



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias

Influencia de la Suavidad en el Efecto Caja

TESIS

que para obtener el título de:
Físico

presenta:
Citlali Edith Ramirez Galicia

Directores de tesis:
Dr. Jorge Lopez Lemus
Dr. Benjamin Ibarra Tandi



Índice general

1. Propiedades de transporte y Función de distribució	6
1.1. Función de Distribución Radial	6
1.2. Autocorrelación de Velocidades	8
1.3. Coeficiente de Difusión	9
1.4. Coeficiente de Viscosidad	12
1.5. Efecto Caja	14
2. Modelos de Interacción	16
2.1. Función de Energía Potencial	17
2.2. Fuerzas Electrostáticas	17
2.3. Polarización y dipolos inducidos	21
2.4. Fuerzas intermoleculares entre moléculas no polares	22
2.5. Morse	25
3. Metodología de Simulación	28
3.1. Simulación Molecular	28
3.2. Dinámica Molecular	29
3.3. Algoritmos de Integración	31
3.4. Condiciones de Frontera	33
4. Resultados	36
4.1. Función de Distribución Radial	37
4.2. Autocorrelación de Velocidades	40
4.3. Difusión	43
4.4. Viscosidad	44

Resumen

Se analiza el efecto caja en un fluido simple mediante la dinámica molecular en un ensamble canónico. La suavidad en la interacción entre partículas se modula de tal manera que estudiamos su efecto sobre la autocorrelación de velocidades, precisamente esta propiedad nos permite identificar la presencia del efecto caja. Suponemos que cuando aumenta el grado de repulsión entre partículas el efecto caja se ve mayormente favorecido. Es decir, el arresto dinámico entre partículas se ve favorecido cuando las partículas se repelen más. Por otro lado, nos interesa averiguar si el efecto caja guarda alguna relación con la histéresis de la energía potencial al variar la temperatura. La ley de interacción entre partículas es el potencial de Morse más un término extra repulsivo. De manera equivalente analizaremos si variar el alcance la interacción del potencial influye con la misma intensidad en el mismo fenómeno.

Introducción

Hoy en día la física cuenta con una área llamada simulación computacional de la cual su herramienta principal es la solución numerica. La simulación se basa en fundamentos teoricos, con el fin de evitar las limitaciones que se presentan al reproducir el fenómeno experimentalmente. Lo que distingue a la simulación es la manera en que se usa la computadora, esta se convierte en el laboratorio virtual en el que se estudia un sistema de partículas o moléculas. La simulación computacional se ha convertido en una herramienta de cálculo esencial, tanto para experimentales como para teóricos. Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que además, gracias a que se pueden variar libremente los parámetros usados, permite probar modelos teóricos existentes en rangos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente.

El primer programa por computadora fue escrito por Ada Byron the Countess of Lovelace este programa estaba destinada a la máquina analítica propuesta por Babbage a mediados de los años 1840.

Los primeros modelos de líquido manejan la manipulación de la teoría física y el análisis de un empaque con un gran número de bolas de gelatina, estas representaban las moléculas, como resultado se obtuvo una buena imagen de la estructura de un líquido. La simulación se llevó acabo en los laboratorios Nacionales de los Alamos en Estados Unidos, el ordenador que ocuparon llevó el nombre de MANIAC y era uno de los mas poderosos [1].

Existen varios métodos para realizar simulación por computadora, el primer método desarrollado en Metropolis en el año de 1953, este método sento las bases de la simulación moderna llamado Monte Carlo, se le atribuye así por el papel que juegan los números al azar en el método. Los métodos originales eran representaciones tales como esferas duras y discos, pero a los pocos años la simulación de Monte Carlo se llevó a cabo con la interacción por el potencial de Lennard-Jones.

Después de algunos se diseño un método que necesitaba un modelo que ayudara a obtener las propiedades dinámicas de varios sistemas de particulas. Dinámica Molecular (MD) es un método utilizado para describir la solución de las ecuaciones clásicas del movimiento, hablamos de las ecuaciones de Newton para un conjunto de N partículas, a su vez esto se logro para un sistema con esferas duras por Alder y Wainright en los años de 1957-1959 [2].

Esta simulación consistió en que las partículas se movian a velocidades constantes entre colisiones elasticas, esto permite resolver el problema dinámico. Después de algunos años Rahman en el año de 1964, tuvo éxito para resolver las ecuaciones de movimiento para

un conjunto de partículas con el potencial de Lennard-Jones.

En el trabajo que se presenta ocuparemos el método de Dinámica Molecular en un ensamble canónico utilizando el potencial de Morse más un término extra repulsivo. El método de Dinámica Molecular (MD) nos ayudara a calcular las propiedades termodinámicas en equilibrio, así como las propiedades de configuración donde estas dependen de las posiciones de las partículas y las propiedades de transporte donde estas se refieren a la evolución temporal de nuestro sistema.

Capítulo 1

Propiedades de transporte y Función de distribución

1.1. Función de Distribución Radial

La función de distribución radial nos da una idea de como esta estructurado u organizado nuestro sistema a lo que llamamos estructura local, específicamente es proporcional a la probabilidad de encontrar dos partículas separadas por una distancia $r \pm \Delta r$. *En dinámica molecular proporciona las posiciones de las partículas individuales en función del tiempo.* [5]

La función de distribución radial $g(r)$ se calcula a partir de la dinámica de las trayectorias de las partículas, en el siguiente apartado se dara una pequeña explicación indicando como se expresa la función de distribución radial [6]. La función de distribución radial se define de la siguiente forma:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (1.1)$$

donde N es el número total de partículas, la densidad esta dada por $\rho = \frac{N}{V}$, r_{ij} es el vector entre el centro de las partículas de i y j . Para sustancias uniformes homogéneas, la posición estructural de átomos dependen sólo a una distancia entre partículas y es independiente de la orientación del vector r , de esta manera la ecuación anterior nos queda de la siguiente forma:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (1.2)$$

Entonces decimos que la suma de la ecuación anterior contiene N términos, sin embargo, la distancia r_{ij} es invariante lo que quiere decir, que no cambia bajo intercambio de i y j , por lo que sólo $\frac{1}{2}N(N-1)$ de estos términos son únicos por tanto la ecuación nos queda

de la siguiente manera:

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i < j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (1.3)$$

Ahora normalizamos $g(r)$ es decir, que sea uno esto se realiza mediante la integración como se muestra:

$$\rho \int g(r) d\mathbf{r} = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i < j}^N \int \delta(r - r_{ij}) d\mathbf{r} \right\rangle \quad (1.4)$$

Realizando cálculos y recordando algunas propiedades como $\int \delta(r - r_{ij}) d\mathbf{r}$ tenemos una expresión de la siguiente manera:

$$\rho \int g(r) d\mathbf{r} = N - 1 \quad (1.5)$$

nos queda de la siguiente manera:

$$\frac{\rho}{N - 1} g(r) V(\Delta r) \quad (1.6)$$

Esto quiere decir, que la probabilidad de que un centro atómico se encuentre en la cascara esférica del radio r y espesor Δr con la cascara centrado en otro átomo. Por tanto si juntando las dos ecuaciones anteriores obtenemos una nueva:

$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)} \quad (1.7)$$

donde $V(r, \Delta r)$ es el volumen de la casca esférica, *la función de distribución radial muestra como la presencia de una partícula influye en promedio al tiempo de las posiciones de las partículas vecinas.*

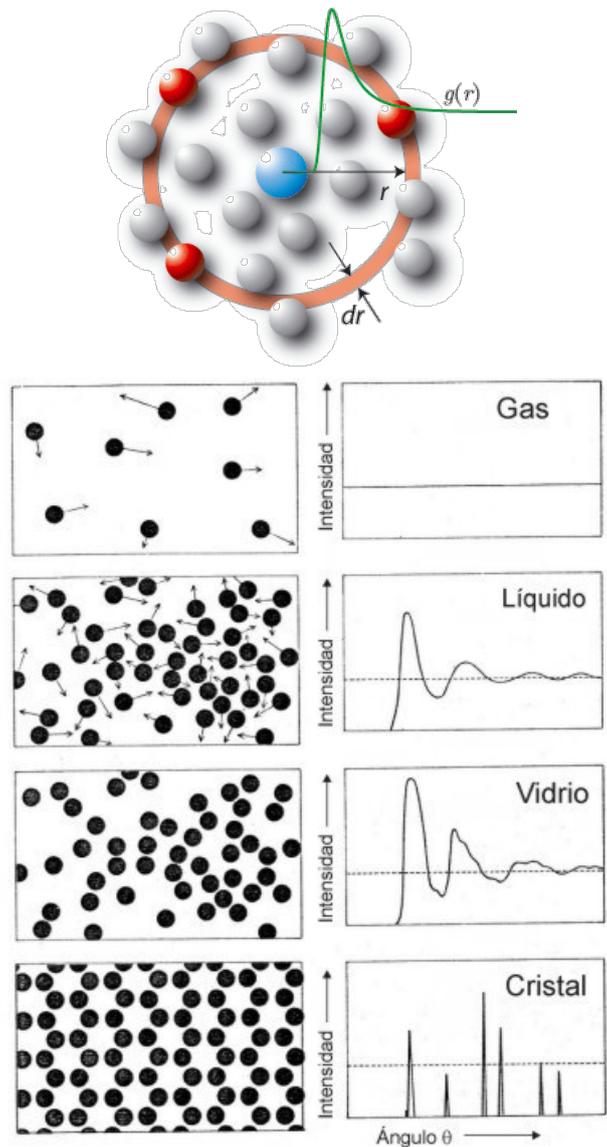


Figura 1.1: Descripción de la figura Sacado intenet...

1.2. Autocorrelación de Velocidades

Una variable dinámica, digamos $A(t)$, de un sistema formado por N partículas sin estructura es una función de algunas o todas las coordenadas de posición \mathbf{r}_i y momentos \mathbf{p}_i , la evolución temporal de A se determina mediante la ecuación de movimiento $A(t) = \exp(iLt)$, donde L es el operador de *Lioville*, i imaginario y t el tiempo. De esta forma se deduce que A tiene un intercambio de signo $\varepsilon_A = 1$ o -1 bajo una dependencia reversible a tiempo. Consideramos dos variables A y B cada una pueden ser real o complejo [3]. Su función de correlación temporal en equilibrio se escribe de la siguiente forma:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t') B^*(t'') \rangle \quad (1.8)$$

con la condición de que $t' \geq t''$ donde el superíndice (*) denota el conjugado y los paréntesis representan el promedio en el tiempo. Así que $C_{AB}(t', t'')$ se define de la siguiente forma:

$$\langle A(t')B^*(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t' + t)B^*(t'' + t)dt \quad (1.9)$$

El promedio en la ecuación anterior es tomado sobre todos los estados posibles del sistema a tiempo t'' , por la densidad de probabilidad en equilibrio f_0^N de un sistema para valores fijos de (N, V, T) , f_0^N esta dada por la distribución canónica. La clase más importante de funciones de correlación temporal son las funciones de correlación $C_{AA}(t)$ para las cuales A y B son las mismas variables. Desde que la densidad de probabilidad en equilibrio es independiente del tiempo, el promedio del ensamble en $C_{AB}(t', t'')$ es independiente de la elección del tiempo. Si suponemos $t'' = s$ y que $t' = S + t$, la función de correlación es una la diferencia de tiempo t y se dice que esta estacionaria con respecto a s , por tanto es habitual establecer $s = 0$ y usara una notación más compacta [3]:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t)B^*(t) \rangle \quad (1.10)$$

1.3. Coeficiente de Difusión

Dado un sistema constituido de N partículas las cuales se mueven con una velocidad $\mathbf{u} = p/m$ a través del sistema; la función de autocorrelación de velocidades esta definido de la siguiente forma:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u} \rangle = \langle u_x(t)u_x \rangle \quad (1.11)$$

es una medida de la proyección de las partículas sobre su valor inicial, promediado sobre las condiciones iniciales este valor de $t = 0$ esta dado por el teorema de equipartición el cual nos dice que la energía se reparte sobre todos los grados de libertad, la cual se presenta con la siguiente ecuación:

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{K_B T}{m} \quad (1.12)$$

Comparando a tiempo largos con cualquier tipo de relajación microscopica las velocidades iniciales y finales serán completamente no correlacionadas por tanto $Z(t \rightarrow \infty) = 0$. Daremos un ejemplo donde los resultados de simulación por computadora del fluido semejante al argón muestra que la velocidad esta en gran medida descorrelacionadas despues del tiempo de orden de $10^{-12}s$, pero en general $Z(t)$ también tiene decaimiento, tiene una parte que cae lento. Los detalles del comportamiento en tiempos largos varia con el estado termodinámico. Se muestra que tiene una relación general entre el coeficiente de auto-difusión D y la integral de tiempo de $Z(t)$. Como se muestra en la siguiente figura [3]:

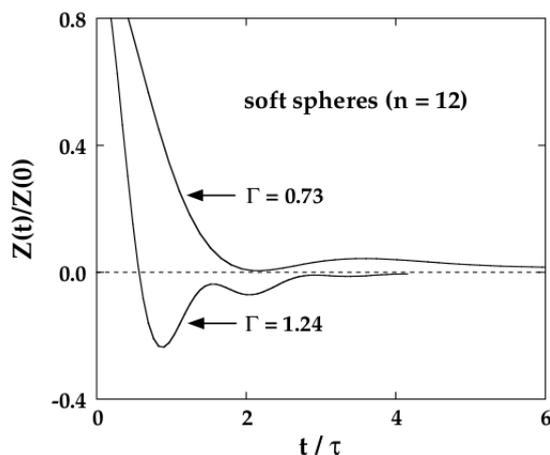


Figura 1.2: La función de autocorrelación de velocidades normalizada r^{-12} fluido en dos diferentes valores de dimensiones con parametros de acoplamiento

Ahora vamos a considerar un conjunto de partículas que tienen posiciones iniciales $r_i(0)$, si las partículas se difunden el tiempo t a las posiciones $r_i(t)$ el coeficiente de autodifusión esta dada por la relación de Einstein y por la ley de Fick donde este nos dice que el flujo difusivo que atraviesa una superficie es directamente proporcional al gradiente de concentración. Considerando el problema de la difusión en general la Ley de Fick se escribe de la siguiente forma:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla\rho(\mathbf{r}, t) \quad (1.13)$$

donde \mathbf{j} es el flujo de las partículas, el coeficiente de proporcionalidad D es el llamado difusión, \mathbf{r} posición, t tiempo y $\nabla\rho$ la densidad de partículas. Ahora bien a partir de esta ecuación se obtiene la relación de Einstein, mostraremos que existe una relación general entre coeficientes de autodifusión y la integral temporal de $Z(t)$.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (1.14)$$

Este resultado es consecuencia directa de la difusión, es una relación característica de un caminate aleatorio en la que el desplazamiento medio cuadrático del caminante se convierte en una función lineal después de un número suficiente largo de pasos aleatorios. La relación de Einstein en términos de la velocidad de autocorrelación de velocidades. El desplazamiento de un intervalo de tiempo t de una partícula es [3]:

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{u}(t') dt' \quad (1.15)$$

la ecuación anterior se eleva al cuadrado y se promedia:

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \left\langle \int_0^t \mathbf{u}(t') dt' \cdot \int_0^t \mathbf{u}(t'') dt'' \right\rangle \quad (1.16)$$

al realizar el álgebra de esta ecuación obtenemos:

$$= 2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle \mathbf{u}(t') \cdot \mathbf{u}(t'') \rangle \quad (1.17)$$

$$= 6 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' Z(t' - t'') \quad (1.18)$$

al realizar un cambio de variable de t'' a $s = t' - t''$ tenemos la siguiente ecuación:

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6 \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds Z(s) \quad (1.19)$$

sustituyendo la 1.14 y la ecuación 1.18 resulta la siguiente formula:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt \quad (1.20)$$

La ecuación anterior es la formula de Green-Kubo una importante relación en la que las propiedades dinámicas se escriben como la integral del tiempo microscopico.

1.4. Coeficiente de Viscosidad

Otro coeficiente de transporte fuertemente asociados con el estado del líquido es la viscosidad que mide la resistencia al fluido (falta del deslizamiento), como el coeficiente de proporcionalidad que relaciona la fuerza por unidad de área y en paralelo a la placa de conducción forzosa un gradiente de velocidad. La viscosidad (rozamiento interno) se debe a una transferencia de impulso irreversible de puntos donde la velocidad es grande a otros puntos donde la velocidad es pequeña. En un fluido se presentan procesos de rozamiento interior únicamente en el caso en que las distintas partículas del fluido se mueve con velocidades diferentes de modo que exista un movimiento relativo entre las distintas partes del fluido [4].

La distinción entre un sólido y un fluido viscoso es el esfuerzo cortante. En un material sólido este es proporcional a la deformación por corte y el material deja de deformarse cuando alcanza el equilibrio, mientras que el esfuerzo cortante en un fluido viscoso proporcional a la rapidez de deformación cuando se alcanza el equilibrio. El factor de proporcionalidad para el sólido es el módulo cortante y el factor de proporcionalidad para el fluido viscoso es la viscosidad dinámica, o absoluta.

La viscosidad es el parámetro del fluido que controla la cantidad de movimiento a nivel molecular; determinando la relación entre las fuerzas tangenciales y la velocidad que la que se produce la deformación del fluido. En la siguiente figura se muestra el caso de un fluido, una tensión de corte origina una deformación que va en aumento en el tiempo.

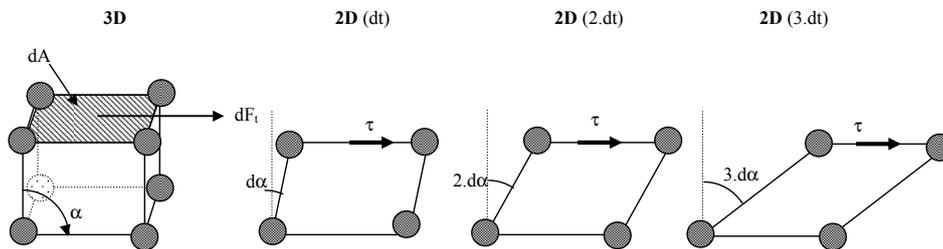


Figura 1.3: Descripción sacado de figura fluidos

El esfuerzo de corte σ es la fuerza F por unidad de área A resistente al movimiento de la placa de transición con velocidad V relativa a una placa estacionario a distancia h donde σ esta definida:

$$\sigma = \frac{F}{A} = -\eta \nabla v \quad (1.21)$$

donde la velocidad de corte $\nabla v = \frac{v}{h}$, la constante de proporcionalidad entre la tensión y la velocidad de cizamiento es la *viscosidad* o la *viscosidad Newtoniana*. En el fluido la energía y el momento puede ser transportados por uno de los siguientes mecanismos:

El primer mecanismo implica el movimiento actual de las moléculas, un procesos que dominan a bajas densidades puede ser tratado adecuadamente por la teoría cinética. El segundo mecanismo domina altas densidad se lleva a cabo a través de la influencia de la fuerza intermoleculares [3]. El tercer mecanismo implica la correlación entre estos la cinética y condiciones de interacción. De hecho todos los coeficientes de transporte tienen componentes cinéticos y de interacción. Cualquier coeficiente de transporte $\chi = \chi(t \rightarrow \infty)$ pueden escribirse en una de las dos formas equivalentes:

$$X(t) = \frac{a}{2t} \langle |\varepsilon(t_0 + t) - \varepsilon(t_0)|^2 \rangle \quad (1.22)$$

$$X(t) = a \int_0^t \frac{\partial \varepsilon(\tau)}{\partial \tau} \frac{\partial \xi(0)}{\partial \tau} d\tau \quad (1.23)$$

donde a es una constante, τ es la variable de integración, la ecuación 1.22 es conocida como formula de Einstein y la segunda 1.23 como expresión de Green-Kubo. [referencia kubo 1957, 1965, Jackson a Mazur]. Retomando la 1.23 para viscosidad de cizamiento η nosotros tenemos que $X = \eta_s$, $a = \frac{V}{K_B T}$ y $\xi = \sum_i v_{xi} r_{yi} V^{-1}$.

$$\eta_s = \frac{V}{K_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^{t_0+1} \langle \sigma_{xy}(\tau), \sigma_{xy}(0) (1 - \frac{\tau}{t}) dt \rangle \quad (1.24)$$

donde para el líquido monoatómico, tenemos:

$$\sigma_{xy} = \frac{-1}{V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_{xi} v_{yi} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i=i+1}^N \right) \frac{r_{xij} r_{yij}}{\theta} \quad (1.25)$$

tenemos arbitrariamente que escoger los componentes xy del tensor de esfuerzo podriamos tener igualmente a xz y yz . La viscosidad de cizallamiento Newtoniana puede promediarse experimentalmente para una variable de dispositivos de flujo capilar. La viscosidad de corte a menudo esta escrito como la producción de frecuencia elástica infinita modulada por G_∞ el tiempo de relajación característico es el área bajo la función de autocorrelación de esfuerzo normalizado es decir $\eta = G_\infty T_s$, G_∞ es una propiedad estática que esta de la siguiente forma [5]:

$$G_\infty = \rho K_B T + \frac{2\pi\rho^2}{15} \int_0^\infty dr g(r) \frac{d}{dr} \left(r^4 \frac{d\theta}{dr} \right) \quad (1.26)$$

Para la viscosidad de bulto o compresión (dilatación), η_B donde:

$$\chi = \eta_B, a = \frac{v}{K_B T} \text{ y } \xi = V^{-1} \sum_i m_i v_i r_i:$$

$$\eta_B = \frac{V}{K_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{t_0}^{t_0+t} \langle (P(\tau) - \langle P \rangle) (P(0) - \langle P \rangle) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) d\tau \quad (1.27)$$

donde:

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N m_i v_i v_i - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i=i+1}^N r_{ij} \theta'_{ij} \right) \quad (1.28)$$

La viscosidad de corte también puede ser escrito como el producto de un modulo de tiempo de relajación $\eta_B = (K_\infty)(K_0)_{TB}$ que es la frecuencia cero o equilibrio de bulto, que puede ser computado por la ecuación de estado τ_B es la relación del tiempo. (Zwanzing and Mountain 1965):

$$K_\infty = 2\rho K_B \frac{T}{3} + P + \frac{2\pi\rho^2}{9} \int_0^\infty dr g(r) r^3 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) \quad (1.29)$$

donde P es la presión:

$$P = \rho K_B T + \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty dr g(r) r^3 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right) \quad (1.30)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial $\rho = \frac{N\sigma^3}{V}$ para N esferas de diametro σ en el volumen V . No es directa la medición técnica para la viscosidad de bulto aunque hay mucha viscosidad de corte. Se obtiene por lo general como la parte de correlación de la expresión clásica de absorpción de ondas aucousas. (Malbranof, Boyer 1989). La viscosidad de bulto es determinada por el coeficiente de adsorción α :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left(\frac{C_p - C_v}{C_p \cdot C_v} \lambda + \frac{4}{3} \eta_s + \eta_B \right) \quad (1.31)$$

1.5. Efecto Caja

En este capítulo se hablara de el efecto caja o también conocido como efecto jaula. El efecto caja describe cómo las propiedades de una molécula se ven afectadas por su entorno.

En un solvente, una molécula a menudo se encuentra rodeada por otras más lentas que conforman una jaula.

El tiempo de vida de la llamada caja de solvente es de alrededor de (10 – 11ps) es debido al efecto caja donde las partículas están en cajas temporales formados por sus vecinos, y por lo tanto no pueden dispersarse libremente a través del sistema [7], [8], [9].

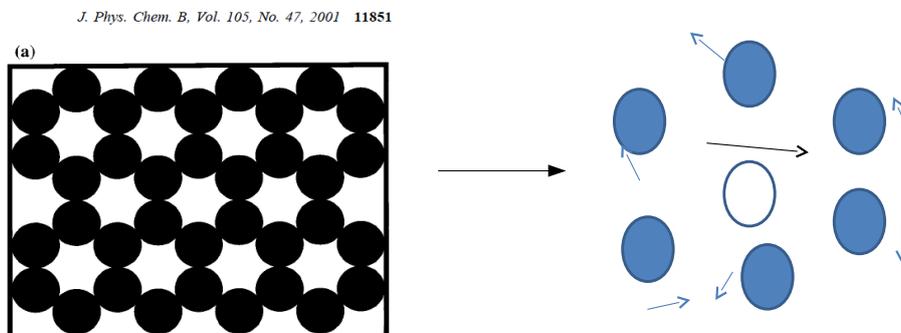


Figura 1.4: Descripción de la figura T.Phys Chem, B, Vol 105 N. 47, 2001

Capítulo 2

Modelos de Interacción

Las propiedades termodinámicas de una sustancia pura dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de esa sustancia. Las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúa entre las moléculas de la mezcla, el caso de la mezcla es necesariamente más complicado ya que debemos considerar no sólo las interacciones entre moléculas que corresponden al mismo componente, si no, además las interacciones entre moléculas distintas. Para interpretar y correlacionar las propiedades de transporte es necesario tener algunos conocimientos sobre las fuerzas intermoleculares.

Debemos tener en cuenta que las fuerzas intermoleculares se aleja mucho de ser completo y se han obtenido resultados cuantitativos sólo para modelos simples e idealizados de la materia real. Las relaciones analíticas entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades macroscópicas es decir, las relaciones de la mecánica estadística se limitan en estos momentos a casos relativamente sencillos e idealizados. Gracias a los avances en simulación molecular con potentes computadoras ahora es posible ahora calcular propiedades físicas macroscópicas de algunas sustancias, si se conoce a nivel cuantitativo sus fuerzas intermoleculares, por consiguiente podemos ocupar las fuerzas intermoleculares sólo de la forma aproximada para interpretar y generalizar datos de propiedades de transporte. La teoría de fuerzas intermoleculares nos proporcionan sólo una base cualitativa o semicuantitativa para entender el comportamiento de las fases. Cuando una molécula se encuentra cerca de otra su comportamiento está muy fluido para las fuerzas de atracción o de repulsión. Si no existen las fuerzas atractivas los gases no condensarían para formar líquidos y en ausencia de las fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse. Existen varios tipos de fuerza, algunas de estas son las siguientes [10]:

- *Fuerzas electrostática* entre partículas cargadas y dipolos permanentes, cuadrupolos y multipolos de orden superior.
- *Fuerzas de inducción* entre un dipolo permanente o cuadrupolo y un dipolo inducido es decir un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizable.
- *Fuerza de atracción* o bien fuerzas de dispersión y de repulsión entre moléculas no polares.

- *Fuerzas específicas* responsables de asociaciones y solvataciones muy débiles. Los enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencias de carga.

2.1. Función de Energía Potencial

Las moléculas poseen energía cinética debido a sus velocidades relativas a una referencia fija; también tienen energía potencial como resultado de las posiciones que ocupan con respecto a otra referencia. Considerando dos moléculas simples en una función r , donde la fuerza F ejercida entre ambas moléculas puede expresarse en función de la energía potencial, nos queda la siguiente ecuación:

$$F = \frac{-dU}{dr} \quad (2.1)$$

Las fuerzas intermoleculares suelen expresarse utilizando funciones de energía potencial, la fuerza que actúa entre las dos moléculas depende de su posición específica por sólo una coordenada r esta posición es válida para moléculas con simetría esférica. Una forma muy general de la ecuación anterior es la siguiente:

$$F(r, \theta, \varphi) = -\nabla U(r, \theta, \varphi) \quad (2.2)$$

donde ∇ es el gradiente, (r, θ, φ) son las coordenadas necesarias para especificar la energía potencial. Es importante mencionar por que la energía tiene un signo negativo $-U$ esto es por el trabajo que debe realizarse para separar dos moléculas en una distancia r .

2.2. Fuerzas Electroestáticas

Las fuerzas debidas a cargas puntuales son las más fáciles de interpretar de todas las fuerzas electrostáticas y las más sencillas de describir de modo cuantitativo. Si consideramos dos cargas eléctricas puntuales de magnitudes q_i y q_j , separadas entre sí a una distancia r en el vacío, la fuerza F que se ejerce entre ambas viene dada por la relación de Coulomb, también denominada *ley de cuadrados inversos*.

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.3)$$

donde F es la fuerza de Newton, q la carga en Coulomb, r la distancia y ϵ_0 la permitividad. Al integrar la energía potencial queda:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + \text{constante}. \quad (2.4)$$

El convenio habitual consiste en considerar energía potencial nula a separación infinito sustituyendo $U = 0$, cuando $r = \infty$ la constante de integración (2.4) se anula. Para moléculas cargadas, es decir, iones, q_i , y q_j son multipolos enteros de la unidad de carga e , por tanto la energía potencial entre iones es de la siguiente forma en:

$$U_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.5)$$

donde z_i y z_j son las cargas iónicas y $e = 1,6020 * 10^{-19}C$. Para un medio que no sea el vacío la ecuación ?? se transforma:

$$U_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (2.6)$$

donde ϵ es la permitividad absoluta, $C^2 J^{-1} m^{-1}$ que se define como $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ϵ_0 es la permitividad del vacío y ϵ_r es la magnitud adimensional denominada *constante dieléctrica* o permitividad relativa con respecto al vacío ϵ_r tiene un valor igual a la unidad de vacío y mayor que la unidad en otro medio.

Las fuerzas electrostáticas entre iones son inversamente proporcional al cuadrado por la distancia y, por consiguiente tienen un alcance mayor que otras fuerzas intermoleculares que dependen de potenciales más elevados de los inversos de la distancia. Este esfuerzo electrostático representa la contribución dominante a la energía configuracional a los cristales iónicos y son la causa de los altos puntos de fusión de las sales. A largos alcances de las fuerzas iónicas es responsable, al menos en parte, de las dificultades planeadas al elaborar una teoría de disoluciones de electrolitos.

Las fuerzas electrostáticas pueden aparecer incluso para partículas que no tienen una carga eléctrica neta. Se consideran una partícula que tiene dos cargas eléctricas de la misma magnitud e , situada a una distancia d . Esta partícula tiene un momento dipolar permanente μ definido de la siguiente forma:

$$\mu = ed \quad (2.7)$$

Las moléculas asimétricas poseen dipolos permanentes como consecuencia de la simetría de la distribución espacial de las cargas eléctricas en todo los núcleos cargados positivamente. Las simétricas como el átomo de argón o la molécula de metano, tienen momento dipolar nulo. Las moléculas que son poco asimétricas tienen generalmente momentos dipolares. La energía potencial de dos dipolos permanentes i y j se obtienen considerando las fuerzas de Coulomb entre las cuatro cargas. La energía de interacción depende de la distancia

entre los centros de los dipolos y de su orientación relativa como se ve en la siguiente figura donde, θ y φ indican la orientación de los ejes dipolares.

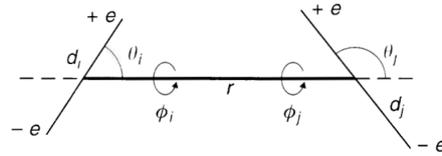


Figura 2.1: Descripción de la figura T.Phys Chevn, B, Vol 105 N. 47, 2001

Si la distancia r entre los dipolos es grande comparada con d_i y d_j , la energía potencial viene dada por:

$$U_{ij} = -\frac{\mu_i \mu_j}{4\pi \epsilon_0 r^3} [2\cos\theta_i \cos\theta_j - \text{sen}\theta_i \text{sen}\theta_j \cos(\phi_i \phi_j)] \quad (2.8)$$

la orientación con energía potencial máxima es la correspondiente a los dipolos alineados con el extremo positivo de uno de ellos situado enfrente del extremo positivo del otro. La energía potencial es mínima cuando los dipolos están alineados con el extremo positivo de uno de ellos situado del frente del extremo negativo del otro.

En un conjunto de moléculas polares las orientaciones relativas de las moléculas dependen de los factores contrapuestos: la presencia del campo eléctrico originado por las moléculas polares tienden a alinear los dipolos, mientras que la energía cinética (térmica) de las moléculas tiende a disponerlas al azar. Es de esperar por tanto que al aumentar la temperatura las orientaciones sean más al azar, hasta que en el límite de la temperatura muy alta, el promedio de energía potencial debido a la polarización se haga prácticamente nulo. Keesom [11] demostró que estadísticamente, a temperaturas moderadas y altas, están favorecidas las orientaciones con energías potenciales negativas. La energía potencial media U_{ij} entre dipolos i y j en el vacío a una distancia r se obtiene promediando sobre todas las orientaciones según su factor de Boltzman. Cuando los factores de Boltzman se desarrollan en potencial de $\frac{1}{kT}$, la expresión de U_{ij} se transforman en:

$$U_{ij} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 kT r^6} \quad (2.9)$$

La ecuación (2.9) indica que para una sustancia polar pura $i = j$ la energía potencial varía según la cuarta potencia del momento dipolar. Por tanto un pequeño incremento del momento dipolar puede ocasionar un cambio importante en la energía potencial debido a las fuerzas dipolares permanentes. Aunque para moléculas con momentos dipolares de orden de 1 Debye o inferiores la contribución de las fuerzas polares a la energía potencial total es pequeña, esta contribución adquiere importancia creciente para moléculas pequeñas con

momentos dipolar más grande.

Además de los momentos dipolares, las moléculas pueden tener momentos cuadripolares debido a la concentración de carga eléctrica en cuatro puntos separados de la molécula. La diferencia entre una molécula que tiene un momento dipolar y otra que tiene un momento cuadripolar lineal se puede ver en la siguiente figura:

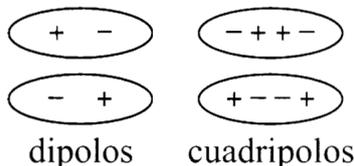


Figura 2.2: Descripción de la figura T.Phys Chevn, B, Vol 105 N. 47, 2001

Por ejemplo, el dióxido de carbono (una molécula lineal), no tiene momento dipolar pero su momento cuadripolar es lo bastante grande para hacer que sus propiedades termodinámicas sean distintas de las otras moléculas no polares de tamaño y peso molecular similar. En el caso más simple de una molécula lineal, el *momento cuadripolar* Q se define como la suma de los segundos momentos de las cargas:

$$Q = \sum_i e_i d_i^2 \quad (2.10)$$

La energía potencial entre un dipolo y un cuadripolo o entre un cuadripolo y otro cuadripolo, es una función de la separación y los ángulos de orientación mutua. La energía potencial media se obtiene promediando sobre las orientaciones y asignando a cada una de ellas un peso correspondiente a su factor de Boltzmann por tanto el cuadripolo nos queda de la siguiente forma:

Para dipolo i -cuadripolo j :

$$U = -\frac{\mu_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 K T r^8} + \dots \quad (2.11)$$

Para cuadripolo i -cuadripolos j :

$$U_{ij} = -\frac{7}{40} \frac{Q_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 K T r^{10}} + \dots \quad (2.12)$$

Los momentos cuadripolares tienen un efecto en las propiedades termodinámicas muy inferior a los momentos dipolares y el efecto de los multipolos de orden superior suelen ser

despreciables [12]. Este orden de importancia relativo se debe a que las fuerzas intermoleculares debidas a multipolos de orden superior a los dipolos son de alcance muy pequeño. La energía potencial media para los dipolos es proporcional al inverso de la sexta potencia y por los cuadripolos varian con el inverso de la décima potencia de la distancia. Para multipolos de orden superior el exponente es aún mayor [10].

2.3. Polarización y dipolos inducidos

Una molécula no polar como el argón o el metano no tiene momento dipolar permanente, pero si se le somete a un campo eléctrico, los electrones se desplazan de sus posiciones habituales y aparece un momento dipolar inducido por μ^i que es proporcional a la intensidad del campo eléctrico E y esta representada de la siguiente forma:

$$\mu^i = \alpha E \quad (2.13)$$

el factor de proporcionalidad α es una propiedad fundamental de la sustancia denominada polarizabilidad. La polarizabilidad indica la facilidad con que se desplazan los electrones de una molécula bajo el campo eléctrico y puede calcularse a partir de propiedades dieléctricas y de datos de índices de refracción. Para moléculas asimétricas no es una sola constante sino una función de la orientación de la molécula con relación del campo, es frecuente expresar las polarizabilidades en unidades de volumen de la siguiente forma:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.14)$$

Cuando una molécula no polar i está situada en el campo eléctrico originado por la presencia de una molécula polar próxima j , la fuerza ejercida entre el dipolo permanente y el dipolo inducido es siempre atractiva. Debye calculó por primera vez esta energía potencial media de la siguiente forma:

$$U_{ij} = -\frac{(\alpha_i\mu_j^2 + \alpha_j\mu_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2(r)^6} \quad (2.15)$$

Las moléculas polares como las no polares pueden tener dipolos inducidos bajo un campo eléctrico. Por consiguiente la fórmula general de Debye para la energía potencial media a inducción por dipolos permanentes es:

$$U_{ij} = \frac{\alpha_i\mu_j^2 + \alpha_j\mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2(r)^6} \quad (2.16)$$

Un momento dipolar permanente también puede originar un campo eléctrico. En este caso la energía potencial media de inducción entre un cuadripolo j y una molécula no polar i es también atractiva; si ambas moléculas i y j tienen momentos cuadripolares permanentes nos quedaria la siguiente ecuación:

$$U_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 (r)^8} \quad (2.17)$$

Para moléculas con un momento dipolar permanente (la energía permanente, la energía potencial debida a la inducción) suele ser pequeña comparada con la energía potencial debida a los dipolos permanentes. Análogamente para moléculas con momento cuadripolar permanente, la energía de inducción suele ser inferior a la debida a las interacciones cuadripolo-cuadripolo.

2.4. Fuerzas intermoleculares entre moléculas no polares

London demostró,[13] en que las moléculas denominadas no polares solamente eran, de hecho, no polares cuando se les examinaba durante un cierto período de tiempo; si se toma una fotografía instantánea de una de estas moléculas, se encontraría que, en un instante dado, las oscilaciones de los electrones en tórno al núcleo habían originado una distorsión de a distribución electrónica suficiente para causar un momento dipolar temporal. Este momento dipolar, con magnitud y dirección muy cambiantes, tiene un valor medio nulo en un período de tiempo pequeño: sin embargo, estos dipolos que varían rápidamente produce un campo eléctrico que induce dipolos en las moléculas vecinas. El resultado de esta inducción es una fuerza atractiva denomina **fuerza de dipolo inducido**. London demostró utilizando la mecánica cuántica e introduciendo algunas hipótesis simplificadas, que la energía potencial entre dos moléculas simples con simetría esférica i y j , a distancia grande puede expresarse como:

$$U_{ij} = \frac{-3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{h\nu_{0i} h\nu_{0j}}{h\nu_{0i} + h\nu_{0j}} \right) \quad (2.18)$$

donde h es la constante de Plack y ν_0 es una frecuencia electrónica caracteristica de una molécula en su estado fundamental. Esta frecuencia ésta relacionada con la variación de índice de refracción n , con la frecuencia de la luz.

$$n - 1 = \frac{c}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (2.19)$$

donde c es la constante. A esta relación entre el índice de refracción característico se debe la dominación de las fuerzas de dispersión dada a las fuerzas atractivas entre moléculas no polares. Para una molécula i el producto $h\nu_0$, es aproximado igual al primer potencial de ionización I_i . Por tanto la ecuación queda de la siguiente forma:

$$U_{ij} = \frac{-3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (2.20)$$

Si las moléculas i y j son de la misma especie, la ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$U_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (2.21)$$

Las dos ecuaciones anteriores proporcionan un resultado importante: la energía potencial entre moléculas no polares es independiente de la temperatura y varía según la inversa de la sexta potencia de la distancia entre ambas. Por tanto la fuerza atractiva varía según la inversa de la séptima potencia. Esta disminución pronunciada de la fuerza atractiva al aumentar la distancia explica por qué es mucho más fácil fundir o vaporizar una sustancia no polar que una sustancia iónica, para la que la fuerza atractiva dominante varíe con el inverso del cuadrado de la distancia de separación. En la fórmula de London influyen más polarizabilidades que los potenciales de ionización, para una molécula α es aproximadamente proporcional al tamaño molecular, mientras que I no cambia mucho de una molécula a otra. Como las polarizabilidades influyen más, se puede mostrar que el potencial atractivo entre dos moléculas de distinta naturaleza viene dado aproximadamente por la media geométrica de los potenciales entre moléculas iguales a la misma distancia [10]. Podemos escribir la ecuación 2.20 y 2.21 como:

$$U_{ij} = k' \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6}, U_{ij} = k' \frac{\alpha_i^2}{r^6}, U_{ij} = k' \frac{\alpha_j^2}{r^6} \quad (2.22)$$

donde k' es una constante que es aproximadamente igual para los tres tipos de interacciones: $(i - i)$, $(j - j)$ e $(i - j)$. Por tanto se deduce que:

$$U_{ij} = (U_{ii} U_{jj})^{1/2} \quad (2.23)$$

Para mostrar la magnitud relativa de las fuerzas de dispersión, inducción y dipolares en algunos casos relativos, London ha presentado cálculos de energías potenciales para unas pocas moléculas sencillas. Su resultado se presenta de la siguiente forma:

$$U_{ij} = -\frac{B}{r^6} \quad (2.24)$$

donde B se calcula separadamente para cada una de las contribuciones debidas a los efectos dipolo-dipolo de inducción y de dispersión. Los valores calculados para B indican que la contribución de las fuerzas de inducción es pequeña y que incluso para moléculas muy polares como el agua o la acetona, la contribución de las fuerzas de dispersión se aleja mucho de ser despreciable. La expresión de London no es válida para distancias pequeñas cuando las nubes de carga electrónica solapan y las fuerzas entre las moléculas son repulsivas en vez de atractivas. Las fuerzas repulsivas entre moléculas no polares a distancias pequeñas no se conocen tan bien como las fuerzas atractivas a distancias grandes. Las consideraciones teóricas indican que el potencial repulsivo debe ser una función exponencial de la distancia intermolecular, pero es más conveniente [14] representar el potencial repulsivo como una potencia inversa del tipo:

$$U_{ij} = \frac{A}{r^{ij}} \quad (2.25)$$

donde A es una constante positiva y n es un número que suele adoptar valores comprendidos entre (8) y (16). Para tener en cuenta las fuerzas tanto atractivas como repulsivas entre moléculas no polares, se suele suponer que la energía potencial total es la suma de los dos potenciales por separado:

$$U_{total} = U_{repulsiva} + U_{atractiva} = \frac{A}{r^n} - \frac{A}{r^m} \quad (2.26)$$

donde A, B, n y m son constantes positivas y $n > m$. Esta ecuación fue propuesta por Mie. Según hemos visto una función de potencial general debe tener un término atractivo y uno repulsivo. Para el término repulsivo Mie y Lennard-Jones utilizaron un término inversamente proporcional y una distancia intermolecular elevado a alguna potencia. Sin embargo el término repulsivo puede representarse a través de la función exponencial de r . A las funciones que usan una forma exponencial inversa de la separación a la sexta potencia se denomina *potencial exponencial 6*. Como ya se había mencionado en este trabajo ocuparemos el potencial de Morse.

Un *Potencial Efectivo* se define como la suma de la energía potencial de un sistema dinámico, cuando un potencial no depende de orientaciones no es efectivo [17].

Una forma funcional para la función potencial es elegir los parámetros para reproducir un conjunto de datos. Esto se le da a las llamadas funciones potenciales empíricos (por ejemplo Lennard-Jones, Morse). La energía total del sistema de N partículas con la interacción descrita por un potencial empírica se puede ampliar en una expansión de muchos cuerpos:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i)(r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.27)$$

U_1 es el período de un cuerpo, debido a un campo externo o condiciones de contorno.

U_2 este término de dos cuerpos o potencial por pares, la interacción de cualquier par de partículas donde solo dependen de su separación y no se efectúan por la presencia de otros partículas.

U_3 indica el período de tres cuerpos, cuando la interacción de un par de partículas se modifica por la presencia de una tercer partícula.

Con la ecuación (2.27) podemos separarlo en dos clases; U_2 potencial por pares y potenciales de varios cuerpos U_3 . Entonces decimos que el potencial por pares, por ejemplo (esfera-dura, Lennard-Jones, Morse), nos sirven para la investigación de las clases generales de efectos que no especifica el materia [15]. La energía potencial total del sistema de N partículas que interactúan a través de potenciales por pares es:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i)(r_j) \quad (2.28)$$

donde $(r_{ij}) = |(r_j) - (r_i)|$

El potencial que ocuparemos en esta tesis es el potencial de Morse el cual se mencionará en el siguiente apartado.

2.5. Morse

El potencial de Morse, nombrado de esta manera en homenaje al físico Philip M. Morse, es utilizado para describir la interacción entre los dos átomos que forman parte de una molécula diatómica. Este potencial, es similar a Lenard-Jones el potencial es más adecuado para los casos en que la interacción atractiva proviene de un enlace [16].

Morse propuso un potencial interatómico sin dependencia de la ley de potencia con el fin de calcular los niveles de energía de las moléculas diatómicas, el potencial debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Cuando tiene un valor asintótico, $r \rightarrow \infty$
- $U(r)$ tiene un mínimo para $r = r_0$ donde r_0 es la separación intermolecular.

- $U(r)$ cuando $r \rightarrow 0$

En la siguiente figura mostraremos un esquema de como es representado el potencial de Morse:

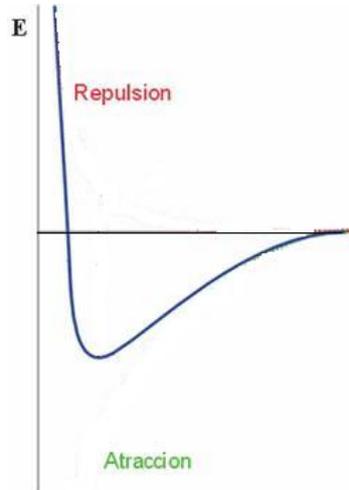


Figura 2.3: Potencial de Morse mostrando la parte repulsiva y la parte atractiva.

De esta manera se obtiene la ecuación de Morse:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon [e^{-2\beta_r(r^*-1)} - e^{-2\beta_a(r^*-1)}] \quad (2.29)$$

Nosotros ocupamos el potencial de Morse más un término extra repulsivo, de manera analizaremos si al variar el alcance la interacción del potencial influye con la misma intensidad en el fenómeno del *efecto caja*. La ecuación que se usa es la siguiente:

$$U(r^*) = \epsilon\eta \left(\frac{1}{r^*}\right)^{np} + 4 [e^{-2\beta_r(r^*-1)} - e^{-2\beta_a(r^*-1)}] \quad (2.30)$$

donde ϵ es la profundidad del pozo, r^* es el diámetro de las partículas, np es la ley de potencia, β_r es la parte repulsiva es la vamos a variar que tan suaves serán nuestras partículas, β_a es la parte atractiva esta parte la vamos a dejar fija.

En la siguiente figura mostraremos el potencial de Morse y a su vez las diferentes repulsiones.

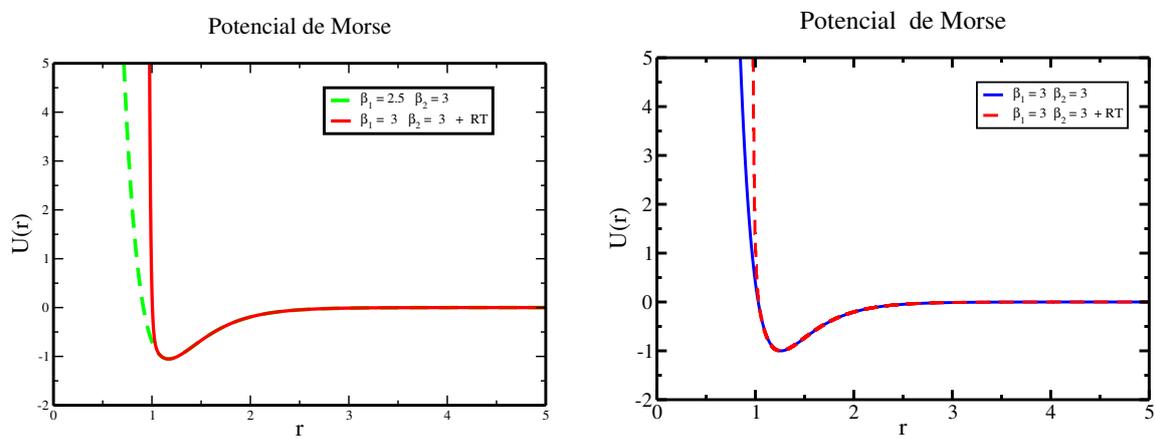


Figura 2.4: Potencial de Morse con tres repulsiones diferentes

Capítulo 3

Métodología de Simulación

Actualmente una de las grandes dificultades es describir sistemas físicos mediante expresiones matemáticas para resolver un problema de varios cuerpos. De esta manera, aunque las propiedades de una molécula aislada están bien establecidas y los procesos elementales que se producen cuando dos dichas moléculas interactúan se describen por las leyes conocidas, (en esta tesis trabajaremos con las leyes de Newton) el comportamiento de sistemas de varias moléculas que interactúan no pueden, es decir, ser tratadas teóricamente de manera exacta.

Para tener en cuenta la interacción de una gran cantidad de partículas implica realizar integrales multidimensional o ecuaciones diferenciales de orden superior. Estas expresiones matemáticas pueden reducirse a las ecuaciones manejables para sistemas diluidos, en el caso de los sistemas no-diluido es decir, cuando el intervalo de las fuerzas intermoleculares no es pequeño comparado con la distancia intermolecular, teorías analíticas se han desarrollado para aproximar el problema de varios cuerpos.

El esquema más común es dejar que una partícula que experimente el potencial del resto de las partículas manteniendo fija una posición media. Este potencial puede obtenerse a partir de un modelo físico definido o de una manera auto-consistente. La siguiente aproximación en tal esquema sería dejar que dos moléculas se mueven en el potencial del resto del sistema. Este procedimiento y varias variaciones de la misma de hecho se han elaborado para diversos modelos físicos. Sin embargo, los cálculos son tan complicados que es necesario buscar soluciones numéricas por medio de computadoras automáticas. [18].

3.1. Simulación Molecular

El objetivo de la simulación molecular es resolver los métodos teóricos mediante la solución numérica de las ecuaciones. Las simulaciones son un medio para evaluar las propiedades de equilibrio tal es energías libres, así como propiedades dinámicas tales como coeficientes de transporte y las velocidades de reacción. Además, las simulaciones permiten comprender mejor los mecanismos moleculares [19].

Los dos métodos más utilizados en la simulación molecular es el método de Monte Carlo (MC) este método es probabilístico y por tanto no es posible un seguimiento a través del

tiempo del sistema, excluyendo así la posibilidad de calcular propiedades dinámicas. El método que se utiliza en esta tesis es el de Dinámica Molecular (MD) el cual nos permite calcular las diferentes posiciones en función del tiempo de las partículas que forman la materia, ambos métodos generan configuraciones de un sistema de partículas [21]. En este capítulo se hablara de la dinámica molecular a su vez tratamos la solución de las ecuaciones de Newton.

3.2. Dinámica Molecular

El objetivo de la dinámica molecular (MD), es calcular las propiedades de equilibrio y de transporte. La estrategia básica es resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento para varios sistemas clásicos, las ecuaciones de movimiento son de forma newtoniana, para un conjunto de moléculas, estas partículas se mueven en velocidad entre colisiones elásticas, uno de los objetivos de la solución numérica exacta es comparar los resultados con teorías analíticas. En la mecánica newtoniana sabemos que el campo de fuerzas $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ es conservativo si existe un campo escalar $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ que establezca la siguiente ecuación .

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla\mathbf{U}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Supongamos que una partícula de masa (m) se mueve con una fuerza $\mathbf{f}(x)$, describimos su movimiento con la ecuación de Newton.

$$\mathbf{f} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m\mathbf{a} \quad (3.2)$$

donde \mathbf{v} es la velocidad de las partículas, t es el tiempo, \mathbf{f} la fuerza total aplicada sobre un cuerpo es proporcional y a la aceleración que adquiere dicho cuerpo, la constante de proporcionalidad es la masa del cuerpo . La simulación de dinámica molecular, es una técnica para calcular las propiedades termodinámicas en equilibrio como por ejemplo la temperatura, la presión , la densidad entre otras, también calculamos las propiedades configuracionales donde depende la posición de las partículas por ejemplo la función de distribución radial, el factor de estructura y las propiedades de transporte donde esta nos dice la evolución temporal de nuestro sistema de partículas como por ejemplo el coeficiente de difusión, el coeficiente de viscosidad entre otras. Estas propiedades sirven para multiples sistemas de moleculares.[2]

Existen varias maneras de obtener el potencial de interacción entre partículas uno puede elegir la superficie de la energía potencial, determinandose mediante la dinámica molecular cuántica se usa para varios cuerpos. La dinámica molecular cuántica tiene la restricción de un número muy pequeño de átomos, mientras que en la dinámica molecular clásica (MD), se realiza con la validez de aproximación por lo que puede mejor un número mas grande de átomo.

La descripción de propiedades específicas del sistema en dinámica molecular pueden ser considerados como experimentos informativos, ya que la información del sistema, la posición y la velocidad de todas las partículas, esta disponible para cada paso de tiempo.

Se puede realizar la simulación usando la técnica de la dinámica molecular para generar datos utilizando los diferentes ensambles de la mecánica estadística. Existen diferentes ensambles como lo es microcanónico, canónico o gran canónico el ensamble debe estar escogido para las cantidades termodinámicas como la presión la temperatura o el número de partículas es controlado dependiendo del tipo de problema que tengamos, una ventaja de la dinámica molecular es que cumple la ley de conservación de energía, bajo la condición que el potencial no dependa explícitamente o sea dependiente de la velocidad.

Definiremos como ensamble como la colección de microestados sujeta a por lo menos una restricción extensiva. Ahora, un microestado es la especificación de todas las posiciones y momentos de todas las partículas condicionados a una energía total a un volumen y un número de partículas. El ensamble que se utilizara en esta tesis es el canónico este ensamble es una colección de sistemas caracterizados por los valores de (NVT) . La asignación de una temperatura fija se justifica imaginando que los sistemas del conjunto se tiene inicialmente en equilibrio térmico entre sí mediante en un baño de calor a una temperatura T fija. La densidad de probabilidad de equilibrio para un sistema de partículas esféricas idénticas, la cual se representa por: [3]

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp(-\beta H)}{Q_N} \quad (3.3)$$

donde h es la constante de Planck y la constante de normalización Q_N es la función de *partición* y se define de la siguiente manera:

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \exp(-\beta H) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \quad (3.4)$$

La relación del factor $1/3^N$ en esta definición se asegura que tanto $f_0 d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ son adimensionales en forma con las cantidades correspondientes de cuántica y mecánica estadística, mientras que la división de $N!$ asegura que los estados microscópicos son correctamente contados.

El potencial químico apropiado a una situación (N, V, T) como variables termodinámicas independientes es la energía libre de Helmholtz F definida como:

$$F = U - TS \quad (3.5)$$

donde S es la entropía el uso del término *potencial* significa que el equilibrio en valores constantes de N , V y T se alcanza cuando F es mínimo con respecto a las variaciones de cualquier restricción interna. Mencionaremos los tipos de ensambles que existen en la

siguiente tabla:

Ensemble	Constante	Condición.
Microcanónica	NVE	Dinámica libre.
Canónica	NVT	Temperatura constante.
Isobárico-Isoentálpico	NPH	Entalpía constante.
Isotérmico- Isobárico	NPT	Temperatura y presión constante.

(3.6)

3.3. Algoritmos de Integración

En las simulaciones de dinámica molecular, se usan algoritmos adaptados específicamente para sistemas que obedezcan las ecuaciones de Newton del movimiento, como el algoritmo de Verlet. Primero vamos a explorar algunas de las propiedades generales de los algoritmos de integración consideramos una función $x(t)$ que satisfaga la siguiente ecuación.

$$\dot{x} = f(x, t) \quad (3.7)$$

Resolvemos la trayectoria $x(t)$ numéricamente, dado el punto inicial $x(0)$ a tiempo $t = 0$. Los algoritmos nos permiten obtener las posiciones $\mathbf{r}(t - \delta t)$, las velocidades $\mathbf{v}(t)$ y aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ en cada intervalo de tiempo, se mencionara algunos de los algoritmos mas usados como lo es Euler, Verlet, Velocity Verlet y Leap Frog estos algoritmos se deducen por la siguiente serie de Taylor.

$$\mathbf{F}(x + \delta x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathbf{F}^n x}{n!} \delta x^n = \frac{\mathbf{F}^0 x}{0!} \delta x^0 + \frac{\mathbf{F}^1 x}{1!} \delta x^1 + \dots \quad (3.8)$$

El algoritmo de Euler como ya se mencionó se basa en la expresión de Taylor truncándose en el tercer término.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2!} \Delta t^2 \quad (3.9)$$

Las velocidades con respecto al método de Euler son diferentes.

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t) + \mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t \quad (3.10)$$

Este algoritmo, calcula las nuevas velocidades después de que se han calculado las nuevas posiciones y a su vez las nuevas fuerzas.

Algoritmo de Verlet

El algoritmo que se generaliza en la presente tesis es el algoritmo de Verlet usado en la técnica llamada de Dinámica Molecular que se aplica para estudiar el movimiento de muchas partículas sujetas a interacciones entre si y a campos externos. Este método es una solución directa de las ecuaciones de segundo orden, se basa en posiciones \mathbf{r} , aceleración $\mathbf{a}(t)$ y las posiciones \mathbf{r}_{n-1} del paso anterior, la ecuación para las posiciones esta dada [20]:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)\delta t^2 \quad (3.11)$$

Cabe mencionar que el algoritmo de Verlet no utiliza la velocidad para calcular las nuevas posiciones de las partículas, sin embargo se pueden derivar la velocidad a partir de las trayectorias de las partículas.

Las velocidades no son necesarias para calcular las trayectorias, pero son útiles para estimar la energía cinética por tal tenemos la ecuación siguiente:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.12)$$

El algoritmo de Verlet equivalente que toman las posiciones de almacenamiento, velocidades y aceleraciones todo al mismo tiempo y minimiza el error al redondeo, este algoritmo se le conoce como “Velocity Verlet” toma la forma de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta(t)\mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta(t)^2\mathbf{a}(t) \quad (3.13)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta(t)\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta(t)) \quad (3.14)$$

Algoritmo de Velocity Verlet

El algoritmo de Verlet puede ser recuperado mediante la eliminación de las velocidades. El algoritmo de “Velocity Verlet”, requiere el almacenamiento de posición \mathbf{r} , velocidad \mathbf{v} , aceleración \mathbf{a} . Ahora tenemos en primer lugar las nuevas posiciones en el momento $(t + \delta t)$ se calcula con:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r} + \delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2\mathbf{a}(t) \quad (3.15)$$

Las velocidades a medida que pasan los pasos se calculan utilizando

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}t + \frac{1}{2}\delta(t)\mathbf{a}(t) \quad (3.16)$$

Las fuerzas y aceleraciones en el tiempo $(t+\delta t)$ y las velocidades de movimiento se calculan:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t\mathbf{a}(t + \delta t) \quad (3.17)$$

El algoritmo de Velocity Verlet tiene relación con el algoritmo de Leap Frog, este consiste en evaluar las velocidades en medio paso de tiempo, utilizando estas velocidades para calcular las nuevas posiciones. Para poder derivar el algoritmo de Leap Frog del algoritmo de Velocity Verlet, se comienza por definir las velocidades en paso de tiempo semi-entero [20].

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

La ecuación mencioanda sirve para las posiciones, basandose en las posiciones y velocidades del paso anterior.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t\mathbf{v}(t + \Delta \frac{t}{2}) \quad (3.19)$$

Las velocidades no se definen al mismo tiempo que las posiciones por tanto la energía cinética y la energía potencial no son definidas.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2 \quad (3.20)$$

3.4. Condiciones de Frontera

En esta sección hablaremos de las condiciones de frontera estas nos servirán para modelar con un sistema infinito de partículas y así mantener el número de partículas iniciales. La dinámica molecular de sistemas moleculares tienen como objetivo proporcionar información sobre las propiedades de una muestra macroscópica. Sin embargo, el número de grados de libertad que pueden ser manejados en los ordenadores.

En las simulaciones se exploran las propiedades estructurales y termodinámicas de un sistema de partículas, este número está todavía muy lejos del límite termodinámico. Para ser precisos, para este tipo de sistemas pequeños que no se puede asumir con seguridad que la elección de las condiciones de frontera. Con el fin de simular las fases para elegir las condiciones de contorno que imitan la presencia de un número infinito que rodea nuestro sistema de modelo N-partícula. Esto se logra mediante el empleo de condiciones de contorno periódicas, es decir, en la simulación tenemos una molécula en el sistema que se mueve en la caja original su periodicidad de cada imagen es cada una de las cajas vecinas,

se mueven exactamente de la misma manera. Por tanto cuando una molécula sale de la caja central una de sus imágenes entrara por la cara opuesta [1].

No hay paredes en el límite de la caja central y no hay moléculas en la superficie esta caja simplemente forma un sistema de ejes conveniente para las mediciones de las coordenadas de las N partículas.

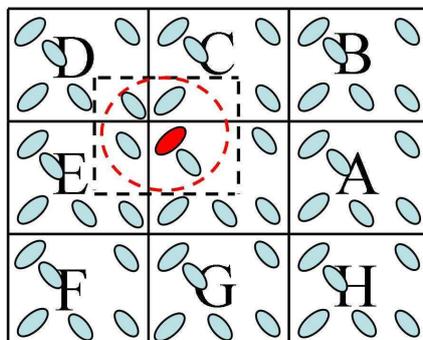


Figura 3.1: Descripción de la figura.—libro nano..

Imaginemos que tenemos un sistema que está limitada pero libre de paredes físicas podemos construirlo mediante condiciones de frontera. Por tanto describimos los límites periódicos que es equivalente a considerar una matriz de relleno del espacio infinito de copias idénticas de la región de simulación.

Existen consecuencias en cada espacio de tiempo, una podría ser que una partícula que sale de la región de simulación a través de una cara de frontera la partícula vuelva a entrar inmediatamente a la región a través de la frente cara con la misma velocidad, cuando una molécula sale de la caja por el cruce de una frontera la molécula puede ser cambiada a la imagen que acaba de entrar.

Otra forma de considerar los límites es pensar en el mapeo de nuestro sistema en cuatro dimensiones (un sistema de dos dimensiones se proyecta sobre un toroide) cuando hablamos de toroide nos referiremos a una superficie generada por una curva plana cerrada que gira alrededor de una recta exterior, entonces es obvio que no hay límites físicos. De esta manera es posible modelar sistemas que están delimitadas, sin embargo espacialmente homogéneos en cuanto límites se refiere [19].

La caja de simulación original y otros son llamados imagen; durante la simulación solo las propiedades de la caja de simulación original son registrados.

La convención **mínimo -imagen** es una forma de saber cuantas partículas existen en el sistema, en donde cada partícula individual interactua con la imagen más cercana de las partículas restantes del sistema que se a diseñado. Otra consecuencia podría ser que la partícula se encuentre dentro de una distancia r_c (radio de corte).

Consideremos ahora el caso de que llevamos a cabo una simulación de un sistema con interacciones de corto alcance. En este contexto, de corto alcance significa que la energía potencial total de una partícula dada i es dominada por las interacciones con partículas que están más cerca de lo que algunos r_c distancia de corte o **radio de corte**. [5]

Cuando ocurre un error dejamos de lado la interacción con las partículas a distancias más grandes puede hacerse arbitrariamente pequeña eligiendo r_c suficientemente grande. Si utilizamos las condiciones de frontera periódicas, el caso que r_c es inferior a $\frac{L}{2}$ la mitad del diámetro de la caja de periódico es de interés porque en ese caso debemos tener en cuenta la interacción de una partícula dada i sólo con el más cercano de imagen.

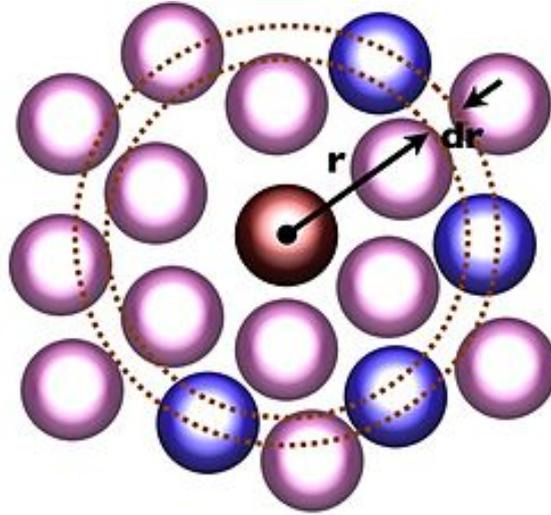


Figura 3.2: Descripción de la figura Sacado fenkel-tesis...

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se hablara de los resultados obtenidos, primero se daran los de talles de nuestra simulación los cuales se ocuparon para obtener las propiedades de transporte, así como la función de distribución radial. Para realizar las simulaciones se ocupo un programa escrito en el lenguaje de programación Fortran, los parametros son los siguientes:

- Un total de 2048 patículas.
- Radio de corte variable, así como el de lista.
- Intervalos de distintas densidades ($\rho = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,8, 0,9$).
- Temperatura fija de (T^*2)
- Se utilizan unidades reducidas.

Cabe notar que esto lo realizemos para 20000 pasos por 300 bloques. Como se había discutido es muy importante establecer un potencial de interacción que sirva para el interes del problema que cumpla con lo que se quiere obtener, ocuparemos el potencial de Morse más un término extra repulsivo.

El potencial de Morse esta formado por una parte repulsiva y otra atractiva las cuales son representadas por β_1 y β_2 . La parte repulsiva, es decir β_1 es la que varía y β_2 parte atractiva permaner estable. Los valores de β se utilizara en la simulación para ver si observamos el *Efecto caja* son los siguientes:

$$\beta_1 = 2,5, \beta_2 = 3,0 \tag{4.1}$$

$$\beta_1 = 3,0, \beta_2 = 3,0 \tag{4.2}$$

$$\beta_1 = 3,0, \beta_2 = 3,0 + TR \tag{4.3}$$

4.1. Función de Distribución Radial

En esta sección se discutirá si el *efecto caja* se presenta en la función de distribución radial. En la siguiente figura los parámetros que se utilizarán para la parte atractiva y repulsiva $\beta_1 = 2,5, \beta_2 = 3,0$ notemos que se hace más evidente conforme que aumentamos la densidad, por ejemplo la $\rho = 0,1$ no se aprecia un orden más allá de los primeros vecinos en comparación con los resultados obtenidos para $\rho = 0,9$, en la cual es posible observar la aparición de un segundo pico máximo a distancias mayores de $r = \sigma$, la cual indica de cierta manera que existe un orden local un detalle importante que podemos observar de la distancia de nuestra función de distribución radial empieza antes de uno, esto pasar por que nuestras partículas son muy suaves, es decir, no son repulsivas por tanto cuando chocan las partículas su radio es menor que $r < \sigma$. Para este conjunto de parámetros podemos observar que ninguna de los valores elegidos de la densidad existe presencia del *efecto caja*.

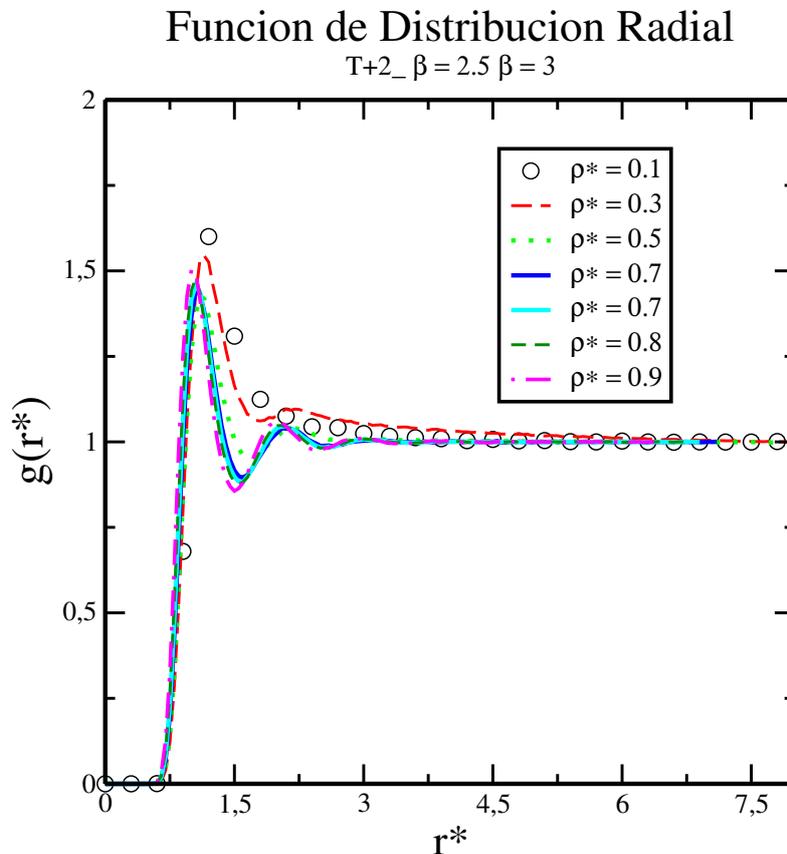


Figura 4.1: Descripción de la figura

En la siguiente figura los parametros que se utilizan para la parte repulsiva y atractiva $\beta_1 = 3, \beta_2 = 3$ se puede ver que en la gráfica siguiente el comportamiento fue similar a la anterior que a mayores densidades es posible observar la aparición de segundos picos. En la densidad de $\rho = 0.9$ podemos observar el segundo pico, de cierta forma la variación de la parte repulsiva no fue diferente a la anterior y se observa que el comportamiento de nuestras partículas son muy suaves, es decir, no es repulsivo nuestro sistema como consecuencia nuestras partículas cuando interaccionan su radio es menor a $r < \sigma$ por tanto nuestra función de distribución radial empieza antes de uno, concluimos que existe el efecto caja.

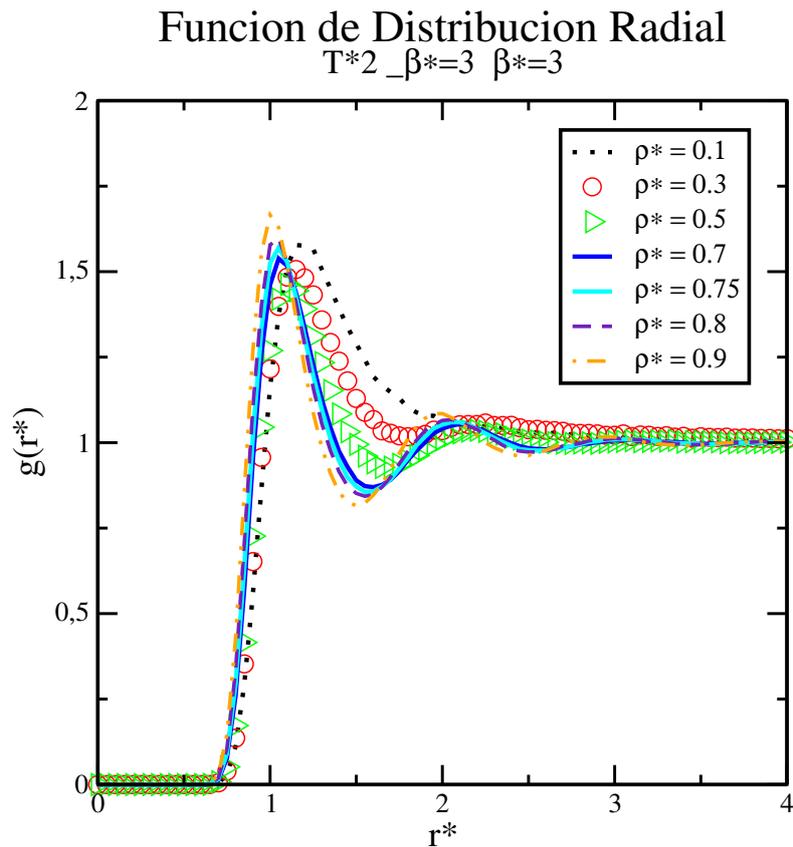


Figura 4.2: Descripción de la figura

En esta última gráfica se ocupó el parámetro $\beta_1 = 3,0$, $\beta_2 = 3,0 + TR$, con el término extra repulsivo podemos observar que los picos son más pronunciados, lo cual nos quiere decir que existen un mayor número de partículas cerca de la partícula i en esta gráfica se nota que mientras más repulsivas sea nuestro sistema la función de distribución radial estara mayormente ordenada de cierta forma el término extra repulsivo que se añade implica que nuestras partículas son más repulsivas, es decir, no son suaves como consecuencia cuando nuestras partículas interaccionan entre ellas el rechazo es mayor. De igual manera nuestro *efecto caja* no se presenta en esta gráfica.

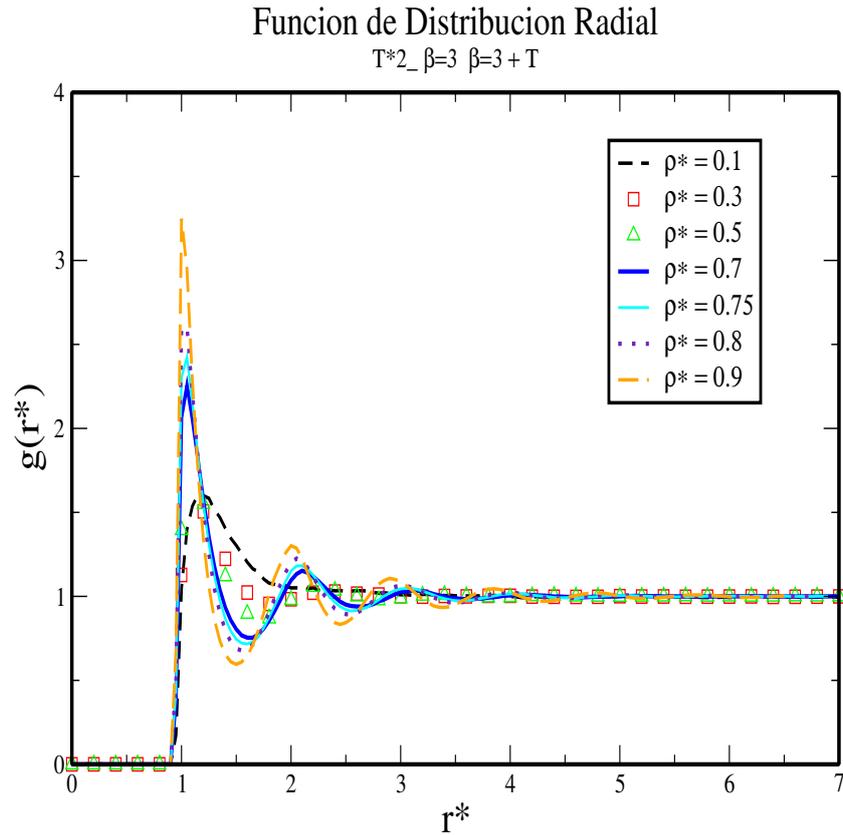


Figura 4.3: Descripción de la figura

Funcion de Distribucion Radial

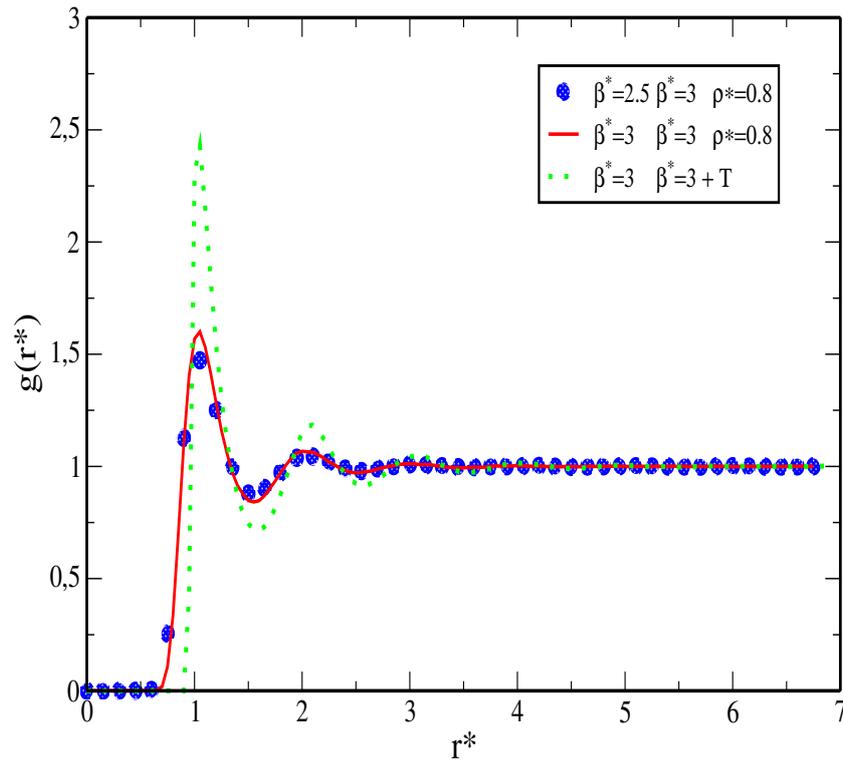


Figura 4.4: Descripción de la figura

4.2. Autocorrelación de Velocidades

Como ya habíamos dicho en el capítulo 1 la función de Autocorrelación de Velocidades mide la movilidad promedio que tiene una partícula del sistema al interactuar con sus vecinos. Podemos observar los parámetros que se utilizaron para la parte atractiva y repulsiva $\beta_1 = 2,5, \beta_2 = 3,0$, en esta figura no se alcanza a notar el *efecto caja* ya que se presenta como un pequeño borde o curva si observamos que en la $\rho = 0,7$ o $\rho = 0,8$ se observa muy diminuta la curva o borde.

Funcion de Autocorrelacion de Velocidades

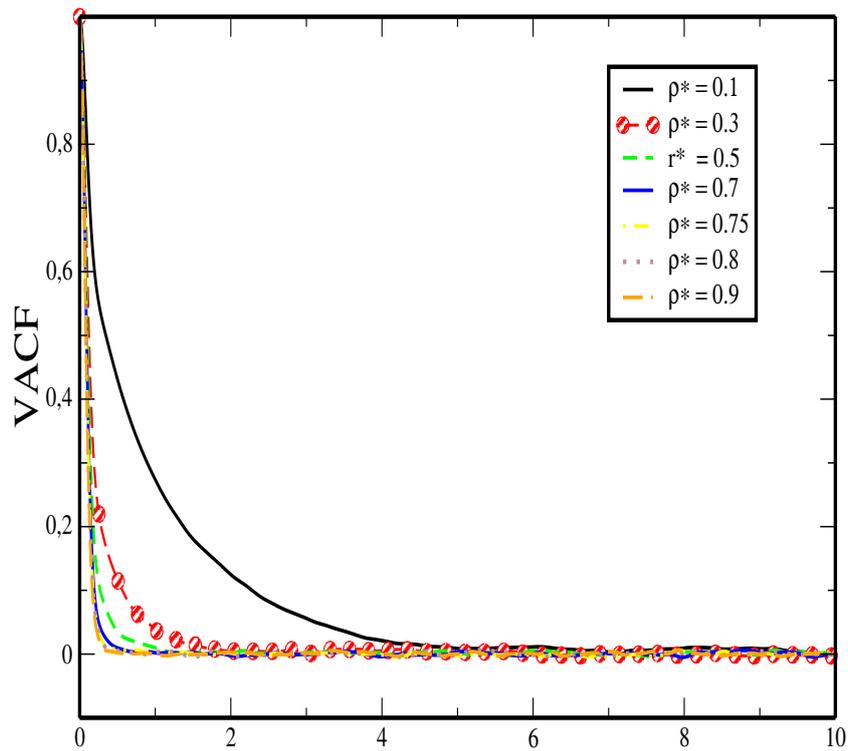


Figura 4.5: Descripción de la figura

En esta figura se utilizó los siguientes parámetros $\beta_1 = 3$, $\beta_2 = 3$ observamos que en las densidades de $\rho = 0,7 - 0,8$ se persisten mejor los bordes podemos decir que partícula logra salir de su encierro y se libera después de un cierto tiempo. Entonces aquí si ve o se presenta el *efecto caja*.

Funcion de Autocorrelacion de Velocidades

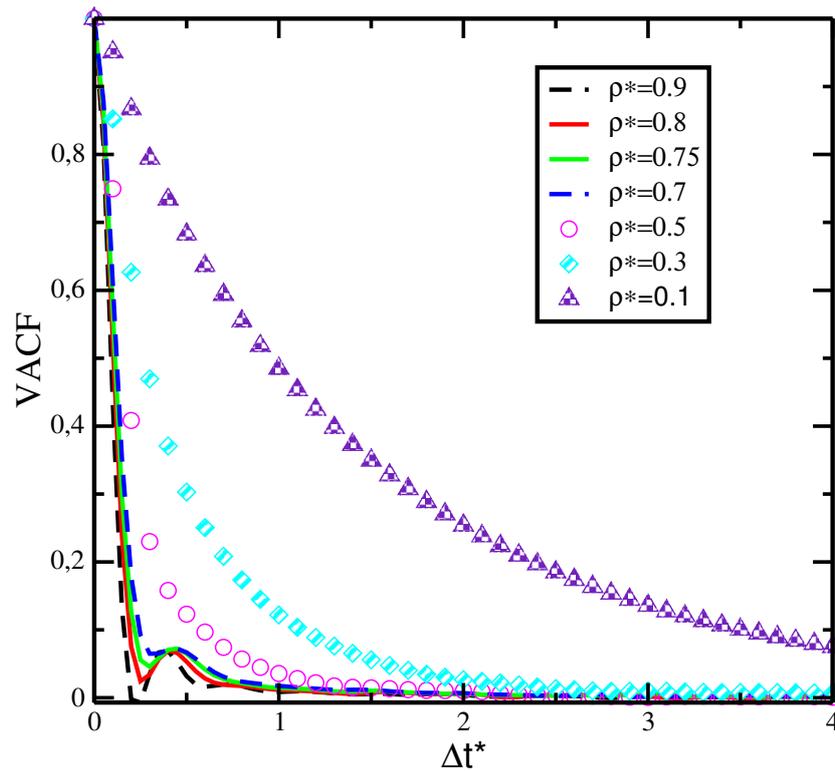


Figura 4.6: Descripción de la figura

En la última gráfica notamos que la parte extra repulsiva es la que nos ayuda a que el *efecto caja* se presente, podemos observar que en el intervalo $\rho = 0,7 - 0,8$ el borde o la curva son demasiado notoria podemos, decir, que cuando la función toma valores negativos, los tiempos corresponden a un régimen donde la partícula se encuentra dentro de una caja formada por sus vecinas, las cuales colisionan con ella y la obligan a cambiar la dirección de su velocidad. Posterior a ello la partícula logra salir de la caja y la velocidad ya no está correlacionada o esta correlación disminuye, decimos que el comportamiento de la función es positiva para tiempos cortos decrece rápidamente hasta tomar valores negativos y posteriormente tiende a cero.

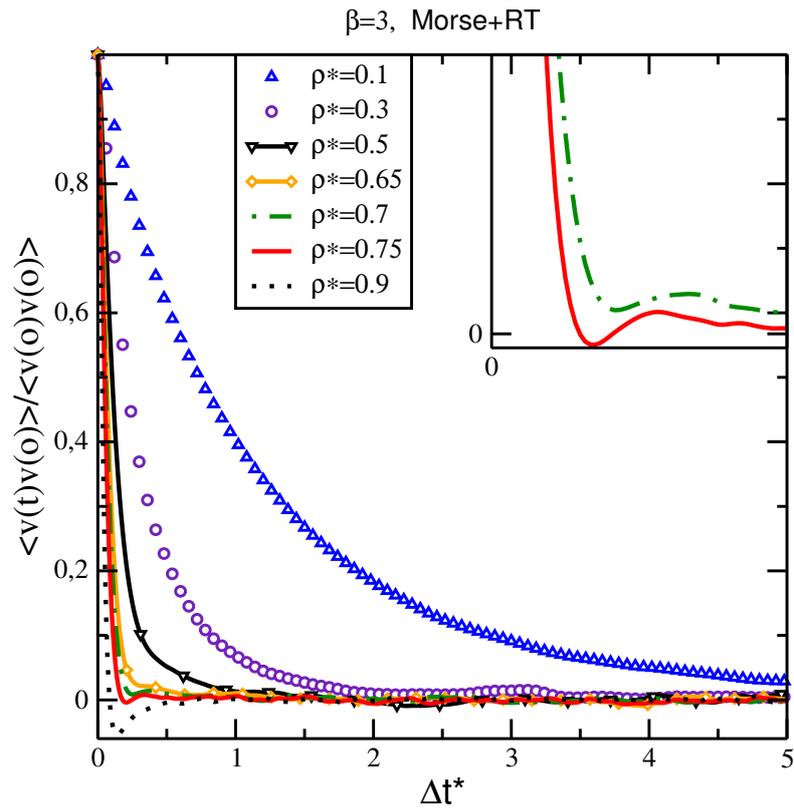


Figura 4.7: Descripción de la figura

4.3. Difusión

De la función de correlación obtenemos el coeficiente de difusión. Su importancia radica en que relaciona un coeficiente de transporte con una función de autocorrelación de velocidades. A medida que la densidad es mayor, el coeficiente de difusión disminuye, reflejando una menor movilidad de las partículas.

Difusion

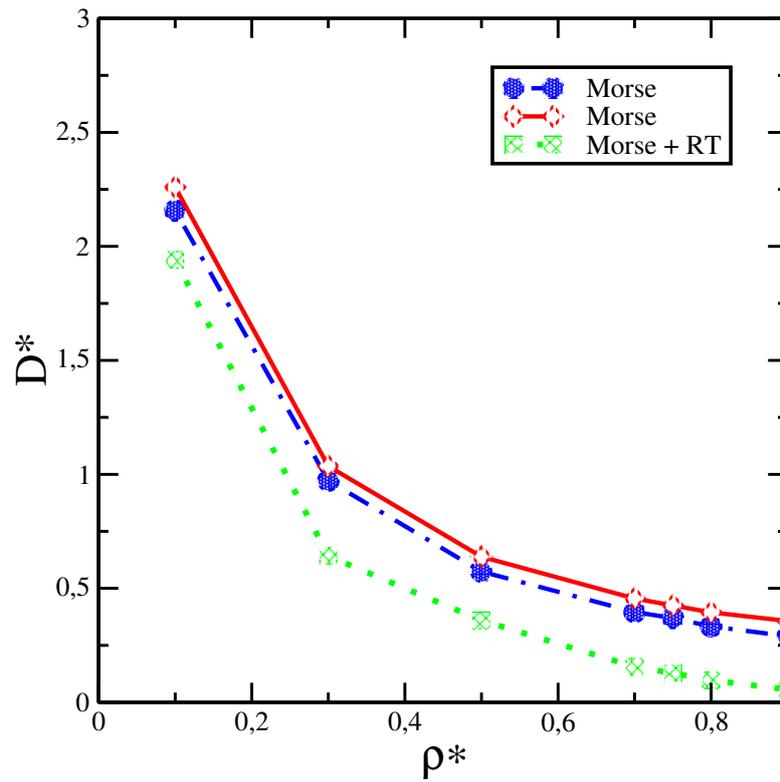


Figura 4.8: Descripción de la figura

4.4. Viscosidad

En esta sección discutiremos si *efectoo caja* se presenta en la viscosidad, en la siguiente figura mostraremos los tres parámetros diferentes que ocupamos en este trabajo tenemos nuestro primer parámetro. Se puede percibir que a medida que la densidad es mayor, el coeficiente de viscosidad aumenta, reflejando una mayor de movilidad de las partículas.

Viscosidad

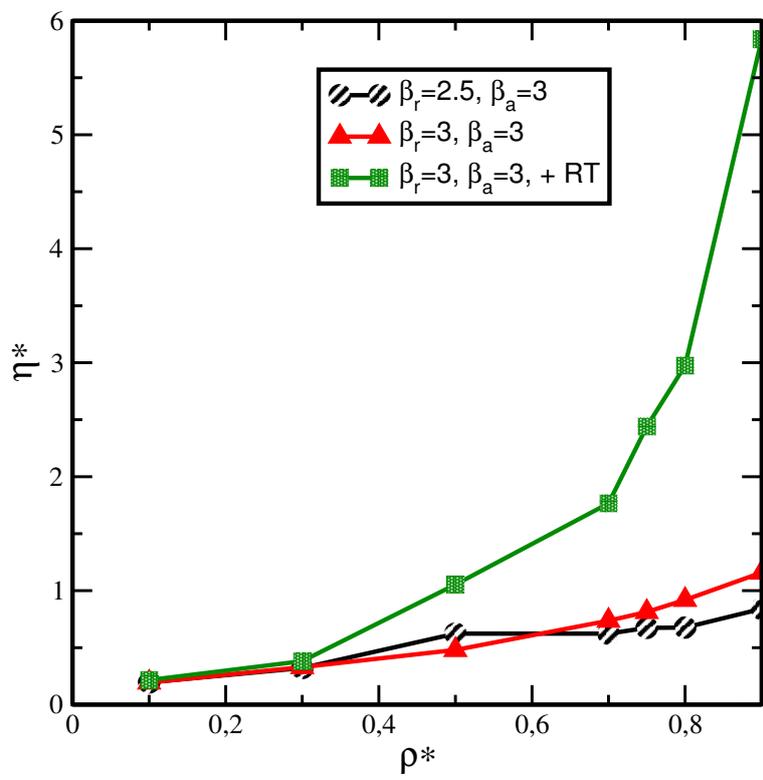


Figura 4.9: Descripción de la figura

Bibliografía

- [1] M.P. Allen, D.J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids* Oxford University Press, New York **1987**

- [2] D. Frenkel, B. Smit *Understanding Molecular Simulation* Academic Press, New York **1996**

- [3] J.P. Hansen, I.R. McDonald *University of Cambridge* Academic Press Limited, San Diego **1990**

- [4] E.M. Lifshitz *Mecánica de fluidos* Editorial Ruerte S.A **1985**

- [5] D.M. Heyes *The Liquid State Applications of Molecular Simulation* John Wiley y Sons **1998**

- [6] J.M. Haile *Molecular Dynamic Simulation* Clemson University a Wile intersciencie publication **1992**

- [7] Eric R. Weeks, D.A. Weitz *Subdiffusion and the cage effect studied near the colloidal glass transition* **2002**

- [8] David P. Dean *On the role attractive in the cage effect in simple* **1981**

- [9] Igor Khurdyaksu *Cage effect dinamic***2009**

- [10] J.M. Prausnitz, Rudiger N., Edmundo Gomes *Termodinámica molecular de los equilibrios de fase* Prentice Hall Iberica **2000**

- [11] Keesom W.H. *Mol. Phys: Z,22:129* **1922**

- [12] N.G.C. y R.L. Scott *J Chem. Phys*, 37:304 **1962**
- [13] London, F., *Trans. Faraday Soc.*,33:8 **1937**
- [14] Amdur I. y A. L. Harkness *J. Chem. Phys.*,22:664 **1954**
- [15] Mie G. *Ann. Phys*11:657 **1903**
- [16] Philip M. Morse *Physic. Rev* 34,57,1930 **1929**
- [17] P.A. Engelstaff *An introduction to the liquids state* Clarendon Press Oxfort **1994**
- [18] B.J. Alder y T.E. Wainwright *Journal of Chemical Phys* 31:2 **1959**
- [19] D.C. Rapaport *The art of molecular dynamics simulation* Cambridge University Press **1995**
- [20] P.Tao *An Introduction to Computation Physics* Cambridge University Press **2006**
- [21] Michael Rieth *Nano Engineering in Science and Technology* World Scientific Co. Pet Ltd Vol.6 **2003**