de distinta forma. Ambos, momentos dipolares y cuadrupolares, provocan un aumento considerable de la temperatura crítica debido al aumento de las interacciones electrostáticas. Sin embargo el momento cuadrupolar incrementa la densidad crítica y el momento dipolar provoca una ligera disminución de la densidad crítica. Conociendo los efectos de la forma de las moléculas y los efectos de los multipolos, podemos concluir que si la elongación del esferocilindro es grande, el multipolo puede amortiguar el efecto de la forma. Es decir, si a mayor elongación la temperatura crítica disminuye y el multipolo provoca un aumento, estos efectos se contrarrestan mutuamente. Finalmente, utilizamos los resultados de las curvas de coexistencia obtenidas en el método de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs para describir el equilibrio líquido-vapor de fluidos reales utilizados en la industria química. Obtuvimos buena correspondencia entre los datos experimentales y los datos de simulación para la densidad y presión de vapor. Esto indica que el potencial de Kihara con momentos multipolares es confiable para calcular propiedades para fluidos reales. Es importante reconocer que mediante una correcta elección de parámetros de potencial se puede obtener la predicción del equilibrio líquido-vapor de un sin número de fluidos reales con una única simulación. Mediante la simulación Monte Carlo en fluidos lineales Kihara es posible calcular propiedades termodinámicas de fluidos reales para los cuales obtener los datos experimentales es limitado.

Capítulo 6

Perspectivas

6.1 Panorama

En este capítulo se describen perspectivas a futuro de cada uno de los capítulos de la tesis:

- **Capítulo 2:** *Elementos comunes de la simulación computacional.*

En este capítulo se realizó una descripción de los elementos comunes de la simulación molecular empleando el método de Monte Carlo. Como perspectiva a futuro se puede utilizar otras técnicas de simulación molecular como dinámica molecular para el cálculo de propiedades dinámicas del sistema. También se puede explorar el uso de otros potenciales a pares para el estudio de las moléculas como el potencial de pozo triangular, por ejemplo.

- **Capítulo 3:** *Teoría de los ensambles.*

En este capítulo se realizó la descripción de la simulación molecular empleando el método de Monte Carlo para diferentes ensambles, además se reprodujeron los datos de equilibrio líquido-vapor para un fluido del tipo Lennard-Jones. Como perspectiva a futuro se sugiere emplear el método de Monte Carlo en los ensambles NpT , μVT y el ensamble de reacción.

- **Capítulo 4:** *Fluidos Lennard-Jones dipolar y cuadrupolar.*

En este capítulo se realizaron los cálculos de coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos del tipo Lennard-Jones multipolares empleando el método de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Se propone realizar las simulaciones correspondientes a distintos valores ya presentados de momentos dipolar y cuadrupolar de manera que se obtengan datos comparables con fluidos reales utilizados en la industria química. Se sugiere intentar replicar los resultados de fluidos lineales ahora con moléculas esféricas

multipolares, de manera que estos momentos polares realicen la contribución de la forma geométrica.

- **Capítulo 5:** *Fluidos Kihara lineal dipolar y cuadrupolar.*

En este capítulo se realizaron los cálculos de coexistencia líquido-vapor de diferentes fluidos lineales del tipo Kihara empleando simulación Monte Carlo en el ensamble de Gibbs. Se realizaron simulaciones con partículas esferocilíndricas prolato, por lo que se sugiere realizar la simulación de moléculas con formas distintas (por ejemplo, esferocilindros oblatos), además de simulaciones con valores de momentos multipolares diferentes a los presentados en este trabajo y el análisis de mezclas de fluidos con momentos multipolares. Se propone realizar la valoración de los datos de simulación con la teoría de perturbación discreta (DPT, por sus siglas en inglés). Adicionalmente se recomienda aproximar otros parámetros de potencial de manera que se pueda reproducir el comportamiento de más fluidos reales.

Apéndice A

Propiedades críticas de fluidos multipolares

A continuación se muestra una tabla con los datos del ensamble de Gibbs con simulación MC para esferocilindros prolatos con $N = 512$ y diferentes valores de elongación, dipolo y cuadrupolo reducido.

L^*	μ^{*2}	Q^{*2}	T_c^*	ρ_c^*	p_c^*
0.00	0.25	0.00	1.325(1)	0.309(10)	0.125(6)
	0.25	1.00	1.646(2)	0.337(12)	0.176(15)
	0.25	1.50	1.926(5)	0.355(13)	0.216(28)
	0.25	2.00	2.264(5)	0.368(14)	0.250(28)
	0.00	0.25	1.327(1)	0.315(11)	0.123(4)
	1.00	0.25	1.472(2)	0.319(11)	0.144(7)
	2.00	0.25	1.699(3)	0.314(12)	0.162(8)
	3.00	0.25	1.957(5)	0.314(13)	0.175(8)
0.30	0.25	0.00	1.122(1)	0.213(10)	0.073(6)
	0.25	1.00	1.211(2)	0.221(10)	0.0812(8)
	0.25	1.50	1.319(3)	0.233(10)	0.097(12)
	0.25	2.00	1.443(5)	0.236(11)	0.109(16)
	0.00	0.25	1.109(1)	0.214(10)	0.070(10)
	1.00	0.25	1.187(1)	0.221(10)	0.081(7)
	2.00	0.25	1.293(3)	0.214(10)	0.085(8)
	3.00	0.25	1.432(6)	0.212(10)	0.091(8)

L^*	μ^{*2}	Q^{*2}	T_c^*	ρ_c^*	p_c^*
0.60	0.25	0.00	1.004(3)	0.164(10)	0.049(5)
	0.25	1.00	1.053(2)	0.166(10)	0.052(5)
	0.25	1.50	1.104(1)	0.171(10)	0.056(5)
	0.25	2.00	1.159(2)	0.174(10)	0.064(10)
	0.00	0.25	0.986(4)	0.162(10)	0.046(10)
	1.00	0.25	1.043(2)	0.169(10)	0.053(4)
	2.00	0.25	1.104(1)	0.168(10)	0.056(7)
	3.00	0.25	1.182(4)	0.161(10)	0.059(8)
0.80	0.25	0.00	0.953(8)	0.139(10)	0.039(4)
	0.25	1.00	0.983(6)	0.144(10)	0.042(4)
	0.25	1.50	1.032(4)	0.146(10)	0.044(5)
	0.25	2.00	1.062(2)	0.147(10)	0.047(7)
	0.00	0.25	0.952(8)	0.146(10)	0.040(8)
	1.00	0.25	0.984(6)	0.143(10)	0.042(3)
	2.00	0.25	1.034(4)	0.141(10)	0.044(3)
	3.00	0.25	1.093(1)	0.141(10)	0.047(4)

Table A.1: Propiedades críticas de diferentes fluidos lineales multipolares.

Referencias

- [1] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [2] A. Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Physical Review*, 136:405–411, 1964.
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [4] Carlos Vega, Santiago Lago, Enrique de Miguel, and Luis F. Rull. Liquid-Vapor Equilibria of Linear Kihara Molecules. *J. Phys. Chem.*, 96:7431–7437, 1992.
- [5] Akira Satoh. *Introduction to Practice of Molecular Simulation*. Elsevier, 2011.
- [6] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, 1976.
- [7] J. P Hansen and I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Academic Press, 2005.
- [8] C. Vega and D. Frenkel. Monte Carlo study of rod-like molecules. *Molecular Physics*, 67:3:633–650, 1989.
- [9] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [10] Athanassios Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics*, 61-4:813–826, 1987.
- [11] Lourdes Vega, Enrique de Miguel, Luis F. Rull, George Jackson, and Ian A. McLure. Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 96:2296, 1992.

- [12] Ana L. Benavides, Francisco J. García Delgado, Francisco Gámez, Santiago Lago, and Benito Garzón. Statistical thermodynamics of fluids with both dipole and quadrupole moments. *J. Chem. Phys.*, 134:234507, 2011.
- [13] B. Garzón, S. Lago, and C. Vega. Reaction field simulations of the vapor-liquid equilibria of dipolar fluids. Does the reaction field dielectric constant affect the coexistence properties? *Chem. Phys. Lett.*, 231:366–372, 1994.
- [14] B. Smit, C.P. Williams, E.M. Hendriks, and S.W. De Leeuw. Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids. *Molecular Physics*, 68:765–769, 1989.
- [15] B. Smit and C.P. Williams. Vapour-liquid equilibria for quadrupolar Lennard-Jones fluids. *J. Phys: Condens. Matter*, 2:4281–4288, 1990.
- [16] E. W. Lemmon. NIST Chemistry WebBook: Thermophysical Properties of Fluid Systems. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, 1998. Consultado en agosto 2022.
- [17] S. Lago, B. Garzón, S. Calero, and C. Vega. Accurate simulations of the vapor- liquid equilibrium of important organic solvents and other diatomics. *J. Phys. Chem.*, 101(34):6763–6771, 1997.
- [18] Benito Garzón, Santiago Lago, Carlos Vega, and Luis F. Rull. Computer simulation of vapor-liquid equilibria of linear dipolar fluids: Departures from the principle of corresponding states. *J. Chem. Phys.*, 102:18, 1995.
- [19] Benito Garzón, Santiago Lago, Carlos Vega, and Luis F. Rull. Computer simulation of vapor-liquid equilibria of linear quadrupolar fluids: Departures from the principle of corresponding states. *J. Chem. Phys.*, 101:4166, 1994.