

53
201



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

CONDENSACION DE VAPOR SOBRE
SUPERFICIES LIQUIDAS INMISCIBLES

T E S I S

Que para obtener el Título de
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

p r e s e n t a

KARL MARIO GARCIA RUIZ



1993

TESIS CON
FALLA DE ORGAN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

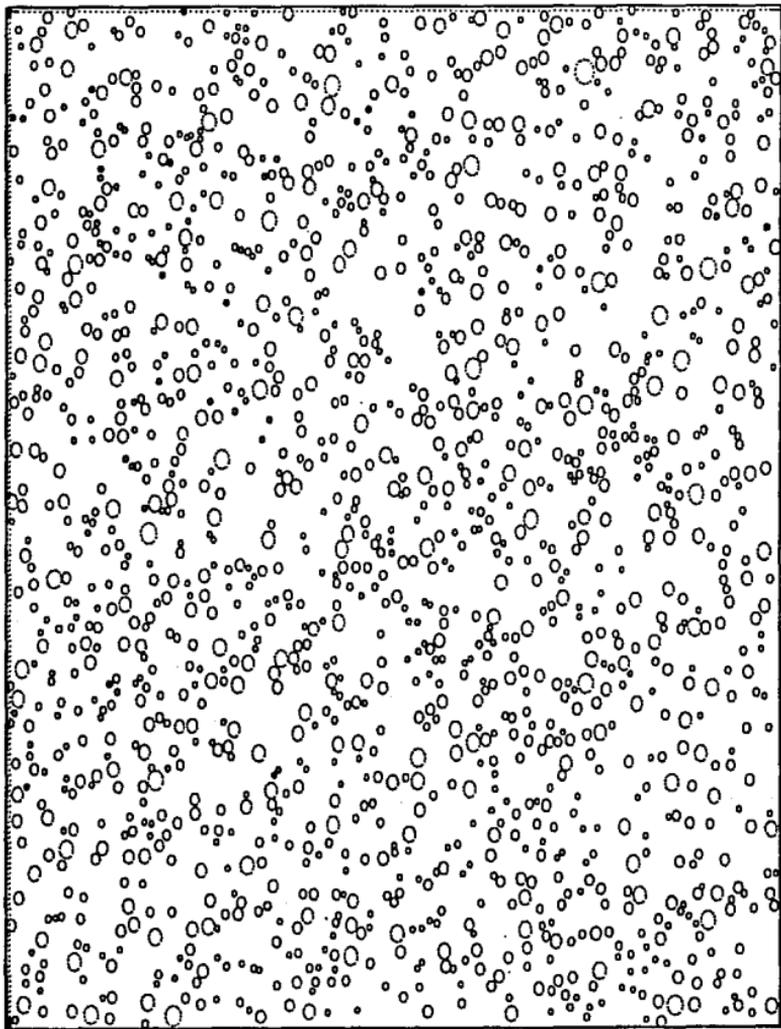
DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

el contenido ...

<i>Introducción</i>	iii
<i>Capítulo 1: el fenómeno</i>	1
<i>Capítulo 2: la dinámica</i>	23
<i>Capítulo 3: la propuesta</i>	37
<i>el caso de sustratos sólidos</i>	37
<i>el caso de sustratos líquidos</i>	46
<i>el esquema de trabajo</i>	50
<i>Capítulo 4: resultados, conclusiones y quimeras</i>	53
<i>nota</i>	78
<i>Apéndice A: la bibliografía</i>	79
<i>Apéndice B: el programa</i>	83



Introducción ...

Recientemente, el estudio del fenómeno de condensación de fluidos sobre distintas superficies ha tomado gran auge e importancia. El interés por estos estudios abarca diversas áreas de potencial aplicación como por ejemplo, la transferencia de calor y masa, nucleación heterogénea, procesos de combustión y separación de fases, diseño de condensadores, así como también diversas técnicas de estudio. Entre estas últimas, destacan por su novedad e importancia las simulaciones por computadora. Esta tesis se aboca al estudio de la condensación de vapor sobre superficies líquidas, frías e inmiscibles, y su objetivo radica en simular dicho fenómeno por medio de métodos computacionales y proposiciones básicas de interacción entre las gotas condensadas sobre la superficie. Este trabajo nos demuestra el poder de los métodos computacionales en la resolución de problemas físicos, y además, nos proporciona mas información acerca del fenómeno, lo que conlleva a un mejor entendimiento del mismo. La motivación de este trabajo surge de poder "experimentar" sin un laboratorio; de proponer soluciones y corroborarlas por medio de un estudio meramente numérico; de la pasión casi ciega, pero ciertamente mágica, por buscar respuestas; y de compartir mi más honesta interpretación de la naturaleza.

El primer capítulo es una introducción al fenómeno estudiado. En él, se mencionan brevemente los primeros trabajos realizados y la motivación de éstos. Se exponen las características observadas y los resultados de los experimentos sobre superficies sólidas, así como los modelos que se han propuesto para tratar de explicar estos resultados. También, este capítulo hace una clara distinción entre las características de los experimentos realizados sobre superficies sólidas y los realizados sobre superficies líquidas. Se exponen los resultados de estos últimos experimentos y se señalan las diferencias entre éstos y

los obtenidos con superficies sólidas. Dentro de las características de los experimentos sobre superficies líquidas, está que, a intervalos grandes de tiempo, las gotas se ordenan formando patrones hexáticos. Es por ello que en este primer capítulo también se plantean las metodologías empleadas para verificar la existencia o no de dichos patrones ordenados.

En el segundo capítulo se expone el método de simulación utilizado en esta tesis: *Dinámica Molecular*. El capítulo empieza con la importancia del fenómeno y de su estudio en diversas áreas científicas y tecnológicas. Se citan algunos trabajos, resaltando la vasta diversidad de intereses que giran alrededor del mismo fenómeno. Continúa con una breve introducción a las simulaciones de líquidos por computadora, así como de algunos de los conceptos básicos de la *Dinámica Molecular*: potenciales de interacción, condiciones a la frontera e integración de las ecuaciones de movimiento. En este trabajo, se plantea que el sistema está sujeto a una fuerza conservativa. Se esbozan también en este capítulo algunas de las generalidades de los potenciales de interacción e inmediatamente se sigue con las condiciones a la frontera del sistema simulado y con algunas técnicas para abordar este problema; en el caso de este trabajo, se utilizaron condiciones a la frontera periódicas. Por último se plantean los algoritmos propios de los métodos computacionales y se discute el algoritmo de Verlet por ser este el método elegido para la integración de las ecuaciones de movimiento.

El tercer capítulo trata de la propuesta de trabajo para abordar el fenómeno de interés. Empieza con una semblanza de los trabajos realizados con métodos computacionales y de las técnicas utilizadas en ellos para abordar el estudio del fenómeno de condensación de vapor sobre superficies sólidas. Se habla de las generalidades de dichas simulaciones y de las adaptaciones pertinentes para adecuarlas a este trabajo. Se plantean las condiciones periódicas a la frontera y la manera de tratarlas dentro de la simulación. También, se muestra el potencial de interacción propuesto y el algoritmo de Verlet. Finalmente se da el esquema general del programa, señalando el avance de la simulación por etapas claramente caracterizadas.

El último capítulo contiene los resultados obtenidos. En él, se muestran las gráficas de las distintas propiedades del sistema como funciones del tiempo, así como los resultados de los análisis configuracionales. Se analizan dichos resultados, se concluye y se dan las propuestas para continuar este trabajo.

Al final de la tesis, como apéndice, se muestra el programa que se utilizó en la simulación, detallando en sus puntos más importantes el proceso que se está llevando a cabo.

el fenómeno ...

El interés por el estudio de la condensación de vapor sobre superficies frías data de finales del siglo pasado y principios de éste, con los experimentos realizados por Sir W. Rayleigh y J. Aitken ¹⁻⁵ entre otros. Aunque en dichos trabajos la preocupación primordial de los autores es más las condiciones de la superficie condensante que la física involucrada, es decir las características de la superficie sobre la cual se condensa el vapor, tales experimentos sentaron las bases y el interés para los estudios posteriores del fenómeno. Actualmente, el término de "Figuras de Aliento" (Breath Figures), propuesto por T.J. Baker⁶, se utiliza para describir el patrón formado por las pequeñas gotas condensadas sobre la superficie o sustrato. En la naturaleza existen innumerables patrones de estas Figuras de Aliento, por ejemplo, cuando uno sopla sobre una superficie fría y el vaho expulsado condensa, se generan diminutas gotas sobre la superficie que forman un patrón típico de este fenómeno. En los trabajos de Aitken y Sir Rayleigh, los autores observaban las diferentes características de los patrones de condensación obtenidos cuando las superficies condensantes eran tratadas con distintos detergentes. Señalaron que dependiendo de la nitidez de la superficie, refiriéndose a la ausencia de grasa principalmente, podían obtener diferentes patrones de condensación. Estos patrones iban desde la formación de una delgada película de vapor condensado hasta la formación de patrones de pequeñas gotas, en donde éstas iban creciendo por condensación y coalescencia. En cierto modo pudieron señalar que el patrón de condensación obtenido dependía de la cantidad de grasa presente en la superficie: cuando sobre la superficie había grasa presente, el patrón obtenido eran pequeñas gotas condensadas, en cambio, cuando la superficie estaba libre de grasa, por ejemplo utilizando HF (ácido fluorhídrico) como agente limpiador, se obtenía la delgada película de líquido. A estos patrones se les dió mas tarde el nombre de regímenes de mojado y se encontró que la obtención de una película delgada o de Figuras de Aliento,

dependía del ángulo formado entre la recta tangente a la superficie de la gota, trazada en el punto de contacto (P), y la superficie condensante (FIG.1.1). A dicho ángulo se le ha llamado ángulo de contacto (θ) y se ha podido ver, entre otras cosas, que el valor de éste depende de las condiciones de la superficie condensante, como podría ser, por ejemplo, la cantidad de grasa presente.

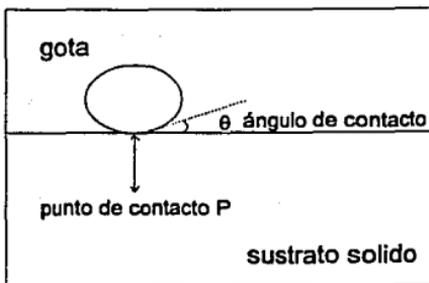


FIG. 1.1 Ángulo de contacto.

Esto implica, que las suposiciones planteadas por Aitken y Sir Rayleigh eran acertadas, aunque al parecer, el fenómeno encierra una apasionante y compleja física parcialmente virgen para su estudio.

A lo largo de diversos estudios se ha convenido que un líquido condensante "moja" una superficie en diferente medida dependiendo del valor del ángulo de contacto. En los casos límites para el valor de este ángulo, es decir cuando θ tiende a valer 0° ó 180° , se pueden reconocer los casos típicos de no mojado y mojado completo, respectivamente, dejando para los valores entre 0° y 180° , el caso de mojado parcial (FIG.1.2).

En el mojado completo, en lugar de formarse Figuras de Aliento, se obtiene una delgada película de vapor condensado que cubre en su totalidad a la superficie, (el caso equivalente, para Aitken y Sir Rayleigh, de una superficie completamente exenta de grasa). Dicha película, entre otras características, tiende a ser homogénea, uniforme y con un grosor (F) constante. Experimentalmente se observa que, cuando existe una mínima cantidad de impurezas sobre la superficie, se pierde la condición de mojado completo ($\theta \neq 180^\circ$), y por con-

siguiente, se alcanza el régimen de mojado parcial. Bajo estas condiciones y si se mantiene el sustrato por debajo de la temperatura ambiente con el flujo del vapor continuo, las gotas crecen y coalescen entre sí formando patrones de crecimiento característicos. Por último, si $\theta \rightarrow 0^\circ$ se obtiene el caso de no mojado, el cual podemos observar con Hg como líquido condensante y vidrio como sustrato y en el que las gotas formadas tienen un mínimo contacto con la superficie.

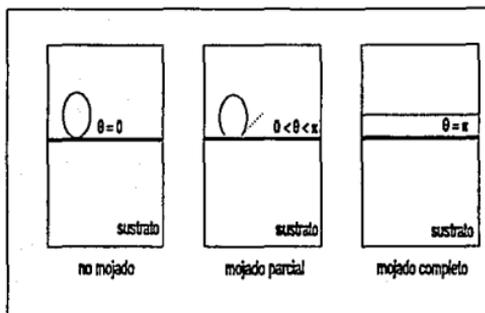


FIG. 1.2 Casos de mojado. izq. a der.: no mojado, mojado parcial, mojado completo.

En la actualidad los estudios del régimen de mojado parcial se han intensificado bastante. Knobler *et al*⁷⁻⁹, interesados por las relaciones entre el crecimiento de la gotas y los patrones estructurales de éstas, han observado que la condensación de vapor sobre sustratos sólidos en condiciones de mojado parcial presenta cuatro etapas características. El procedimiento básico de estos experimentos consiste en la inyección de un gas acarreador saturado con un fluido a través de una cámara herméticamente cerrada, que en su interior contiene la superficie condensante en posición vertical y previamente enfriada (FIG.1.3).

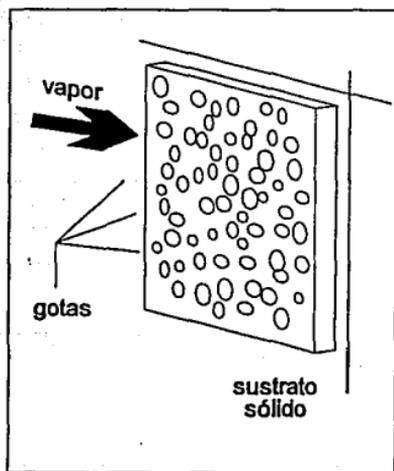


FIG. 1.3 Arreglo típico de un experimento con sustrato sólido.

Los patrones resultantes y la evolución de estos a través del tiempo, son estudiados por observación directa al microscopio o bien por difracción de luz. Los parámetros a variar en los experimentos son la naturaleza de la superficie y su temperatura, la temperatura del gas, su porcentaje de saturación y la velocidad de flujo del mismo. Por su lado, el ángulo de contacto varía dependiendo de la superficie utilizada así como del tratamiento que se le dé.

La primera etapa característica ocurre a tiempos muy cortos, por debajo de un segundo, y en ella se observa una intensa actividad de nucleación que al parecer depende fuerte y únicamente de las condiciones experimentales. El tiempo de duración en esta etapa inicial es tan corto y el tamaño de las gotas tan pequeño (en realidad son embriones de gotas y no gotas), que resulta difícil llevar a cabo un estudio detallado aún con microscopía. Sin embargo, se sabe que la nucleación llevada a cabo en esta etapa es azarosa y que a lo largo de todo el experimento no se vuelve a repetir ninguna otra nucleación similar. El fenómeno de condensación y de nucleación se distinguen entre sí con base en el valor de un radio crítico, r_c , definido como $r_c = -2\gamma/\Delta G$, donde ΔG se refiere

a la energía libre de formación de las gotas y γ a la tensión superficial de la interfase sustrato y fluido condensado.

Una segunda etapa intermedia se alcanza rápidamente y persiste por dos o tres décadas de tiempo. En esta etapa se distinguen distintos mecanismos de crecimiento en franca coexistencia (FIG.1.4). Primeramente, un mecanismo continuo debido a la condensación del vapor saturado, que aunado al hecho de que no se forman gotas nuevas, sugiere que todas las moléculas de vapor que alcanzan la superficie son colectadas eficientemente por las gotas existentes. Durante este mecanismo los centros de las gotas permanecen sin movimiento alguno. En el segundo mecanismo, que consiste en un rápido e intermitente crecimiento caracterizado por la coalescencia entre gotas vecinas, los centros de las gotas son desplazados al ocurrir las coalescencias. El radio promedio ($\langle \rho \rangle$) de las gotas en esta etapa sigue una ley de potencias del tipo

$$\langle \rho \rangle \simeq t^\mu, \quad (1.1)$$

donde $\mu \simeq 0.75$, mientras que el exponente aparente para una gota dada, μ_a , es alrededor de 0.23 ± 0.5 . En la figura 1.4, el valor de la pendiente de la gráfica corresponde al valor de μ_a y muestra como el crecimiento continuo debido a la condensación de vapor se ve interrumpido por súbitos sobresaltos ocasionados por la coalescencia entre gotas vecinas. Entre dichos saltos, la ley de crecimiento se mantiene inalterada y el valor de μ_a constante. Otros importantes resultados de esta etapa son el desarrollo de una distribución bimodal en el tamaño de las gotas, con una polidispersidad (g) y un recubrimiento superficial (ϵ), bastante estables. El recubrimiento superficial se refiere a la fracción de superficie cubierta por las gotas condensadas y es calculado como $\epsilon^2 = (2 \langle \rho \rangle / \langle a \rangle)^2$; en tanto que la polidispersidad se refiere al promedio ponderado del porcentaje de variación entre los valores de los radios de las gotas, $g = \sum_i (|\rho_i - \langle \rho \rangle|) / N \langle \rho \rangle$. (Con $\langle a \rangle$, la distancia promedio entre gotas y $\sum_i |\rho_i - \langle \rho \rangle|$, la suma del valor absoluto de la diferencia entre todos los radios de las gotas y el radio promedio). Al término de esta etapa se empiezan a formar pequeñas gotas entre los espacios dejados por las gotas existentes y el patrón de crecimiento se vuelve mucho más complejo. La

actividad de nucleación en esta etapa es mucho menor a la observada en la etapa inicial, y al parecer, no es azarosa.

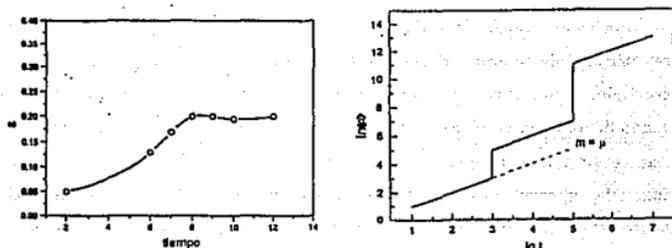


FIG. 1.4 Resultados típicos de recubrimiento superficial (σ) y radio promedio ($\langle r \rangle$) en función del tiempo para experimentos con sustratos sólidos.

Por último, la etapa final ocurre cuando las gotas pierden su forma semiesférica y/o caen por efecto de la gravedad. Es claro que esta etapa no es propia del fenómeno, ya que en ausencia de gravedad o simplemente con un arreglo horizontal de la superficie condensante, esta etapa no se observaría.

Las cuatro etapas anteriormente descritas son propias de los experimentos realizados con sustratos sólidos; sin embargo, en la actualidad existe un vasto número de experimentos realizados con sustratos líquidos, fríos e inmiscibles con el vapor condensante. En realidad estos estudios de condensación de vapor sobre superficies líquidas datan desde la década de los treinta; Merigoux¹⁰⁻¹¹, en 1938 y después en 1954, realizó algunos experimentos en los cuales las gotas de agua eran condensadas sobre la superficie de un líquido inmiscible con ella. Como era de esperarse, el comportamiento observado en dichos experimentos es distinto al observado en el caso de superficies sólidas¹². Esto se debe a la marcada diferencia entre la forma adquirida por las gotas al ser depositadas sobre superficies líquidas deformables y la forma de éstas sobre superficies sólidas indeformables. Además, debido a la deformabilidad e hidrofobicidad de la superficie, existe la posibilidad de que las gotas interactúen entre sí tanto por la propia coalescencia como por mecanismos distintos¹²⁻¹⁶, obteniéndose a intervalos grandes de tiempo, patrones hexagonales imperfectos.

Lo anterior origina una dinámica en la evolución de los patrones severamente distinta al caso de superficies sólidas, presentándose estructuras bidimensionales distintas. Pero, para el caso del crecimiento de las gotas por el mecanismo de condensación, se observa un caso muy similar al de las superficies sólidas, ya que las gotas crecen siguiendo la misma ley de potencias que la ecuación (1.1), pero con valores distintos para el exponente (μ). En recientes experimentos, Knobler et al.^{13,14}, han descrito las características de la condensación de vapor sobre superficies líquidas.

Entre las etapas descritas para los experimentos con sustratos sólidos y las encontradas para el caso de sustratos líquidos existen ciertas diferencias. Primeramente, el número de etapas es menor para el caso de los experimentos con sustratos líquidos que para aquellos realizados con sustratos sólidos. En los primeros experimentos, sólo se observan tres en lugar de cuatro etapas debido al arreglo horizontal del sustrato (FIG.1.5). En estos experimentos el efecto gravitatorio se observa cuando el peso de la gota supera la fuerza boyante y ésta se sumerge por completo. Pero, al igual que el equivalente al caso de sustratos sólidos, esta etapa no corresponde propiamente al fenómeno de interés.

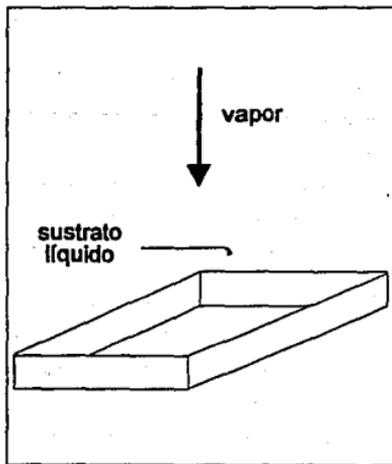


FIG. 1.5 Arreglo típico de un experimento con sustrato líquido.

Una primera etapa inicial, en donde las gotas están completamente aisladas y no es posible una fuerte interacción entre ellas. El recubrimiento superficial (ϵ) es bajo y el radio promedio de las gotas ($\langle \rho \rangle$) crece proporcionalmente al tiempo como $t^{1/3}$.

Se observa una segunda etapa de entrecruzamiento de muy corta duración caracterizada por un valor máximo de ϵ , así como por un marcado aumento en la velocidad de crecimiento de las gotas.

La última etapa se caracteriza porque el mecanismo de crecimiento dominante es la coalescencia. Debido a esto, la velocidad de crecimiento del radio promedio de las gotas es mayor que en la etapa inicial y continuamente el patrón se está reescalando. El patrón observado se mantiene autosimilar (independiente del tamaño de las gotas) y $\langle \rho \rangle$ crece proporcionalmente a t . En esta etapa el valor de ϵ se mantiene alto y constante.

La deformabilidad de la superficie condensante se observa cuando las gotas que están sobre la superficie tienden a hundirse debido al efecto de la gravedad sobre ellas. Esto se obtiene siempre y cuando la densidad del sustrato sea menor que la densidad del líquido condensante; por lo general, se utiliza agua como líquido condensante y parafina oleosa (una mezcla de aceites de densidad menor que el agua) como sustrato. El estudio de la forma adquirida por las gotas sobre superficies líquidas lo llevó a cabo Lyons¹⁷. En dicho estudio, Lyons encontró que las gotas son lo suficientemente pequeñas como para no hundirse por completo, pero lo suficientemente grandes como para que la gravedad juegue un importante papel en la forma adquirida por éstas. La forma que se observa es bastante asimétrica, semejante a la superposición de dos semiesferas de radios distintos (FIG.1.6).

De la figura se puede observar que la mayor parte de esta forma se asemeja a una esfera con radio r_{ij} suspendida de la superficie y que si la gota es lo suficientemente pequeña, los radios de los dos componentes semiesféricos, r_{ij} y R , pueden ser calculados con tan sólo las relaciones entre las tensiones superficiales γ_{ij}/γ_{jk} y γ_{ik}/γ_{jk} y los ángulos señalados en la figura. Cuando las gotas sobre la superficie líquida deformable son lo suficientemente pequeñas y

el efecto de la gravedad se puede despreciar, es posible formular las siguientes relaciones ¹⁸:

$$\cos \theta_{ij} = \frac{1 + (\gamma_{ij}/\gamma_{jk})^2 - (\gamma_{ik}/\gamma_{jk})^2}{2(\gamma_{ij}/\gamma_{jk})}, \quad (1.2)$$

$$r_{ij}/R = 1/\text{sen } \theta_{ij}, \quad (1.3)$$

$$h_{ij}/R = (1 - \cos \theta_{ij})/\text{sen } \theta_{ij}, \quad (1.4)$$

donde r_{ij} , h_{ij} y R corresponden a la figura.

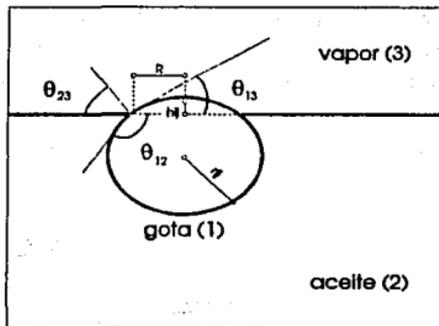


FIG. 1.8 Forma típica que adquieren las gotas condensadas sobre una superficie líquida deformable y de las tensiones superficiales generadas.

Por ser el agua más densa que el sustrato, las gotas no pueden permanecer en la interfase aire-aceite si $\theta_{23} = 0$, ya que la fuerza dirigida hacia abajo, $2\pi R \gamma_{23} \text{sen } \theta_{23}$, debe contraponerse a la fuerza boyante dirigida hacia arriba y así permitir la permanencia de la gota en la interfase aire-aceite. En todos los experimentos realizados con este sustrato y agua como fluido condensante, se ha observado que el valor de θ_{23} no debe ser necesariamente muy grande para que la fuerza dirigida hacia arriba contrarreste la fuerza boyante. Por ello puede suponerse, que la forma de las gotas es independiente del tamaño de las mismas y queda definida únicamente por las tensiones superficiales existentes.

Por otro lado, si se observan las gotas desde arriba, sólo se muestra la parte que queda por encima de la superficie y por lo tanto, se tendrá la medición de un diámetro aparente de valor $2R$. Lo anterior se evidencia con la observación detallada de las coalescencias que, al parecer, ocurren antes de que las dos gotas entren en contacto. Sin embargo, por debajo de la superficie líquida existe un diámetro real de valor $2r_{12}$ y mayor que el diámetro aparente. Por eso, lo que se observa en la superficie como una coalescencia aparentemente sin contacto entre las gotas, es en realidad una coalescencia a través de los diámetros reales (FIG.1.7). Un momento antes de la coalescencia, cuando las gotas entran en contacto por debajo de la superficie y aún no han sido deformadas, el radio real de las gotas se puede estimar a partir de los radios aparentes y de la distancia centro a centro de las gotas. Knobler *et al* han encontrado una relación r_{12}/R de 1.35 y un valor entre 1.41π y 1.55π para θ_{12} , mientras que el valor calculado con la ecuación (1.3) de Princen es de 1.25π para el mismo ángulo.

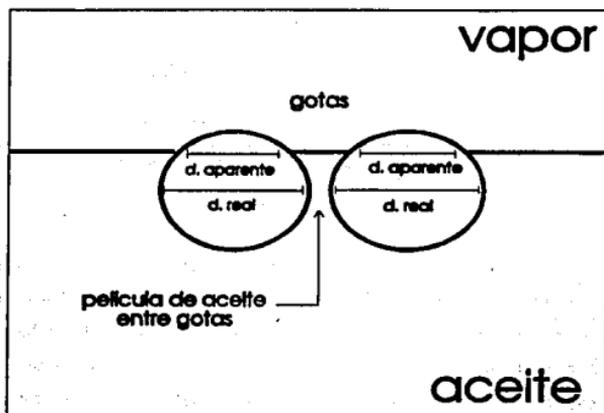


FIG. 1.7 Se muestran los diámetros reales y aparentes de las gotas, así como la delgada película de aceite que queda entre dos gotas al momento de acercarse entre sí.

Debido a lo anterior la coalescencia no es inmediata; cuando las gotas entran en contacto por debajo de la superficie, éstas se encuentran separadas por una delgada película de aceite (FIG.1.7). La coalescencia ocurre entonces cuando la película de aceite se adelgaza lo suficiente como para permitir la fusión entre las gotas y durante este tiempo las gotas parecen interactuar como esferas duras. Este distinto mecanismo de coalescencia provoca defectos en la estructura del patrón y permite la reorganización de las gotas debido a las interacciones gota-gota, las cuales se extienden a las demás gotas y no sólo a aquellas gotas involucradas en la coalescencia. Así, además de la coalescencia, se sugiere una distinta interacción entre las gotas: atractiva a largo alcance debida a la deformación del sustrato y repulsiva a corto alcance debida a la dilatación en el mecanismo de coalescencia.

Esta posibilidad adicional de interacción permite que el sistema evolucione de un régimen totalmente desordenado a un régimen con cierto orden. A intervalos largos de tiempo, el ordenamiento conseguido es similar al de un cristal hexagonal imperfecto en dos dimensiones con un bajo orden translacional (FIG.1.8). Al parecer, la interacción atractiva observada a largo alcance es causada por la deformación del sustrato, que a su vez, genera el patrón hexagonal imperfecto. La evolución de dichos patrones ha sido estudiada por Knobler *et al*¹³ a través de dos diferentes métodos de análisis: el factor estructural (FE) para cada patrón y los métodos de número de coordinación, entropía conformacional, ley de Lewis, ley de Aboav y función de correlación orientacional g_6 . Recientemente, Beysens, Steyer y Guenoun¹⁹, han encontrado que además de formarse estructuras hexáticas bidimensionales, las figuras de aliento parecen ser una conveniente manera de generar estructuras bidimensionales como fractales y otros patrones menos ordenados. También mencionan que los patrones hexáticos encontrados en los experimentos de condensación de vapor sobre superficies líquidas, se encuentran por zonas y no en todo el arreglo experimental.

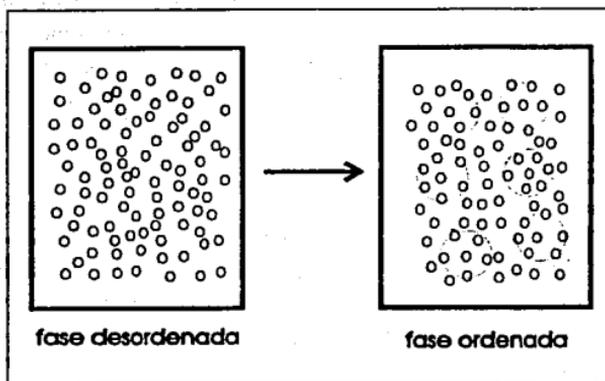


FIG. 1.8 Ordenamiento del sistema a través de la evolución del tiempo. Nótese la presencia de círculos de coordinación de 6 moléculas en la fase ordenada.

Con el primer análisis del trabajo Knobler et al¹³, se pretende obtener el factor estructural (*FE*) para cada etapa del fenómeno, lo cual se puede lograr realizando las transformaciones de Fourier correspondientes a cada imagen digitalizada de cada patrón. La figura 1.9 muestra los factores estructurales y los patrones típicos obtenidos para cada etapa del experimento. En la etapa inicial no se obtiene *FE* alguno y el patrón observado tiene la apariencia de un gas, señalando un desorden total en el patrón. En la etapa de entrecruzamiento se observa un anillo difuso. La existencia de dicho anillo demuestra que existe una distancia característica entre gotas y la débil dependencia angular prueba que el orden orientacional es pobre. En las observaciones directas se demuestra la tendencia de las gotas a formar empaquetados con una separación gota-gota del orden del valor de sus diámetros. Por último, en la etapa final el factor estructural se observa más claro como un anillo de 6 miembros pero con cada punto aún difuso. Esto señala la posibilidad de que el patrón surja del orden translacional existente pero que los puntos aún difusos se deban al bajo orden orientacional.

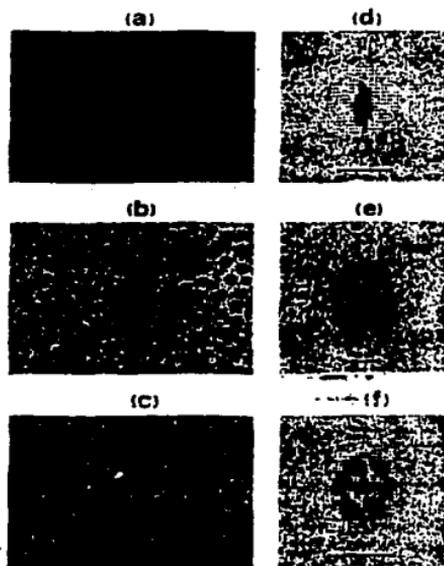


FIG. 1.9 Tres patrones típicos de las configuraciones del sistema a través del tiempo (*izq.*) con sus respectivos factores estructurales (*der.*): (a) y (d) corresponden a la etapa inicial (i); (b) y (e) corresponden a la etapa intermedia (ii); y (c) y (f) corresponden a la última etapa (iii).

El análisis con los polígonos de Voronoi pretende caracterizar sin ambigüedades las correlaciones entre puntos vecinos sobre una misma superficie. Los lados de dichos polígonos resultan de trazar las líneas bisectrices y perpendiculares a las líneas de unión entre una gota dada y sus vecinas. En la figura 1.10 se muestra un ejemplo de dichos polígonos así como la manera de construir un polígono de Voronoi alrededor de un punto dado (o gota).

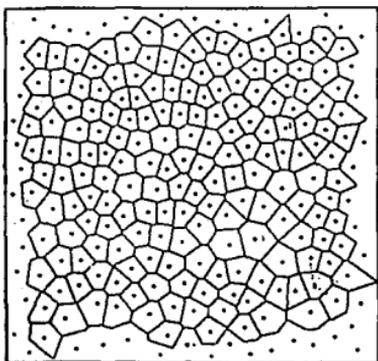


FIG. 1.10 Polígonos de Voronoi.

El método de coordinación se basa en el número de lados del polígono de Voronoi (n) asociado a una gota en particular, que a su vez, resulta ser el número de vecinos alrededor de la gota. En la figura 1.11 se muestra la fracción de gotas (P_n) con números de coordinación 5, 6 y 7 en función del tiempo. A tiempos cortos, el número de coordinación mayoritario resulta ser 5, aunque los casos para $n = 6$ y $n = 7$ no son despreciables. Esto indica una distribución entre los números de coordinación bastante asimétrica característica de un patrón desordenado. En la etapa de entrecruzamiento la fracción de gotas para $n = 6$ se incrementa dramáticamente, mientras que las fracciones para $n = 5$ y $n = 7$ decaen, indicando así, la transición de un patrón desordenado a un patrón ordenado. Es importante señalar que esto ocurre al mismo tiempo (t_c) al cual se observa el máximo de c^2 . En la última etapa, el valor de la fracción para $n = 6$ decae ligeramente pero la distribución de los números de coordinación se vuelve más simétrica, lo cual es característico de un cristal hexagonal imperfecto en dos dimensiones con defectos de pares 5, 7.

El grado de orden de una estructura se puede describir en términos de una entropía conformacional definida como,

$$S = -\sum P_n \ln P_n ; \quad (1.5)$$

en la figura 1.11 se muestra esta propiedad como función del tiempo: tiene un valor constante durante la etapa inicial, desciende ligeramente durante la segunda etapa, y vuelve a alcanzar un valor constante pero más bajo a lo largo de la tercera etapa.

Lo anterior está de acuerdo con el orden observado para los patrones de las gotas, ya que una entropía conformacional menor significa un orden mayor, y así, podemos ver que el valor más bajo de dicha entropía corresponde a la tercera etapa, en donde se observa el orden hexagonal imperfecto. Además, cabe indicar que el tiempo al cual ocurre el decaimiento del valor de S , es el mismo al cual se observan los cambios de valores en las funciones (P_n), esto es, al tiempo (t_c).

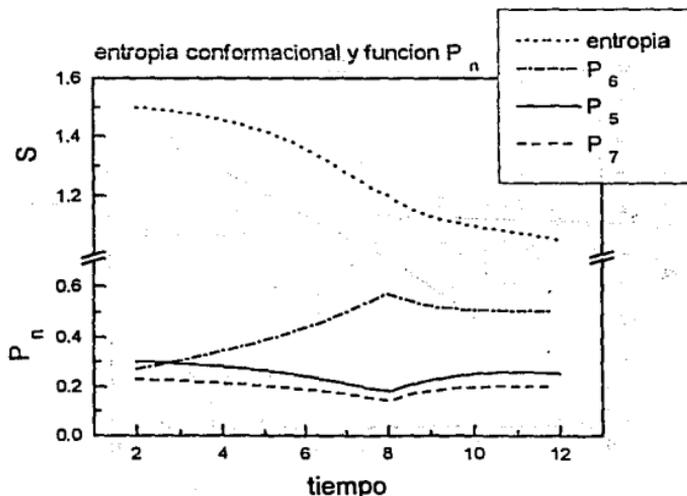


FIG. 1.11 Resultados típicos de entropía conformacional y número de coordinación para un sistema que evoluciona de desordenado a ordenado a través del tiempo. Arriba: entropía conformacional en función del tiempo. Abajo: fracciones P_n en función del tiempo.

La ley de Lewis caracteriza el grado de desorden de una estructura con la relación entre el número de coordinación (n) y el área promedio relativa (A_n) para todos aquellos polígonos con un mismo número de coordinación,

$$A_n = \langle A(n) \rangle / \langle A \rangle, \quad (1.6)$$

con $A(n)$ como el área de los polígonos con igual número de coordinación (n) y $\langle A \rangle$ el área promedio de los polígonos. En este análisis, la medida de desviación de la linealidad entre las variables (n) y $A(n)$ (FIG. 1.12), se puede tomar como una medición del grado de orden que presenta el patrón analizado; entre menor sea la desviación de la linealidad entre dichas variables, menor es el grado de orden del patrón, por otro lado, entre mayor sea esta desviación mayor será el grado de orden que el patrón presenta. En la figura se muestran los resultados de este análisis para las tres etapas. En ella, se puede observar como el valor de la desviación de la linealidad se va incrementando de la etapa inicial a la etapa final, indicando que la etapa inicial es la más desordenada y la etapa final la más ordenada.

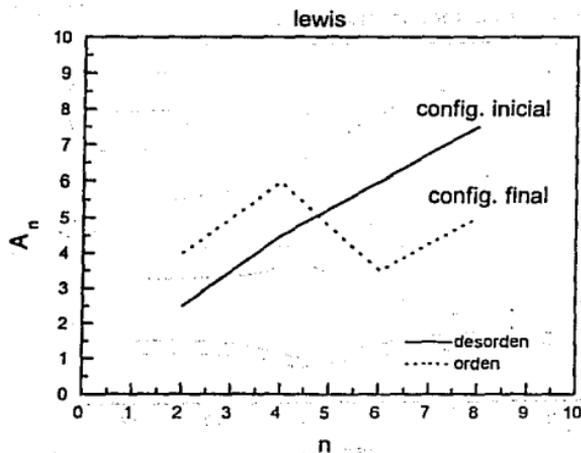


FIG. 1.12 Ley de Lewis.

El grado de correlación angular de un patrón dado puede caracterizarse con la ley de Aboav, la cual establece que m_n , el promedio de los números de coordinación de los primeros vecinos de todas aquellas gotas con número de coordinación (n) igual, varía linealmente con respecto a an^{-1} ($a = \text{constante}$). Dicha ley usualmente se escribe de la forma

$$nm_n = (6 - \alpha)n + c, \quad (1.7)$$

donde α y c son constantes. El grado de ordenamiento puede obtenerse de manera cualitativa del valor de α . Weaire y Rivier²⁰, establecen que α es mayor que la unidad cuando el sistema tiende a minimizar el perímetro de los polígonos de Voronoi, lo cual ocurre cuando el sistema tiende a minimizar la distorsión. Lo anterior implica que los ángulos interiores de 60° se favorecen, conduciendo así a una correlación orientacional. Los resultados de la aplicación de la ley de Aboav en los experimentos de Knobler se muestran en la figura 1.13, donde se observan valores de α menores que la unidad para las etapas inicial y de entrecruzamiento, mientras que en la etapa final se observa un valor mayor que la unidad.

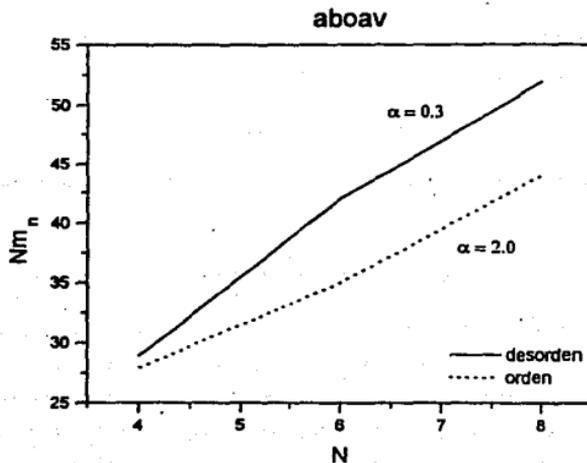


FIG. 1.13 Ley de Aboav.

El análisis con la función de correlación orientacional g_6 proporciona una medida cuantitativa del orden en un sistema. Para definir el orden orientacional de enlace en dos dimensiones, consideremos una distribución de enlaces en una esfera con proyección $\mathbf{r}(x, y)$ sobre el plano (x, y) . Las intersecciones de los enlaces con un círculo centrado en \mathbf{r} define una densidad angular de enlaces $\delta(\mathbf{r}, \theta)$. Cuando θ varía, $\delta(\mathbf{r}, \theta)$ registra una contribución para cada enlace. Con ayuda del desarrollo de esta función de densidad en series de Fourier, podemos escribir

$$\delta(\mathbf{r}, \theta) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \psi_m(\mathbf{r}) e^{-im\theta}, \quad (1.8 a)$$

donde $\psi_m(\mathbf{r})$ es el conjunto de coeficientes de Fourier en el plano complejo. En un líquido isotrópico en dos dimensiones, la densidad de enlaces promedio debe ser exactamente igual a 6, así la fase hexática está caracterizada por las fluctuaciones en el coeficiente de la serie de Fourier ($\psi_6(\mathbf{r})$), sin importar la ausencia de orden translacional. En particular, las correlaciones en $\psi_6(\mathbf{r})$ decaen algebraicamente según la expresión²¹

$$g_6(\mathbf{r}) = \langle \psi_6^*(\mathbf{r}) \psi_6(\mathbf{0}) \rangle \sim 1/r^\eta, \quad (1.8 b)$$

en la que el exponente η es una función de la temperatura y donde $\psi_6(\mathbf{r})$ la podemos definir como

$$\psi_6(\mathbf{r}) \equiv e^{i6i\theta(\mathbf{r})}; \quad (1.9)$$

así, finalmente, podemos obtener la expresión para $g_6(\mathbf{r})$ que se utilizó en este trabajo

$$g_6(r_{ij}) = \left\langle \cos \left[6(\theta_i - \theta_j) \right] \right\rangle. \quad (1.10)$$

Por último, en la figura 1.14 se muestran los resultados experimentales de Knobler et al^{13,14}, reportados como diámetro promedio aparente ($\langle D_a \rangle$) y recubrimiento superficial aparente (ϵ_a). El hecho de que se reporten cantidades aparentes en estos trabajos, se debe a la dificultad experimental de medir el diámetro real (por debajo del sustrato líquido) de las gotas, sin embargo esto no

altera los resultados obtenidos, ya que tanto el diámetro real como el aparente siguen las mismas leyes de crecimiento. El cálculo de $\langle D_a \rangle$ se hace como un promedio ponderado de los diámetros aparentes, $\langle D_a \rangle = (\sum D_a^3) / (\sum D_a^2)$, mientras que ϵ_a se calcula como $N\pi \langle D_a \rangle^2 / A$. En esta expresión A es un área arbitraria, N el número de gotas en dicha área y al ser $\langle D_a \rangle$ un promedio de diámetros aparentes, ϵ_a será un recubrimiento superficial aparente. La elección de esta área no es particularmente importante debido al bajo valor de la polidispersidad, $g \approx 20\%$, el cual garantiza que la elección de cualquier área resulta igualmente significativa para el cálculo de ϵ_a .

En los primeros momentos del experimento, $\langle D_a \rangle$ sigue una ley de potencias con un valor de $1/3$ para el exponente. Ciertamente, a tiempos mayores, $\langle D_a \rangle$ también sigue una ley de potencias; sin embargo, el valor del exponente encontrado en este intervalo de tiempo es cercano a la unidad. El recubrimiento superficial empieza con valores bajos que se van incrementando rápidamente hasta un máximo. De dicho máximo, el valor de ϵ_a desciende ligeramente y se mantiene constante por el resto de la corrida. Se observa que el cambio en el valor de los exponentes y el valor máximo de ϵ_a ocurren al mismo tiempo al cual sucede la transición en las funciones P_n señalado anteriormente, esto es, al tiempo t_c .

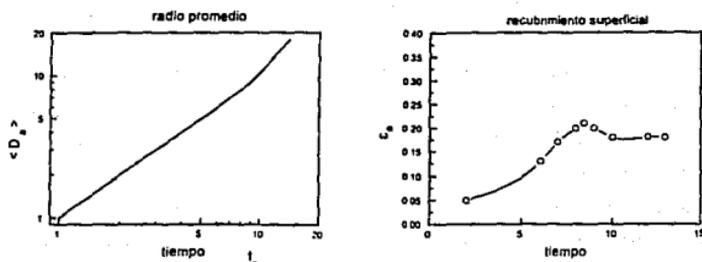


FIG. 1.14 Recubrimiento superficial aparente y radio promedio aparente como funciones del tiempo.

La distinción entre los regímenes anteriores es evidente si se observa detenidamente el desarrollo de las gotas. En el primer régimen (primera etapa), el crecimiento de las gotas puede describirse por el comportamiento de una sola gota; el mecanismo de crecimiento dominante es el de condensación y las coalescencias son muy escasas. Mientras que en el segundo régimen (tercera etapa), cuando las gotas han alcanzado un mayor tamaño y pueden entrar en contacto entre sí, las coalescencias toman una mayor importancia al volverse más comunes; la velocidad de crecimiento de las gotas se ve incrementada como se observa en la pendiente de la gráfica de $\langle \rho \rangle$ en función de t (FIG. 1.14).

En el caso de sustratos líquidos la polidispersidad encontrada es menor que para el caso de sustratos sólidos. Esto se debe a que en el caso de sustratos líquidos, a las moléculas de vapor les "cuesta" menos energía condensar sobre la superficie de las gotas preexistentes que en la superficie hidrofóbica de aceite, y por tanto, el crecimiento es más o menos uniforme entre todas las gotas. Lo anterior se confirma con el hecho de que el grado de nucleación en el caso de sustratos líquidos es menor que en el otro, lo cual conlleva a tener una densidad (*gotas/sustrato*) inicial mucho menor. Esta diferencia, muy probablemente se relaciona con las diferentes rugosidades de los sustratos, además de las diferencias en el ángulo de contacto. También se observan diferencias en la escala de tiempo, donde en el caso de sustratos sólidos, las gotas alcanzan mayores tamaños a consecuencia de las diferentes densidades iniciales de sitios de nucleación.

Existen, además, severas diferencias cuantitativas entre los dos experimentos. La más obvia es la diferencia entre los exponentes. Aunque no se ha podido aclarar dicha diferencia, es posible encontrar algunas relaciones con la geometría del flujo, así como con la geometría de las gotas sobre el sustrato. La menor polidispersidad encontrada para el caso de sustratos líquidos, muy probablemente se relaciona con el alto grado de uniformidad de las superficies líquidas y el menor número de sitios de nucleación. Por otro lado en los experimentos con sustratos sólidos no se observa un máximo para ϵ_a . Esto probablemente se deba a que en el caso de sustratos líquidos la coalescencia no es inmediata, mientras que en el caso de sustratos sólidos, la coalescencia es in-

mediata al contacto entre las gotas. Por lo anterior, en el primer caso las gotas antes de coalescer pueden tener un máximo empaquetamiento que provoca el máximo observado en ϵ_a ; una vez que se drenan las películas intermedias de aceite, la coalescencia se lleva a cabo y entonces ϵ_a disminuye hasta un valor constante.

Finalmente, el mucho mayor tiempo requerido por las gotas para alcanzar tamaños relativamente grandes, es debido primordialmente a la existencia de un régimen de crecimiento por condensación extendido, en el cual domina la ley de potencias correspondiente al comportamiento de una sola gota (μ_a). A lo largo de este régimen extendido no se observan coalescencias o muy pocas a causa del efecto de la película intermedia de aceite, lo cual retrasa el crecimiento de las gotas y provoca las diferencias en las escalas de tiempo.

**NO
EXISTE
PAGINA**

la dinámica ...

La coalescencia entre gotas de fluidos condensados juega un importante papel en diversas áreas científicas y tecnológicas, por lo que el interés en trabajos teóricos y simulaciones por computadora de este fenómeno ha tenido un gran auge. Ejemplos tecnológicamente importantes incluyen el crecimiento de las gotas sobre películas de vapor depositadas ^{22,23}, procesos de combustión y separación de fases ²⁴⁻²⁷, crecimiento de burbujas en camas fluidizadas ²⁸⁻³⁰, nucleación heterogénea ³¹ y diseño de condensadores industriales ³². En la mayoría de los sistemas involucrados en estos procesos es común alcanzar la condición de estado estacionario. En los trabajos realizados bajo esta suposición ³³ se mantiene la condición de estado estacionario al añadir y eliminar gotas del sistema con base en ciertos tamaños críticos de las mismas. Por ejemplo, cuando una gota es lo suficientemente grande se elimina del sistema simulado y en su lugar se coloca una nueva gota de tamaño menor, esto equivale a considerar que en el sistema macroscópico simulado la gota resbala por la superficie vertical o bien, se hunde en la cama fluidizada dejando libre la superficie del arreglo. Sin embargo, el interés por el estudio del fenómeno de manera más general, es decir, el estudio de sistemas coalescentes que evolucionen de manera continua y que no alcancen precisamente la condición de estado estacionario, también está presente en la literatura sobre el fenómeno. Daniela Fritter *et al* ^{14,34}, han realizado simulaciones en donde los sistemas estudiados no alcanzan dicha condición, centrandó el estudio en las características evolutivas de los patrones observados a lo largo del experimento. En estas simulaciones se han propuesto diversos mecanismos por los cuales las gotas crecen, coalescen e interactúan, y se comparan éstos y algunas otras suposiciones teóricas con los resultados obtenidos experimentalmente. Lo anterior muestra una más de las ventajas que las simulaciones por computadora nos ofrecen: el poder comprobar modelos y soluciones analíticas propuestas, a través de la confrontación

con los resultados y observaciones experimentales. Por ejemplo, K.P. Galvin y B.J. Briscoe³⁵, han probado dos distintos mecanismos de crecimiento con métodos computacionales, permitiendo así la revisión de sus modelos teóricos.

En el párrafo anterior vemos que el interés por las simulaciones del fenómeno tiene propósitos y/o aplicaciones particularmente distintas. Pero todos estos trabajos tienen en común el señalar que los métodos de simulación proveen, además de bellos patrones del fenómeno, soluciones numéricas bastante adecuadas con la indiscutible ventaja de utilizar modelos prácticamente sencillos. El interés por el trabajo de esta tesis surge de los trabajos señalados anteriormente, en particular de aquellos que van más enfocados al conocimiento fundamental del fenómeno que a las posibles aplicaciones del mismo. Surge de la curiosidad por experimentar de una manera nueva (al menos para mí), y de poder comprobar mediante ésta, un modelo propuesto para el mejor entendimiento del fenómeno. Una vez centrados en el campo de interés y con las metas señaladas, es tiempo de tratar de exponer las características y elementos básicos de la Dinámica Molecular, técnica que se utilizó en este trabajo y que actualmente constituye una poderosa herramienta para la física y la química.

Desde los primeros intentos por describir el comportamiento de los líquidos se han propuesto diferentes modelos. En dichos modelos se contemplan diversas formas geométricas para representar las moléculas de los líquidos, así como para representar las interacciones entre ellas y/o con los alrededores. La extensión natural de estos modelos y sus formas geométricas es para encontrar, más que modelos físicos adecuados, modelos matemáticos que puedan ser calculados por computadora de manera sencilla y con el mínimo consumo de tiempo³⁶. Hace más de 35 años que se realizó la primera simulación de un líquido por computadora, llevada a cabo en 1953 por Metropolis en el Laboratorio Nacional de Los Alamos, Nuevo Mexico³⁶. Este primer trabajo proporcionó los fundamentos del método moderno de simulación conocido como *Monte Carlo*; en el método original de Metropolis, las moléculas del líquido estaban altamente idealizadas: eran consideradas como esferas rígidas que interactuaban entre sí a través de colisiones idealmente elásticas. Sin embargo, en pocos años los trabajos realizados con el método de *Monte Carlo* han permitido uti-

lizar distintos potenciales de interacción, como por ejemplo, el potencial de Lennard-Jones (LJ), y así obtener mejores resultados. Pero una técnica distinta se requiere para obtener las propiedades dinámicas de sistemas de muchas moléculas. Dinámica Molecular (DM) es el término empleado para describir la solución de las ecuaciones clásicas de movimiento (ecuaciones de Newton) para un conjunto dado de moléculas o puntos. Primeramente, el método fue aplicado a sistemas en donde se consideraban a las moléculas como esferas rígidas (Alder y Wainwright, 1957 – 59³⁶), y en donde se movían a velocidades constantes entre colisiones perfectamente elásticas. Esta aproximación, empleada también en el trabajo de Metropolis, era necesaria debido a las limitaciones computacionales de la época. Tuvieron que pasar casi 10 años para que se realizara el primer intento satisfactorio de resolver las ecuaciones de movimiento para un sistema de moléculas con un potencial de interacción del tipo LJ . En este caso, fue necesaria una aproximación del procedimiento paso a paso, ya que las fuerzas de interacción varían continuamente conforme las moléculas se mueven.

Debido principalmente a los avances computacionales, ahora es posible realizar simulaciones de sistemas multicomponentes bajo la interacción de diversos potenciales. La simulación del fluido se hace a través de los momentos de sus puntos,[†] que son calculados bajo la interacción de un potencial en función de la distancia entre los puntos, $|r|$. Por lo tanto, el potencial de interacción elegido deberá ser de algún modo dependiente de las coordenadas de los puntos del fluido, y así, la fuerza

$$f_i = -\nabla_{r_{ij}} V(r_{ij}), \quad (2.1)$$

al ser un sistema de fuerzas conservativas, también será una función de dicha

[†] Punto de un fluido se entiende como un ente que sirve para la descripción de las propiedades macroscópicas promedio del mismo y que contiene una enorme cantidad de moléculas del fluido. De esta manera, no necesariamente la posición de un punto deberá de coincidir con la posición de una molécula, ya que el punto representa el promedio de las posiciones de todas las moléculas contenidas en él. Dicho de otra manera, un punto es un espacio del fluido infinitamente pequeño en comparación con el seno del fluido e infinitamente grande en comparación con las moléculas del fluido.

distancia; donde \mathbf{r}_{ij} es el vector que separa a los puntos del fluido i y j , \mathbf{f}_i es la fuerza que siente el punto i debido a la presencia de los demás, $\nabla_{\mathbf{r}_i}$ es el gradiente correspondiente al sistema de coordenadas utilizado para la descripción del vector \mathbf{r}_{ij} y V el potencial propuesto. En el presente trabajo se simula la dinámica de las gotas condensadas sobre la superficie líquida, por lo que en este caso particular, los puntos del fluido corresponden a dichas gotas. En un sistema de N gotas, la energía potencial puede ser separada en términos que dependen de las coordenadas de las gotas individuales, así como de las aportaciones dadas por los pares de gotas, tercias, etc., esto es

$$V = \sum_i^N V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.2)$$

donde los límites de las sumas se escogen de esta manera para evitar contar dos veces el mismo par, tercia, etc., como por ejemplo el par ij y el par ji .

El primer término en la ecuación (2.2) representa el efecto de un campo externo, incluyendo, por ejemplo, las paredes del contenedor. Los términos restantes representan las interacciones entre las gotas del sistema siendo el segundo término, el de potencial de pares, el más utilizado. Este término, en esta aproximación, depende únicamente de la magnitud de la distancia que separa a dos gotas dadas, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, de manera que V_2 se puede escribir como $V_2(r_{ij})$.

El término V_3 de la ecuación (2.2), que incluye las aportaciones al potencial dadas por las interacciones de tercias de gotas, y consiguientemente los términos superiores V_4 , V_5 , etc., son poco usados en las simulaciones de fluidos³⁶. Esto se debe a que la contribución de dichos términos suele ser muy pequeña a las densidades típicas de los fluidos, además de que el cálculo para el término V_3 y subsecuentes, resulta altamente consumidor de tiempo. Por lo tanto, la ecuación (2.2) suele aproximarse hasta el término de potencial de pares ($V_2(r_{ij})$), truncación que, afortunadamente, se ha visto produce buenos resultados si el promedio de los efectos de V_3 (y demás) se puede incluir parcialmente en un potencial de pares redefinido como potencial efectivo, V_{ef} . Así, la ecuación (2.2) se puede reescribir como,

$$V \cong \sum_i^N V_1(r_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N V_{ef}(r_{ij}), \quad (2.3)$$

donde V_{ef} es una aportación al potencial del tipo V_2 y por lo tanto se puede considerar como una función de r_{ij} . En general, el potencial de pares utilizado en la mayoría de las simulaciones es de este tipo. Una inmediata consecuencia de esta aproximación es que el potencial efectivo, necesariamente deberá reproducir los resultados experimentales, lo cual en algunos casos no podrá incluirse a un sólo término del potencial. Esto conlleva al hecho de que al utilizar un potencial del tipo V_{ef} , no se pueda distinguir cuando el potencial dependa fuertemente de uno u otro de sus términos, ya que V_{ef} incluye parcialmente y como promedio, a todas las demás aportaciones correspondientes a los términos superiores.

Por otro lado, los problemas originados por los efectos de superficie pueden ser resueltos con la implementación de condiciones periódicas a la frontera, en donde el sistema se replica infinitamente a través del espacio formando así un sistema sin paredes. En el curso de la simulación, conforme las gotas se mueven a través de la caja central, sus imágenes en las réplicas se deberán mover exactamente del mismo modo. Cuando una molécula abandona la caja central, su imagen correspondiente en la caja vecina entrará por la cara opuesta de la caja central y debe considerarse la interacción de la misma con las demás gotas contenidas en la caja central. De este modo se consigue un sistema sin gotas en la superficie y por lo tanto sin efectos de superficie, que además permite conservar el número de gotas en la caja central y en sí, en todo el sistema. No es necesario guardar las posiciones de todas las gotas, por cierto un número infinito, sino sólo de aquellas incluidas en la caja central y considerar la interacción de éstas con sus imágenes correspondientes, solo en el caso de que las últimas entraran a la caja central. La aproximación correspondiente en dos dimensiones queda en un plano replicado infinitamente a través de un espacio bidimensional infinito (FIG.2.1). Una manera alternativa de visualizar dicha aproximación, es considerando al sistema como si estuviera enrollado a manera de formar la superficie de un toro. Así, cuando la molécula

abandona el sistema por una de sus caras, automáticamente entrará por la cara opuesta del toro (FIG.2.2) y no es necesario replicar el sistema infinitamente. Es importante considerar si las propiedades del sistema simulado con estas condiciones periódicas y el sistema macroscópico que re-presenta, son lo mismo. Esto dependerá del fenómeno bajo investigación y del alcance del potencial de interacción utilizado. Cuando el potencial es de largo alcance, habrá una sustancial interacción entre la molécula y su propia imagen en las cajas vecinas, y consecuentemente, la simetría de la estructura del fluido quedará impuesta cuando quizá se trate de un fluido isotrópico. Recientemente se ha mostrado;³⁶ que, aún en el caso de potenciales de corto alcance, las condiciones periódicas a la frontera pueden inducir anisotropías en la estructura del fluido, por lo que la elección de este sistema de condiciones a la frontera debe de ser hecha cuidadosamente y considerando todas las posibles correlaciones que ello implique.

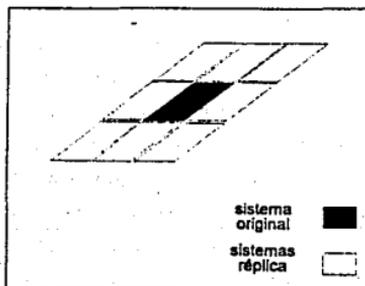


FIG. 2.1 Condiciones periódicas a la frontera en dos dimensiones.

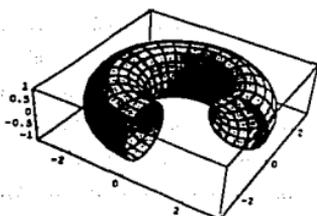


FIG. 2.2 Representación gráfica de un toro (thorus).

Cuando en una simulación se utilizan condiciones periódicas como estas, es de suponerse que se quiere eliminar los efectos de superficie, por lo que de la ecuación (2.3) y recordando que \mathcal{V}_1 representa los efectos de un campo externo, podemos eliminar dicho término y reescribir la ecuación como:

$$\mathcal{V} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \mathcal{V}_{ef}(r_{ij}), \quad (2.4)$$

obteniéndose la expresión para un potencial que sólo depende del término \mathcal{V}_2 en forma de un potencial de pares efectivo, que a su vez, sólo depende de la distancia entre dos gotas dadas (r_{ij}).

Una manera de ver la definición (2.1) es partir de las ecuaciones de movimiento escritas en la forma propuesta por Lagrange ³⁶,

$$\frac{d}{dt} [(\partial \mathcal{L} / \partial q_k')] - (\partial \mathcal{L} / \partial q_k) = 0, \quad (2.5)$$

donde la función de Lagrange $\mathcal{L}(q, q')$ está definida en términos de energía cinética (\mathcal{K}) y potencial (\mathcal{V})

$$\mathcal{L}(q, q') = \mathcal{K}(q') - \mathcal{V}(q) \quad (2.6)$$

y es considerada como una función de las coordenadas generalizadas q_k y sus respectivas derivadas con respecto al tiempo q_k' . Si consideramos un sistema de N gotas con coordenadas cartesianas r_i y las definiciones usuales de \mathcal{K} y \mathcal{V} , entonces la ecuación (2.5) quedaría como

$$\frac{d}{dt} [(\partial \mathcal{K} / \partial q_k') - (\partial \mathcal{V} / \partial q_k')] - \partial / \partial q_k [\mathcal{K} - \mathcal{V}] = 0. \quad (2.7a)$$

$$\frac{d}{dt} [(m_i r_i')] + (\partial \mathcal{V} / \partial r_i) = 0 \quad (2.7b)$$

$$\frac{d}{dt} (m_i r_i') = - \frac{d\mathcal{V}_i}{dr_i}, \quad (2.7c)$$

que, al realizar la derivada del lado izquierdo, conduce a,

$$m_i r_i'' = - \frac{d\mathcal{V}_i}{dr_i}, \quad (2.8)$$

donde m_i es la masa de la gota i , y r_i'' , la segunda derivada de r_i con respecto al tiempo (aceleración de la gota i). De este modo, la fuerza que la gota i siente, f_i , quedará definida como:

$$f_i = -\nabla_{r_i} \mathcal{V} \quad (2.9)$$

En *DM* es necesario integrar las ecuaciones de movimiento para obtener un algoritmo propio para el cálculo de las posiciones, velocidades y aceleraciones de las gotas del sistema en función del tiempo. Un método estándar para buscar la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, como las ecuaciones de movimiento, es la aproximación diferencial finita. La idea general de este método es la de, dadas las posiciones, velocidades, y demás información dinámica de un sistema a un tiempo (t), intentar obtener las posiciones, velocidades, etc., a un tiempo posterior ($t + \delta t$) con el suficiente grado de exactitud. La elección del intervalo de tiempo (δt) depende del método elegido para la solución de las ecuaciones de movimiento; sin embargo, éste debe ser lo suficientemente pequeño como por ejemplo, el tiempo típico que le toma a la gota en recorrer su propia longitud.

Si la trayectoria seguida por las gotas es continua, entonces la predicción de las propiedades dinámicas del sistema al tiempo ($t + \delta t$), se obtendrá a partir de las expansiones correspondientes de Taylor con respecto a t ,

$$r^p(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} (\delta t)^2 a(t) + \dots$$

$$v^p(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \dots$$

$$a^p(t + \delta t) = a(t) + \dots$$

(2.10)

donde los superíndices p indican que tales valores de r , v , y a son los valores predichos. Sin embargo, las expresiones anteriores no darán la información correcta acerca de la trayectoria de las gotas, y a medida que avance el tiempo, este error se irá incrementando. Lo anterior se debe a que es necesario hacer una corrección al valor de la fuerza al tiempo ($t + \delta t$), es decir, introducir

las ecuaciones de movimiento. Para esto, debemos calcular la fuerza que la molécula siente con respecto a las nuevas posiciones de las demás gotas, y entonces, calcular con este valor corregido, las aceleraciones correctas (\mathbf{a}^c) que darán lugar a los valores correctos de las posiciones (\mathbf{r}^c) y velocidades (\mathbf{v}^c). Esta corrección se puede realizar mediante las técnicas que se han dado por llamar predictivas-correctivas. Si comparamos el valor de $\mathbf{a}^c(t + \delta t)$ con el valor de $\mathbf{a}^p(t + \delta t)$ por medio de la diferencia,

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t), \quad (2.11)$$

obtenemos el término de corrección para la aceleración $\Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$, tal que, al incorporarlo a las expresiones (2.10) y truncando dichas ecuaciones hasta los términos expresados explícitamente en ellas, obtendríamos las ecuaciones corregidas para las demás propiedades dinámicas del sistema, esto es,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t), \\ \mathbf{v}^c(t + \delta t) &= \mathbf{v}^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t), \\ \mathbf{a}^c(t + \delta t) &= \mathbf{a}^p(t + \delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t). \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde los coeficientes c_0, c_1, c_2 , etc., son elegidos de manera que den al sistema la mayor estabilidad y exactitud posibles. De esta manera, la idea es que los valores de $\mathbf{r}^c(t + \delta t)$, $\mathbf{v}^c(t + \delta t)$, $\mathbf{a}^c(t + \delta t)$, sean mejores aproximaciones a los valores reales por considerar en su cálculo el término obtenido con la ecuación (2.11). Nótese que el término de \mathbf{a}^c es utilizado en la ecuación (2.11), por lo que hace que el método sea iterativo.

Con lo anterior podemos decir que el esquema general de una DM basada en un algoritmo predictivo-correctivo, se puede resumir de la siguiente manera:

(i) predecir las posiciones, velocidades, etc., al tiempo $(t + \delta t)$, usando los valores al tiempo t de dichas cantidades;

(ii) evaluar las fuerzas, y por lo tanto las aceleraciones ($\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i/m_i$), a partir de las posiciones predichas;

(iii) corregir los valores de $\mathbf{r}^p, \mathbf{v}^p, \mathbf{a}^p$, usando el término de la ecuación (2.11);

(iv) calcular cualquier variable de interés, como por ejemplo la energía cinética, a partir de los parámetros calculados en el inciso (iii) y regresar al inciso (i) para cerrar el ciclo.

Los algoritmos de este tipo, no sólo se basan en la obtención del término de corrección a partir de los predichos a un tiempo inmediato posterior, esto es, con el valor de las propiedades dinámicas a tiempos $(t + \delta t)$. De igual manera, se pueden obtener algoritmos que calculen r^c, v^c, a^c , a partir de la información dinámica inmediata anterior del sistema, por ejemplo al tiempo $(t - \delta t)$. El algoritmo de este estilo más utilizado es el adoptado inicialmente por Verlet y atribuido a Störmer^{36,37}. El método se basa en el cálculo de las propiedades dinámicas del sistema a partir de las posiciones y aceleraciones al tiempo t , $r(t)$ y $a(t)$, y las posiciones al tiempo inmediato anterior, $r(t - \delta t)$. Bajo las consideraciones anteriores de un sistema predictivo-correctivo, y considerando el valor de $r(t - \delta t)$ para el cálculo, la ecuación para la posición inmediata siguiente, esto es, al tiempo $(t + \delta t)$, sería

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t) \delta t^2, \quad (2.13)$$

con la velocidad al tiempo t dada por la ecuación

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.14)$$

Entre las ventajas de este algoritmo se encuentra el bajo error que presenta en comparación con otras técnicas; el error asociado es de tercer orden para la posición y de segundo orden para la velocidad, aunque en realidad, la velocidad no toma parte en la ecuación integrada para la posición.

Por otro lado, una de las desventajas del algoritmo de Verlet es que no puede iniciar por sí mismo, esto es, que para obtener los primeros valores de la simulación es necesario el uso de algún otro algoritmo. Un problema adicional es que la velocidad al tiempo t se obtiene de la diferencia de dos cantidades muy similares, lo que conlleva a errores de precisión, exactitud y redondeo. Sin embargo, existe una expresión matemáticamente equivalente, que aparte de señalar de manera explícita el papel de la velocidad en la posición de la gota,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2, \quad (2.15)$$

minimiza en gran medida los errores de precisión, exactitud y redondeo por la manera de calcular la velocidad,

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\mathbf{a}(t + \delta t) + \mathbf{a}(t))\Delta t \quad (2.16)$$

De las ecuaciones anteriores, conocidas como *la forma de la velocidad del algoritmo de Verlet*³⁷, y debido a la forma de la ecuación (2.16), podemos ver que esta variación del algoritmo permite iniciar por sí mismo, evitando así, el inconveniente señalado anteriormente.

Para obtener la ecuación (2.13) podemos considerar, para simplificar la obtención, el caso particular en que la gota sólo se desplaza en dirección del eje x , entonces, la posición de la gota al tiempo posterior inmediato de t (i.e., $t + \delta t$) queda definida como,

$$x_{n+1} \equiv x(t + \delta t), \quad (2.17)$$

y de manera similar la velocidad,

$$v_{n+1} \equiv v(t + \delta t) \quad (2.18)$$

(nótese que tanto la posición como la velocidad en este caso particular, no se expresan como vectores, pues la gota únicamente se está desplazando en dirección del eje x). Realizando la expansión de Taylor para x con respecto a t , al tiempo inmediato anterior y el inmediato posterior a t , y truncando los resultados a términos de segundo orden, obtenemos

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2 \quad (2.19)$$

y

$$x_{n-1} = x_n - v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2, \quad (2.20)$$

que al sumarlas y despejar x_{n+1} nos da

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + a_n(\Delta t)^2 \quad (2.21)$$

y

$$v_n = \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2\Delta t} \quad (2.22)$$

La ecuación (2.21) es la equivalente a la ecuación (2.13) para el caso particular en que la gota se mueve en una sola dirección, sin embargo, fácilmente se puede ver que la ecuación (2.21) se puede extender a cualquier conjunto de coordenadas, por ejemplo, al conjunto de coordenadas que describen al vector \mathbf{r} ; x_{n+1} , por la definición de la ecuación (2.17), es exactamente lo mismo que $x(t + \delta t)$, y que en el caso del conjunto de coordenadas que describen a \mathbf{r} , sería equivalente a $r_x(t + \delta t)$ si

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = r_x(t + \delta t) \hat{i} + r_y(t + \delta t) \hat{j} + r_z(t + \delta t) \hat{k} \quad (\text{en } 3D), \quad (2.23)$$

con \hat{i} , \hat{j} y \hat{k} como los vectores unitarios correspondientes. Este valor de $r_x(t + \delta t)$, es a su vez igual al valor de la posición predicha corregida en x (r_x^c). Del mismo modo x_{n-1} correspondería a $r_x(t - \delta t)$ y x_n a $r_x(t)$, mientras que para el caso de la velocidad, la ecuación (2.22) correspondería a la velocidad al tiempo t , o bien a $v_x(t)$.

Para la obtención de las ecuaciones (2.15) y (2.16) procedemos a partir de la ecuación (2.21). Primeramente sumamos y restamos $1/2 x_{n+1}$ en ambos lados de la ecuación y obtenemos

$$x_{n+1} = 2x_n + \frac{1}{2}x_{n+1} - \frac{1}{2}x_{n+1} - x_{n-1} + a_n(\Delta t)^2 \quad (2.24a)$$

o bien,

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{2}(x_{n+1} - x_{n-1}) - \frac{1}{2}(x_{n+1} + \frac{1}{2}x_{n-1} - x_n) + a_n(\Delta t)^2 \quad (2.24b)$$

de donde podemos ver con ayuda de las ecuaciones (2.21) y (2.22), que el segundo y tercer término de la derecha corresponden a $v_n \Delta t$ y $1/2 a_n(\Delta t)^2$ respectivamente, por lo que al sustituir en la ecuación (2.24b) obtenemos

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2 \quad (2.25)$$

Al igual que en el caso anterior, la ecuación (2.25) es equivalente a la ecuación (2.15) y podemos generalizarla al sistema de coordenadas r para así obtener la ecuación deseada.

La obtención de la ecuación para la velocidad, ecuación (2.16), se obtiene reescribiendo la ecuación (2.22) para el caso de v_{n+1} ,

$$v_{n+1} = \frac{x_{n+2} - x_n}{2\Delta t}, \quad (2.26)$$

y la ecuación (2.25) para el caso de x_{n+2} ,

$$x_{n+2} = x_{n+1} + v_{n+1} \Delta t + (1/2) a_{n+1} (\Delta t)^2; \quad (2.27)$$

sustituyendo la ecuación (2.27) en (2.26)

$$v_{n+1} = \frac{x_{n+1} + v_{n+1} \Delta t + (1/2) a_{n+1} (\Delta t)^2 - x_n}{2\Delta t} \quad (2.28)$$

y sustituyendo en esta última expresión la ecuación (2.25) obtenemos,

$$v_{n+1} = \frac{x_n + v_n \Delta t + (1/2) a_n (\Delta t)^2 + v_{n+1} \Delta t + (1/2) a_{n+1} (\Delta t)^2 - x_n}{2\Delta t} \quad (2.29)$$

que, con un poco de álgebra nos lleva a la ecuación de velocidad buscada

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_n + a_{n+1}) \Delta t; \quad (2.30)$$

al igual que en los casos anteriores, esta ecuación se puede generalizar al sistema de coordenadas que describen al vector r y así obtener la expresión (2.16).

En la simulación concerniente a esta tesis se utilizará un potencial del tipo V_e (ecuación 2.4), mientras que las ecuaciones de movimiento para el cálculo de las propiedades dinámicas del sistema, se desarrollarán a través del algoritmo de *Verlet* en su forma representada por las ecuaciones (2.15) y (2.16).

**NO
EXISTE
PAGINA**

la propuesta ...

La simulación por computadora propuesta para esta tesis, consiste en un sistema en dos dimensiones donde las gotas crecerán por ambos mecanismos observados experimentalmente: condensación y coalescencia, además de introducir un potencial de interacción entre las gotas. Así, la diferencia entre la simulación realizada por Daniela Fritter *et al*³⁴, para el caso de sustratos sólidos y la de esta tesis, consiste en el potencial de interacción señalado que a su vez provoca la existencia de una dinámica en el sistema y un posible ordenamiento final de éstas. Por otro lado, las propiedades macroscópicas de interés en ambos experimentos resultan ser las mismas: en ambos casos las gotas siguen una ley de potencias al crecer por condensación y se observan similitudes en el comportamiento del radio promedio (ρ), el recubrimiento superficial (ϵ) y la polidispersidad (g), a lo largo del tiempo. Por lo que la descripción de las bases del trabajo de Fritter resultan útiles para un entendimiento general del mecanismo usado en esta simulación.

el caso de sustratos sólidos ...

La simulación de Fritter *et al*³⁴ considera al sistema en dos dimensiones y bajo condiciones periódicas a la frontera; las gotas son representadas en forma de discos y no de semiesferas. Las posiciones iniciales de los centros de las gotas son generadas al azar, y para ello, es necesario tomar en cuenta el recubrimiento superficial inicial, esto es, N sitios al azar por unidad de área correspondientes a las posiciones de los centros de las gotas o discos. El valor de los radios iniciales (ρ_0) se generan con base en una distribución unimodal de tipo gaussiana, alrededor de un radio promedio inicial calculado de la siguiente manera,

$$\langle \rho_0 \rangle = \sqrt{\frac{(pa/100)}{\pi N(1 + (gr/100))}} \quad (3.1)$$

donde pa y gr se refieren a los valores porcentuales de recubrimiento superficial y polidispersidad[†], respectivamente, y N es el número de gotas iniciales o el número de sitios iniciales. Con la ecuación (3.1) y con los valores deseados para pa y gr , se calcula el radio promedio inicial con base al cual se calcularán los radios iniciales de todas las gotas. Además, en dicha configuración inicial pueden considerarse dos distintos casos: uno en el que la configuración obtenida permite el traslape de los discos o bien, uno en donde se rechazan los traslapes y se obtiene un arreglo de máximo empaquetamiento. Para el caso del trabajo referido se usó una configuración de máximo empaquetamiento con valores de 40% y 0.1% para pa y 20% para gr .

Una vez que se tiene el arreglo o configuración inicial, las gotas crecerán por ambos mecanismos señalados anteriormente. La coalescencia se considera como el traslape de dos o más discos, mientras que la condensación es el aumento en el tamaño de los radios de cada gota conforme a una ley de potencias del tipo

$$\rho_i \propto t^\mu, \quad (3.2)$$

donde ρ_i es el radio de la gota i y t es el tiempo transcurrido desde un tiempo inicial hasta un tiempo dado, por lo que en realidad se trata de un intervalo de tiempo (Δt).

Dentro de la simulación, la ley de potencias anterior se aplica entre la ocurrencia de las coalescencias y es invariante en la escala. Esto último significa que dicha ley es independiente del tamaño de las gotas y por lo tanto es siempre la misma a lo largo de toda la simulación. Por otro lado, esta ley de

[†] Polidispersidad se refiere al porcentaje de dispersidad entre los valores de los radios de las N gotas del sistema; en el caso de $gr = 0\%$, todos los radios tienen el mismo valor, cuando $gr = 100\%$, existe una diferencia del doble entre el radio de la gota más grande y la más chica.

potencias sólo se aplica entre coalescencias debido a que ambos mecanismos de crecimiento se considerarán de manera independiente. Claro está, que esto no es lo ideal ni lo que realmente ocurre en el fenómeno, pero las limitaciones propias de los métodos computacionales hacen que el considerar a ambos mecanismos de manera simultánea sea prácticamente imposible. La manera de obtener la ley de potencias adecuada para el crecimiento de las gotas por condensación, se obtiene a partir de ^{14,33,34}

$$\frac{d\rho}{dt} = a \rho^w \quad (a = \text{constante}) \quad (3.3a)$$

o bien,

$$\frac{d\rho}{dt} = \mu \rho_o t^{(\mu-1)}; \quad (3.3b)$$

y al resolver ambas ecuaciones diferenciales, se obtienen dos soluciones distintas que describen el crecimiento del radio de las gotas con respecto al tiempo,

$$\rho = [\rho_o + (a'\Delta t)]^\mu = \rho_o^\mu [1 + (a'\Delta t)/(\rho_o)]^\mu \quad (3.4a)$$

y,

$$\rho = \rho_o [t/t_o]^\mu = \rho_o [1 + \Delta t/t_o]^\mu \quad (3.4b)$$

con $a' = a(1-w)$ y $\mu = 1/(1-w)$. Al inicio del experimento ambas soluciones producen incrementos idénticos de ρ ; al volverse más significativo el mecanismo de coalescencia, esto es, a medida que pasa el tiempo, ρ_o aumenta más rápido que t_o y por lo tanto los radios calculados con la ecuación (3.4a) se vuelven considerablemente menores que aquellos calculados con la ecuación (3.4b). Si se grafica ρ^{1-w} en función de t , (ecuación (3.4a), figura (3.1)), se obtiene una gráfica con segmentos de línea de igual pendiente, truncados y desplazados por las coalescencias que sufrió la gota a lo largo del experimento. Con esta gráfica se prueba que la expresión (3.4a) respeta la condición de invariabilidad en la escala, ya que la pendiente (m) de los segmentos de línea es siempre la misma, y además, que ambos mecanismos de crecimiento son completamente independientes, debido a que en la gráfica se observa que la coalescencia (en la

simulación) interrumpe la continuidad del mecanismo de condensación. Para este caso, los desplazamientos entre uno y otro segmento de línea corresponden a una cantidad equivalente al aumento en el radio que sufrió la gota debido a la(s) coalescencia(s). Con el valor de la pendiente y conociendo el valor estimado de la constante a , se puede calcular el valor del exponente de la ecuación, ya que

$$\text{pendiente} = a' = a(1 - w) = a(\mu)^{-1} \quad (3.5)$$

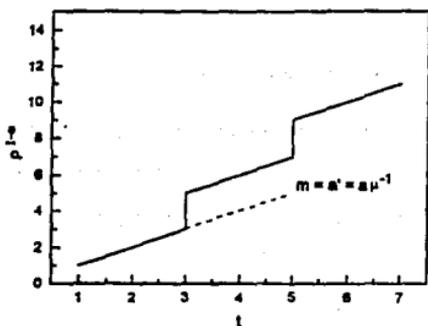


FIG. 3.1 $\rho^{1-\omega}$ vs. tiempo.

Por otro lado, al escribir la ecuación (3.4b) como

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \mu(\ln t - \ln t_0), \quad (3.6)$$

y graficar $\ln \rho$ en función de $\ln t$ (FIG. 3.2), tenemos que el valor de la pendiente de la gráfica es directamente el valor del exponente μ , y que además, el valor de ρ_0 se puede obtener del valor de la ordenada al origen, $b = \ln \rho_0$. Esta gráfica es en sí muy similar a la gráfica anterior, ya que también se obtienen segmentos de línea de igual pendiente que representan al mecanismo de condensación, truncados y desplazados por la(s) coalescencia(s). Sin embargo, ahora el desplazamiento no corresponde a una cantidad equivalente al

incremento en el radio, por lo que ρ_0 se tiene que normalizar después de cada coalescencia. En el trabajo de Fritter se utilizó la expresión para la ley de potencias correspondiente a la ecuación (3.4b).

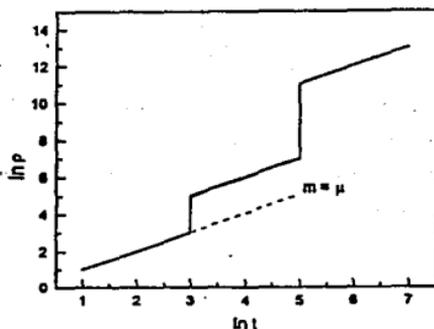


FIG. 3.2 $\ln \rho$ vs. $\ln t$

Ya que la ley de potencias anterior es invariante en la escala del tamaño de las gotas, lo que implica que es invariante a lo largo del tiempo, los resultados obtenidos son independientes del tiempo. Aquí hay que tener cuidado en entender que la ley de potencias es la misma en el sentido de que siempre será de la forma de la ecuación (3.4b), sin embargo, y como ya se señaló en capítulos anteriores, el valor del exponente cambia dependiendo del régimen en que se encuentre el proceso. Las gráficas correspondientes al comportamiento del radio promedio de las gotas contra el tiempo, demuestran que existe una relación aproximadamente 3:1 entre las pendientes de uno y otro régimen (régimenes i y iii), así, el resultado que Fritter *et al* persiguen es conservar dicha relación, más que reproducir tamaños reales de las gotas y/o valores reales de tiempo. Bajo esta premisa se puede definir un tiempo reducido tal que,

$$\tau = \frac{t_2}{t_1}, \quad (3.7)$$

donde t_1 es el tiempo inicial y t_2 un tiempo dado fijo (de referencia).

Este intervalo de tiempo es aquél en el que las gotas crecerán por el mecanismo de condensación y por tanto, entre coalescencias. De la definición 3.7 podemos obtener la importante relación entre el número de gotas al tiempo t_1 ($N(t_1)$) y al tiempo t_2 ($N(t_2)$),

$$\beta = \frac{N(t_1)}{N(t_2)}. \quad (3.8)$$

En un régimen autosimilar como el simulado y considerando que el sistema es de dos dimensiones, la densidad de gotas es igual al inverso del área ($1/A$) que ocupan las mismas, y ya que dicha densidad es proporcional al número de gotas (N), entonces

$$N \propto A^{-1} \quad (3.9)$$

y

$$N \propto \langle \rho \rangle^{-2}; \quad (3.10)$$

porque A es proporcional a $\langle \rho \rangle^2$. Con la ecuación (3.10) y sabiendo que $\langle \rho \rangle$ crece como $t^{3\mu}$ en el régimen (iii), podemos sustituir la expresión (3.10) en (3.8) y obtener:

$$\beta = \frac{\langle \rho(t_2) \rangle^{-2}}{\langle \rho(t_1) \rangle^{-2}} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{6\mu}, \quad (3.11)$$

de esta manera obtenemos que $\beta^{1/6} = \tau$, o bien, $\tau^6 = \beta$. Así, entre las ventajas de usar un tiempo como el definido por la ecuación (3.11), se encuentra que β considera en su definición al número de gotas en uno y otro tiempo; si $\beta = 1$, quiere decir que ambos valores de N son iguales y por tanto no hubo coalescencias en el lapso de tiempo comprendido entre t_1 y t_2 ; si $\beta > 1$, quiere decir que hubo coalescencias en el lapso de tiempo señalado; y por último, β no puede tomar valores menores que 1, ya que esto significaría un valor mayor de N en el tiempo t_1 que en el tiempo t_2 , lo cual implica la creación de nuevas gotas. De esta manera, β es un intervalo de tiempo mejor definido, ya que implica, además, un límite para el proceso de coalescencia.

La coalescencia entre dos gotas consiste en comparar la distancia centro a centro

$$D = \sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2} \quad (3.12)$$

y la suma de los radios de las gotas

$$Dr = \rho_1 + \rho_2 \quad (3.13)$$

Si la suma de los radios es mayor que la distancia entre los dos centros, quiere decir que existe un traslape entre los discos analizados (gotas) y por tanto existe una coalescencia. Los dos discos involucrados en la coalescencia son reemplazados por un nuevo disco cuyo tamaño y posición se calculan bajo la consideración de que tanto el momento como la masa se conservan. Cabe señalar que si el centro del nuevo disco se coloca en el centro del disco mayor de los dos que traslapan en lugar de calcularse bajo la consideración anterior, se obtienen resultados diferentes en cuanto al recubrimiento superficial; en este último caso el recubrimiento superficial obtenido es menor ³⁴.

La búsqueda de coalescencias se hace por medio de una tabla que contenga a todas las gotas así como el radio y las coordenadas de los centros de las mismas. En dicha tabla las gotas son numeradas de manera creciente al igual que sus radios y coordenadas y se comparan todas las gotas entre sí por pares. Concluida la comparación entre la gota $n - 1$ y el resto de las gotas, se procede a comparar la gota siguiente (n) con el resto (a partir de $n + 1$), y así sucesivamente. Si existe coalescencia entre cualesquiera de las gotas, la nueva gota reemplazará a la gota coalescente que tenga el número menor dentro de la tabla, mientras que el radio de la otra se iguala a cero. Inmediatamente que la nueva gota ha ocupado su lugar en la tabla, al igual que su nuevo radio y sus nuevas coordenadas, se vuelve a comparar esta nueva gota con el resto para buscar posibles coalescencias, en caso de no ser así se continua con el resto de las comparaciones. Después de todas las coalescencias, se eliminan de la tabla todas aquellas gotas que tengan un radio igual a cero y las gotas restantes se colocan al azar dentro de la tabla para romper cualquier posible correlación. Existe la posibilidad de coalescencias múltiples (más de dos gotas

involucradas), lo cual equivale a que la nueva gota generada de una coalescencia vuelva a traslaparse con otra gota y generar una nueva coalescencia. Esto es debido a que el análisis de las coalescencias se hace por pares de gotas, y es entonces necesario esperar a la generación de la nueva gota para considerar un segundo traslape.

Las coordenadas del centro de la nueva gota se calculan con las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} X_o &= \frac{\rho_1^3 X_1 + \rho_2^3 X_2}{\rho_1^3 + \rho_2^3} \\ Y_o &= \frac{\rho_1^3 Y_1 + \rho_2^3 Y_2}{\rho_1^3 + \rho_2^3} \end{aligned} \quad (3.14)$$

que corresponden a una derivación de la conservación del momento. Dado que el sistema es simulado bajo condiciones periódicas a la frontera[†], es necesario corregir las ecuaciones (3.14) para dichas condiciones:

si $|X_1 - X_2| > 0.5 C$ entonces:

si $X_1 > X_2$,

$$X_o^{co} = X_o - \frac{\rho_1^3}{\rho_1^3 + \rho_2^3};$$

si $X_1 < X_2$,

$$X_o^{co} = X_o - \frac{\rho_2^3}{\rho_1^3 + \rho_2^3};$$

y si $X_o < 0$,

$$X_o^{co} = X_o^{co} + 1, \quad (3.15)$$

donde C es el tamaño del sistema, es decir el largo y/o ancho de la caja que contiene a las gotas, (para el caso de Y son las mismas ecuaciones pero con los valores respectivos de Y , Y_o , etc.). En la expresión (3.15), X_o (y Y_o) se refiere al valor de las coordenadas del centro de una gota dada calculado con

[†] tanto en la simulación de D. Fritter como en la simulación de esta tesis.

las ecuaciones (3.14), mientras que X_0^{co} y Y_0^{co} se refieren a los valores de dichas coordenadas ya corregidos por las condiciones periódicas a la frontera.

La probabilidad de coalescencias múltiples se reduce con esta forma de calcular la nueva posición de la gota. Por otro lado, las fluctuaciones en las propiedades medidas del sistema aumentan, ya que el número de gotas disminuye bruscamente por las coalescencias. Las fluctuaciones pueden reducirse aumentando el número inicial de discos (gotas), pero es más conveniente hacer varias corridas bajo las mismas condiciones y promediarlas para cada paso de tiempo.

Ya con la ley de potencias y el tiempo de simulación β , se construyen los algoritmos para el cálculo del tiempo de simulación y de los radios. Es necesario hacer una aclaración acerca de lo que significan el tiempo de simulación y el tiempo de la ecuación (3.11), ya que ni uno ni el otro son tiempos reales. A lo largo de esta tesis se han mencionado las cualidades del radio, el recubrimiento superficial, etc., a través del tiempo, por lo que es necesario un tiempo de simulación (t_s) que nos sirva como parámetro temporal para dichas propiedades. Dicho tiempo, además, tendrá que aumentar conforme la simulación avance en la misma medida en que los radios de las gotas aumenten. Por otro lado, el tiempo β se refiere al intervalo de tiempo en el cual se permite que las gotas crezcan por el mecanismo de condensación. Ya que β es entonces un intervalo de tiempo para que las gotas crezcan, t_s deberá aumentar durante ese mismo periodo en la misma medida que los radios, esto es, en intervalos de tiempo β (siempre y cuando las coalescencias se consideren inmediatas). Así, los radios y t_s aumentan por condensación de acuerdo a

$$\begin{aligned} t_{s2} &= t_{s1} \beta^{1/6} \\ (t_s \mapsto t_s \beta^{1/6}) \end{aligned} \quad (3.16a)$$

y

$$\begin{aligned} \rho_{i2} &= \rho_{i1} \beta^{1/6} \\ (\rho_i \mapsto \rho_i \beta^{1/6}) \end{aligned} \quad (3.16b)$$

La expresión para el tiempo se obtiene de la ecuación (3.11): si elevamos ambos términos de la ecuación a la $1/6$ y despejamos t_2^μ , obtenemos

$$t_2^\mu = t_1^\mu \beta^{1/6}, \quad (3.17)$$

lo cual en un algoritmo propio para un método computacional es igual a

$$t^\mu \mapsto t^\mu \beta^{1/6}, \quad (3.18)$$

donde t^μ es igual a t_* .

En el caso de los radios, la inicialización consiste en asignar valores a los radios de las N gotas, de acuerdo a una distribución gaussiana centrada en el radio calculado con la ecuación (3.1). La ecuación (3.16b) la podemos obtener a partir de la ecuación (3.4b): ya que el término encerrado entre corchetes de dicha ecuación corresponde a un intervalo de tiempo mediante el cual las gotas crecen por condensación, podemos decir que

$$\rho_{i_2} = \rho_{i_1} \tau, \quad (3.19)$$

donde $\tau = \beta^{1/6}$, y así

$$\rho_{i_2} = \rho_{i_1} \beta^{1/6}, \quad (3.20)$$

que en un algoritmo propio de un método computacional es igual a

$$\rho_i \mapsto \rho_i \beta^{1/6}. \quad (3.21)$$

el caso de sustratos líquidos ...

En la simulación de Fritter, se han señalado dos distintos tiempos: un tiempo t_* , contra el cual se harán las comparaciones de los resultados y un tiempo β que no es más que el intervalo de tiempo en el cual las gotas crecerán por el mecanismo de condensación, sin embargo, existe un intervalo de tiempo distinto a los anteriores dentro de la dinámica. Las gotas dentro del sistema simulado aparte de condensar y coalescer, se moverán por las razones explicadas en los capítulos anteriores. Dicho movimiento, mediado por un potencial de interacción, permitirá junto con el algoritmo de Verlet la predicción

de la posición de las gotas con respecto al tiempo. Es decir, entonces, que la dinámica misma necesita un intervalo de tiempo dentro del cual las gotas se moverán. Este intervalo irá dentro de las ecuaciones de movimiento y será completamente independiente de los dos anteriores. He decidido llamarlo intervalo de tiempo de la dinámica, t_d , y este se elige de manera un tanto arbitraria como se menciona en el capítulo 2. En realidad dicha elección de t_d más que ser arbitraria es con base en la experiencia y en los fines de la simulación en particular; para este trabajo se encontró un valor de 5.0×10^{-5} como el valor más apropiado.

Parte de la motivación de este trabajo surge de la propuesta de representar las interacciones observadas en el experimento a través de un potencial de interacción. Experimentalmente se deduce una atracción a largo alcance y una repulsión a corto alcance; dentro de la simulación esto podría quedar representado por un potencial que contenga una parte atractiva y una repulsiva como por ejemplo, el potencial de *Morse*. La elección de dicho potencial se hizo probando distintos potenciales como el de *KAC*, *Lennard-Jones*, etc., encontrando los mejores resultados con el potencial de *Morse*. Este potencial fue propuesto por primera vez en 1929^{38,39}, y es ampliamente usado en el área de cálculos vibracionales de moléculas diatómicas, donde esta función empírica da buenas aproximaciones de curvas de energía potencial. La forma original de dicho potencial es

$$V(r_{ij}) = \delta[1 - e^{-a(\bar{r}_i - \bar{r}_j)}]^2$$

6

$$V(r_{ij}) = \delta[e^{r_{ij}} - e^{-2r_{ij}}], \quad (3.22)$$

donde \bar{r}_i y \bar{r}_j son las posiciones de las partículas i y j , a es una constante, r_{ij} la distancia entre ambas partículas y δ es la profundidad del pozo. El potencial de *Morse* es un potencial del tipo de pares efectivo, el cual depende únicamente de la distancia entre dos partículas, átomos, etc. y que contiene como promedio las aportaciones de los términos superiores, tal y como se explicó en el capítulo

2. En este trabajo el potencial utilizado es una modificación del potencial de Morse $V_m(r_{ij})$ y es también un potencial del tipo de pares efectivo,

$$V_m(r_{ij}) = \delta[2\epsilon_2 e^{g_2 r_{ij}} - \epsilon_1 e^{2g_1 r_{ij}}] \quad (3.23)$$

donde g_1 , g_2 , ϵ_1 y ϵ_2 son constantes que permiten modificar los valores del potencial: el mínimo de la función, las partes atractiva y repulsiva, etc., según convenga, y δ , es la profundidad del pozo. En el caso particular de este trabajo, se requiere de una parte repulsiva suave para evitar que la fuerza entre las gotas a distancias muy pequeñas sea infinita. Como se vió en capítulos anteriores, la derivada con signo negativo del potencial corresponde a la fuerza que un par de partículas experimenta, así al derivar la ecuación (3.23) con respecto a r_{ij} y realizando el cambio de signo respectivo, obtenemos la fuerza que las gotas de nuestro sistema sienten bajo la acción de dicho potencial,

$$F_i = -\frac{dV}{dr_{ij}} = -2\delta[\epsilon_2 g_2 e^{g_2 r_{ij}} - \epsilon_1 g_1 e^{2g_1 r_{ij}}], \quad (3.24)$$

donde r_{ij} , al ser la distancia entre ambas partículas, es igual a D , es decir que r_{ij} se puede calcular con la ecuación (3.12). La siguiente figura (FIG. 3.3) muestra la forma del potencial utilizado para valores de $g_1 = 17.0$, $g_2 = -3.0$, $\epsilon_1 = -1.01$, $\epsilon_2 = -1.9$ y $\delta = 0.0007$, los cuales fueron elegidos con base en prueba y error.

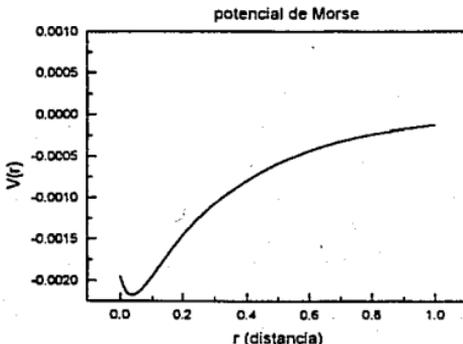


FIG. 3.3 Potencial de Morse modificado

Hasta el momento, la ecuación (3.24) es la fuerza que dos partículas sienten en función de la distancia que las separa, sin embargo en la simulación se trata de un conjunto de más de dos gotas, por lo que la fuerza que una gota siente con respecto al resto, y que finalmente dará la aceleración con la cual la gota se desplazará, debe ser la suma de todas las fuerzas que la gota i siente con respecto al resto de las gotas del sistema, esto es,

$$f_i = - \sum_{j \neq i}^N 2\delta [c_2 g_2 e^{g_2 r_{ij}} - c_1 g_1 e^{g_1 r_{ij}}] \quad (3.25)$$

donde f_i es la fuerza ejercida sobre la gota i resultante de la interacción de ésta con el resto de las gotas y r_{ij} es la distancia entre la partícula i y la partícula que en ese momento se está analizando, es decir, la partícula j . Dicha fuerza nos da el valor de la aceleración de la gota i y consecuentemente podemos obtener las demás cantidades dinámicas, tales como la posición y la velocidad.

Las ecuaciones (3.15) y (3.16) del capítulo 3 corresponden al algoritmo usado en este trabajo para la predicción de las cantidades dinámicas del sistema. Con la ecuación (3.15) se puede realizar el cálculo de la posición de una gota dada a un tiempo posterior y la ecuación (3.17) permite el cálculo de la velocidad de la misma gota al mismo tiempo posterior. Ambas ecuaciones necesitan el término de la aceleración calculada con la expresión de la fuerza (3.25). Así, el cálculo de estas cantidades dinámicas para la gota i con el intervalo de tiempo apropiado t_d y en un algoritmo propio para un método computacional, sería:

$$r'_i = r_i + v_i t_d + \frac{1}{2} a_i (t_d)^2, \\ v'_i = v_i + \frac{1}{2} [a'_i + a_i] t_d, \quad (3.26)$$

donde r_i, v_i, a_i , se refieren a la posición, velocidad y aceleración de la gota i , respectivamente, al tiempo inmediato, y r'_i es la posición predicha por el algoritmo. En el caso de v'_i y a'_i , son la velocidad y aceleración de la gota una vez que se han corregido dichos términos por la interacción de la gota i con el resto de las gotas (ver capítulo 2, ecuaciones (2.10), (2.11), (2.12)). Así,

vemos que el cálculo de la posición predicha para las N gotas, se debe hacer considerando la velocidad y aceleración corregidas.

el esquema de trabajo ...

El planteamiento general de este trabajo se puede resumir de la siguiente manera:

a) **ETAPA INICIAL:** Esta etapa consta de una configuración inicial de 10,000 gotas colocadas al azar. Las velocidades iniciales de éstas también son generadas al azar y los radios son calculados con base en una distribución gaussiana centrada en un radio promedio (ecuación (3.1)). Se utilizó una configuración de máximo empaquetamiento por lo que todos los traslapes se rechazan. Las aceleraciones iniciales se obtienen de las interacciones entre las gotas una vez que estas han sido colocadas en el sistema.

b) **ETAPA 2:** En esta etapa se integran las ecuaciones de movimiento y se predicen las nuevas posiciones de las gotas, considerando para el cálculo de dichas cantidades dinámicas, las interacciones entre las gotas mediadas por el potencial de interacción. Por lo tanto, en esta etapa se obtienen nuevas posiciones, aceleraciones y velocidades para las N gotas, pero tanto el número de éstas como sus radios no varían, ya que el moverlas no implica ningún proceso para disminuir el número de gotas o aumentar el valor del radio de las mismas.

c) **ETAPA 3:** En la etapa 3 se buscan posibles coalescencias debido al movimiento de las gotas. Las coalescencias se consideran como traslapes entre dos discos y se buscan con base en la lista de vecinos antes mencionada. En caso de existir coalescencias se obtienen nuevos valores para el radio y posiciones de aquellas gotas involucradas en la(s) coalescencia(s), pero las cantidades dinámicas de las mismas no varían. Al final de esta etapa se actualiza la lista de vecinos y se mueve el orden de la misma al azar, por lo que el número de gotas puede disminuir. Lo anterior significa que se puede obtener un nuevo arreglo en la tabla de vecinos y además nuevas posiciones y nuevos radios para algunas gotas.

d) **ETAPA 4:** En la etapa 4, las gotas crecen por el mecanismo de condensación. En este intervalo se deja que las gotas y el tiempo aumenten según la ley de potencias explicada anteriormente, por lo que se obtienen valores nuevos para los radios de todas las gotas. Debido a que este aumento en el radio puede ocasionar traslapes entre las gotas, es necesario realizar nuevamente una búsqueda de posibles coalescencias. En el caso de existir coalescencias, el número de gotas y las posiciones de las gotas involucradas en la(s) coalescencia(s) varían.

e) **ETAPA 5:** Mas que una etapa, se trata de un punto de regreso para cerrar el ciclo y repetir las etapas anteriores. Una vez que las gotas han terminado de condensar y coalescer, se calculan y escriben las propiedades del sistema tales como, polidispersidad, recubrimiento superficial, radio promedio, etc., así como el tiempo de simulación (t_s). Se regresa a la etapa 2 (donde se integran las ecuaciones de movimiento) y se continua hasta que el número de gotas sea menor a 100.

Posteriormente se continua con el análisis de los datos que consiste en:

- a) Análisis de las pendientes de las gráficas de *radio promedio en función del tiempo* en escala logarítmica;
- b) Análisis de las gráficas de *polidispersidad en función del tiempo*;
- c) Análisis de las gráficas de *recubrimiento superficial en función del tiempo* en escala logarítmica;
- d) Análisis de los patrones configuracionales de las gotas a través de la *ley de Aboav, ley de Lewis, entropía conformacional* y *número de coordinación*; y
- e) Análisis de los histogramas de *número de gotas en función del número de vecinos*.

d) **ETAPA 4:** En la etapa 4, las gotas crecen por el mecanismo de condensación. En este intervalo se deja que las gotas y el tiempo aumenten según la ley de potencias explicada anteriormente, por lo que se obtienen valores nuevos para los radios de todas las gotas. Debido a que este aumento en el radio puede ocasionar traslapes entre las gotas, es necesario realizar nuevamente una búsqueda de posibles coalescencias. En el caso de existir coalescencias, el número de gotas y las posiciones de las gotas involucradas en la(s) coalescencia(s) varían.

e) **ETAPA 5:** Mas que una etapa, se trata de un punto de regreso para cerrar el ciclo y repetir las etapas anteriores. Una vez que las gotas han terminado de condensar y coalescer, se calculan y escriben las propiedades del sistema tales como, polidispersidad, recubrimiento superficial, radio promedio, etc., así como el tiempo de simulación (t_s). Se regresa a la etapa 2 (donde se integran las ecuaciones de movimiento) y se continua hasta que el número de gotas sea menor a 100.

Posteriormente se continua con el análisis de los datos que consiste en:

- a) Análisis de las pendientes de las gráficas de *radio promedio en función del tiempo* en escala logarítmica;
- b) Análisis de las gráficas de *polidispersidad en función del tiempo*;
- c) Análisis de las gráficas de *recubrimiento superficial en función del tiempo* en escala logarítmica;
- d) Análisis de los patrones configuracionales de las gotas a través de *la ley de Aboav, ley de Lewis, entropía conformacional y número de coordinación*; y
- e) Análisis de los histogramas de *número de gotas en función del número de vecinos*.

**NO
EXISTE
PAGINA**

resultados, conclusiones y quimeras ...

El objetivo de este trabajo es encontrar la influencia que el potencial de interacción propuesto tiene sobre el experimento numérico y con este tratar de reproducir el fenómeno. El sistema se simuló con 10,000 gotas iniciales (N) para todos los casos y los centros de estas gotas se colocaron al azar sobre la superficie simulada de dimensiones 1×1 unidades arbitrarias[†]. Los parámetros del potencial fueron elegidos de tal manera que se obtuvo una parte suave repulsiva a corto alcance y una parte atractiva a largo alcance, tal y como se mencionó en el capítulo anterior (gráfica 3.3). Para poder hacer la comparación entre los resultados de los diferentes experimentos numéricos, dichos parámetros del potencial siempre fueron los mismos: $\epsilon_1 = -1.01$; $\epsilon_2 = -1.9$; $g_1 = 17.0$; $g_2 = -3.0$; y $\delta = 0.0007$. En cuanto a los tiempos de condensación (βc) y de dinámica (β), el primero fue siempre el mismo para todos los experimentos mientras que el segundo sí varió como a continuación se señala. El tiempo de condensación se eligió con base en prueba y error, partiendo de los datos proporcionados por los trabajos de Fritter *et al*^{14,34} y encontrando un valor de 1.1 como el más apropiado. El porcentaje de polidispersidad, que se refiere a la diferencia entre los valores de los radios iniciales de las gotas, fue en todos los experimentos igual a cero, lo que significa que el valor de los radios iniciales de todas las gotas era el mismo. Lo anterior se hace con el fin de empezar con un sistema en el cual las gotas se encuentran bajo las mismas condiciones iniciales. Por último, el valor del recubrimiento superficial inicial (p_0) varió dependiendo del experimento como a continuación se señala.

Los experimentos realizados se dividieron de la siguiente manera: una pareja con valores de *recubrimiento superficial inicial* del 0.2% y otra pareja

[†] Esto significa que los valores para las coordenadas X y Y de cada gota, no pueden ser mayores que la unidad.

con valores del 40%. Cada pareja, a su vez, esta formada por un experimento a 0.00005 unidades y un experimento a 0.0 unidades de *tiempo de dinámica*. La diferencia de los valores del recubrimiento superficial inicial nos permitirá señalar la dependencia del fenómeno con respecto al valor inicial de los radios de las gotas. Por su parte, un tiempo de dinámica igual a cero nos permite obtener una simulación sin dinámica (equivalente al experimento sobre superficies sólidas), mientras que el caso de un tiempo distinto de cero nos permite obtener una simulación con dinámica (equivalente al experimento sobre superficies líquidas)[†]. De esta manera podemos comparar ambos resultados entre sí y tratar de reproducir las diferencias entre ambos casos señaladas en la literatura. En resumen, los experimentos quedaron divididos como se muestra a continuación:

simulación 1 (s1): $p_a = 0.2\%$ y $\beta = 0.0$

simulación 2 (s2): $p_a = 0.2\%$ y $\beta = 0.00005$

simulación 3 (s3): $p_a = 40.0\%$ y $\beta = 0.0$

simulación 4 (s4): $p_a = 40.0\%$ y $\beta = 0.00005$

El primer análisis de resultados se efectuó entre las parejas (s1, s2) y (s3, s4), es decir, entre experimentos a valores iguales de recubrimiento superficial inicial. De las gráficas de recubrimiento superficial en función del tiempo y de radio promedio en función del tiempo para cada experimento (gráficas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4) podemos ver que existen diferencias en las escalas de tiempo. Esto es lógico, ya que al empezar con radios iniciales mayores el fenómeno se reduce en tiempo; el número final de gotas, y por lo tanto el final de la simulación, se alcanza más rápido en cuanto las gotas tienen un radio inicial mayor. El intervalo de tiempo en el cual ocurre la simulación completa para los casos s1 y s2 es mayor que para los casos s3 y s4: aproximadamente 2.7 unidades para los primeros y 13.0 unidades para los segundos. Sin embargo, en los cuatro casos se

[†] Debido a que en el caso de la simulación para sustratos sólidos no se presenta dinámica, la manera de obtener un equivalente de esta simulación es haciendo que las aportaciones dadas por la dinámica se anulen, lo cual se puede conseguir al igualar el tiempo de dinámica a cero.

obtienen dos regímenes de crecimiento indicados por las características de las gráficas anteriores. Dichas características indican la existencia de un régimen en el cual el mecanismo de condensación es más importante que el mecanismo de coalescencia y otro régimen donde ocurre lo contrario, tal y como se observa experimentalmente. Obviamente los valores del tiempo de transición entre uno y otro régimen, t_c , varían por las diferencias en las escalas de tiempo explicadas anteriormente. Pero, podemos ver que la diferencia entre cada caso es aproximadamente 10 unidades, al igual que la diferencia entre los intervalos de tiempo para la simulación completa (2.7 y 13.0 unidades). Para valores altos de recubrimiento superficial inicial, por arriba del 35%, el cambio de pendiente entre uno y otro régimen es más fácil de distinguir, mientras que en el caso de valores por debajo del 35% este cambio es muy sutil y menos claro.

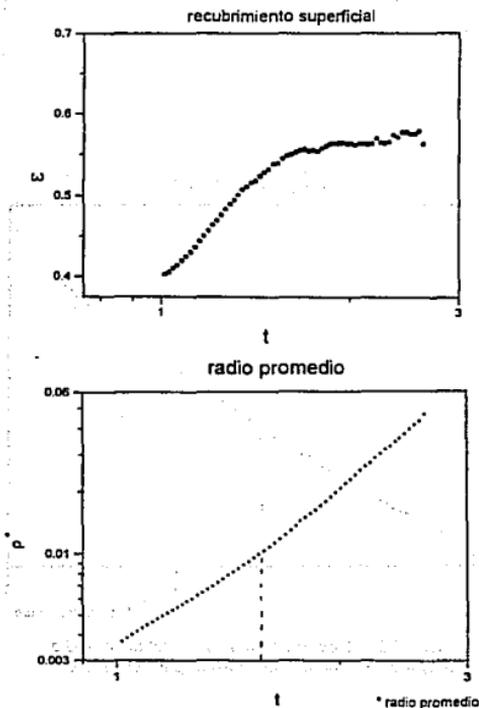


FIG. 4.1 Recubrimiento superficial y radio promedio en función del tiempo para el caso s1.

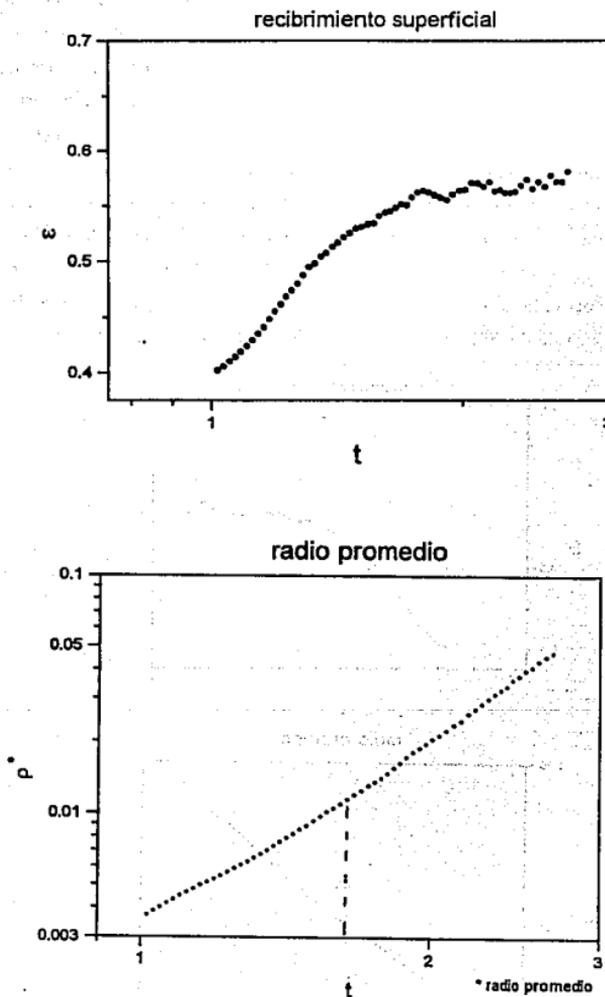


FIG. 4.2 Recubrimiento superficial y radio promedio en función del tiempo para el caso s2.

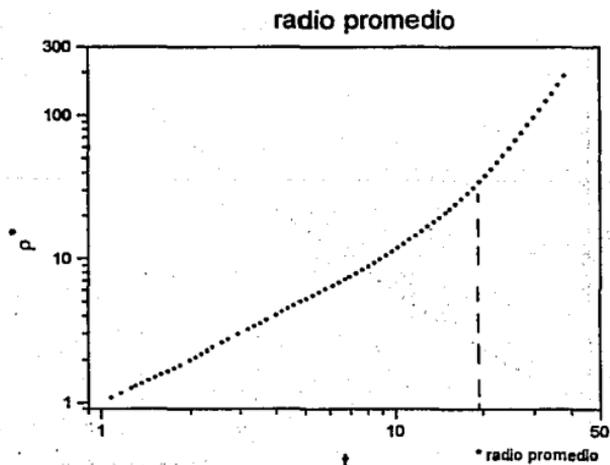
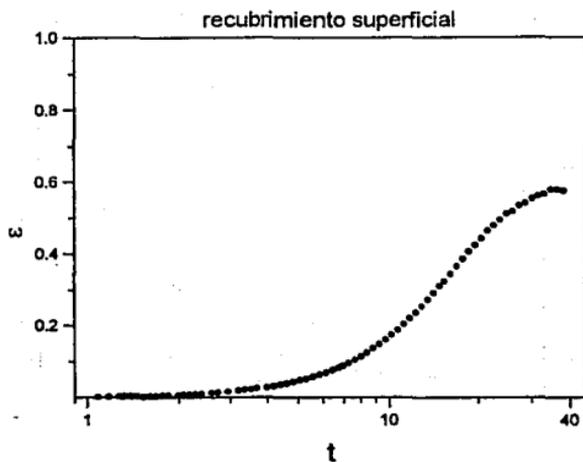


FIG. 4.3 Recubrimiento superficial y radio promedio en función del tiempo para el caso s3.

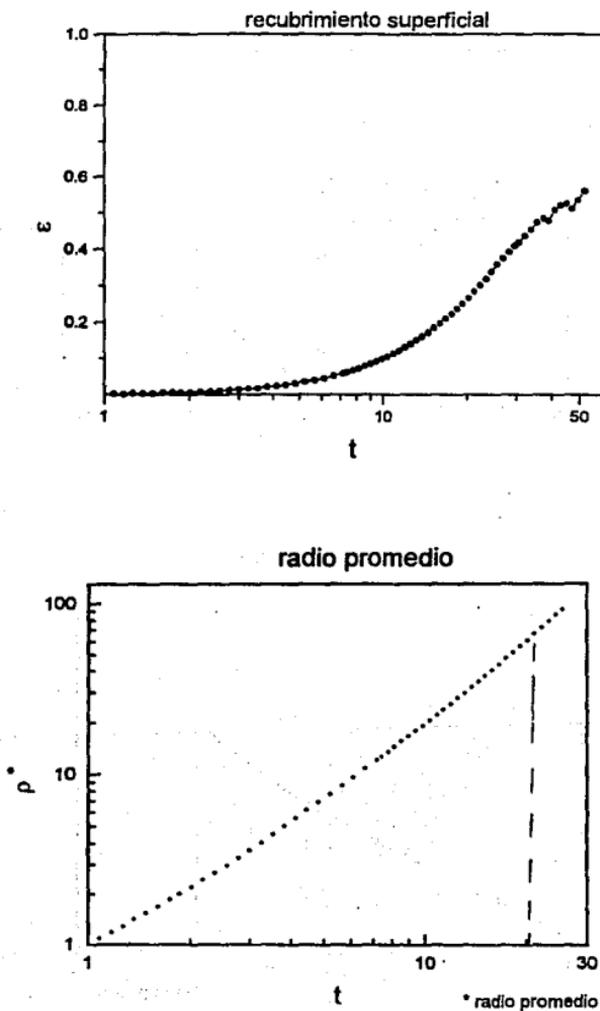


FIG. 4.4 Recubrimiento superficial y radio promedio en función del tiempo para el caso s4.

Sin embargo, en los cuatro casos la relación entre exponentes (pendientes de las gráficas referidas) de los dos distintos regímenes de crecimiento es de aproximadamente 3. Esto muestra que el radio promedio de las gotas no se ve influenciado por las variaciones de dicho recubrimiento y muy probablemente, la diferencia observada entre los casos señalados anteriormente, se deba a que en los segundos el intervalo de tiempo en que ocurre la simulación es mas grande y esto permite obtener segmentos de línea mas grandes que permiten distinguir de manera más clara uno y otro régimen, mientras que para los primeros, este intervalo de tiempo es menor y se obtienen segmentos de línea mas pequeños que dificultan la distinción entre uno y otro régimen. Con los resultados hasta aquí obtenidos podemos confirmar que la dependencia de las propiedades macroscópicas del fenómeno con respecto al valor inicial de los radios de las gotas es prácticamente nula.

El siguiente análisis consiste en la comparación entre los resultados de los experimentos de cada pareja entre sí, esto es, entre experimentos a diferentes valores de tiempo de dinámica pero con iguales valores de recubrimiento superficial inicial, es decir entre s_1 y s_2 y entre s_3 y s_4 . Refiriéndonos a las gráficas correspondientes para s_1 y s_2 (gráficas 4.1 y 4.2), vemos que el valor de t_c es ligeramente mayor para el caso de s_2 . Esto señala un régimen de condensación extendido, similar al que se observa en los experimentos con sustratos líquidos. Repetidamente se ha venido señalando que el mecanismo de coalescencia en el caso de sustratos líquidos no es inmediato, ya que existe una delgada película de aceite entre las gotas que las hace actuar como esferas rígidas y que produce un máximo empaquetamiento del sistema. Lo anterior provoca que el régimen donde el mecanismo de coalescencia se vuelve mas importante se vea "retardado", que es lo que precisamente se observa en las gráficas referidas y en las gráficas 4.3 y 4.4. En el caso de s_1 y s_2 , se obtienen valores de 1.66 y 1.77 unidades de tiempo respectivamente, mientras que en los casos s_3 y s_4 , esta diferencia es mas clara obteniéndose valores de 22.50 y 35.10 unidades de tiempo respectivamente. Es decir, que el potencial de interacción propuesto reproduce satisfactoriamente el fenómeno de máximo empaquetamiento, en congruencia con los resultados experimentales.

A continuación, se realiza el estudio y la comparación de los resultados de las distintas metodologías de análisis configuracional aplicadas, las cuales son: ley de Lewis, ley de Aboav, entropía conformacional, número de coordinación y función de correlación orientacional (g_6). Este análisis pretende verificar la existencia de algún tipo de orden en las configuraciones obtenidas a lo largo de los diferentes experimentos. La metodología de número de coordinación y entropía conformacional son ambas funciones del tiempo (gráficas 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9), por lo que de éstas se puede deducir el tiempo aproximado al cual, en dado caso, se obtienen configuraciones ordenadas y así, decidir sobre qué configuraciones realizar el resto de las metodologías arriba señaladas. Para el caso de número de coordinación el tiempo que nos interesa es aquél en el cual ocurre el máximo de la fracción P_6 , (t_p), mientras que para el caso de la entropía conformacional el tiempo de interés es aquél para el cual ocurre el mínimo de dicha función (t_e). Estos valores de tiempo deben de coincidir entre ellos por razones explicadas en capítulos anteriores, y además, deben de ser mayores o coincidir con el valor del tiempo de transición de un régimen a otro (t_c). Una vez que se deduce el valor del tiempo al cual se supone ordenamiento en el sistema, se aplican las metodologías restantes a configuraciones cercanas a dicho tiempo que identificamos como las configuraciones ordenadas (co), y a configuraciones por debajo de este valor de tiempo, que suponemos sin ordenamiento alguno, y que identificamos como configuraciones desordenadas (cd). Para facilitar la comparación, ya que, por ejemplo, la ley de Lewis es meramente cualitativa, se construyó una configuración hexática que sabemos tiene un alto grado de orden orientacional. A dicha configuración se le aplicaron las metodologías de ley de Lewis y función de correlación orientacional g_6 con el propósito de poder comparar y verificar la fiabilidad de los resultados obtenidos de las configuraciones obtenidas en la simulación. Los resultados de la aplicación de la ley de Lewis y de la función g_6 a dicha configuración hexática (hex) se muestran en la gráfica 4.5.

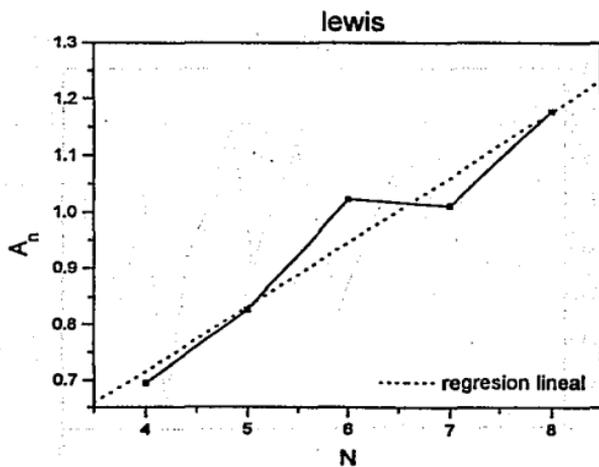
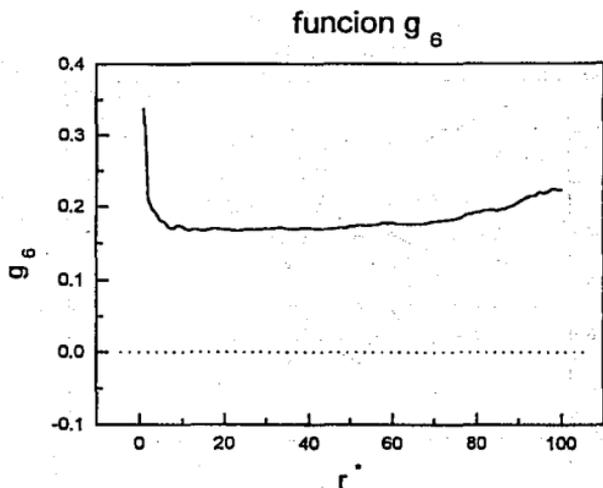


FIG. 4.5 Resultados de la función de correlación orientacional g_6 y de la ley de Lewis para una estructura hexática.

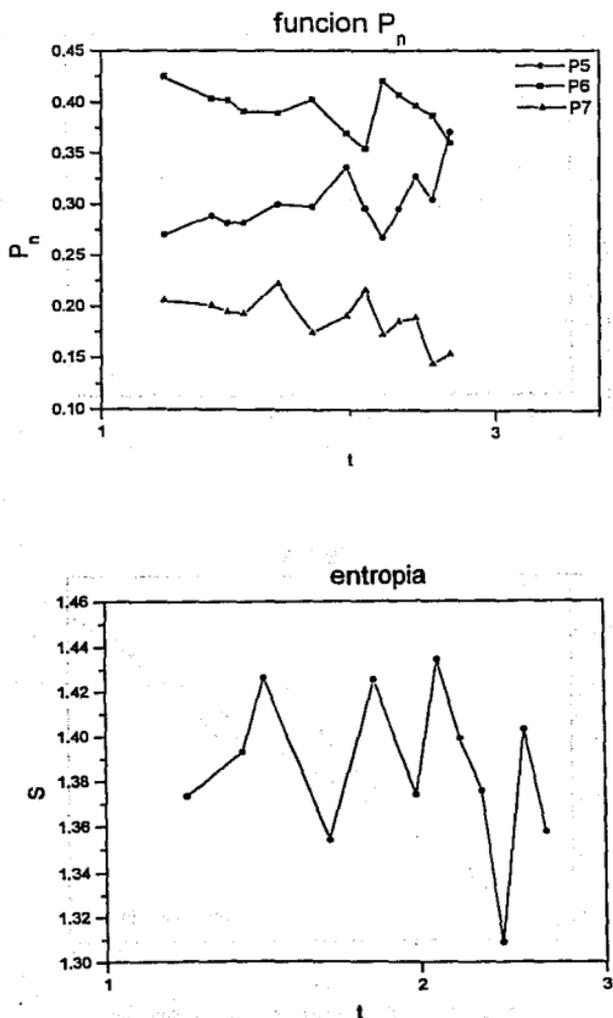


FIG. 4.6 Número de coordinación y entropía conformacional, caso s1.

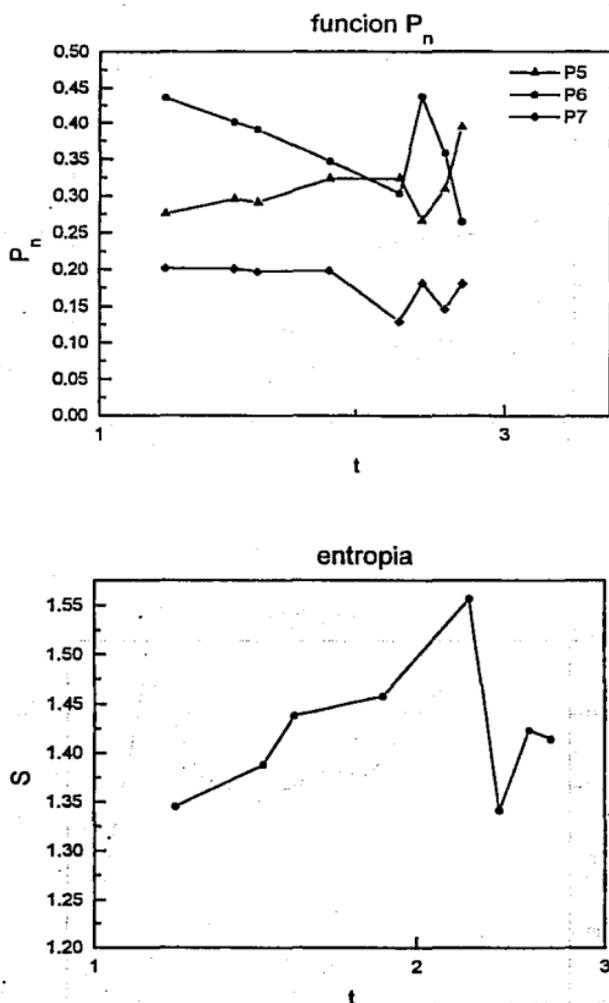


FIG. 4.7 Número de coordinación y entropía conformacional, caso s2.

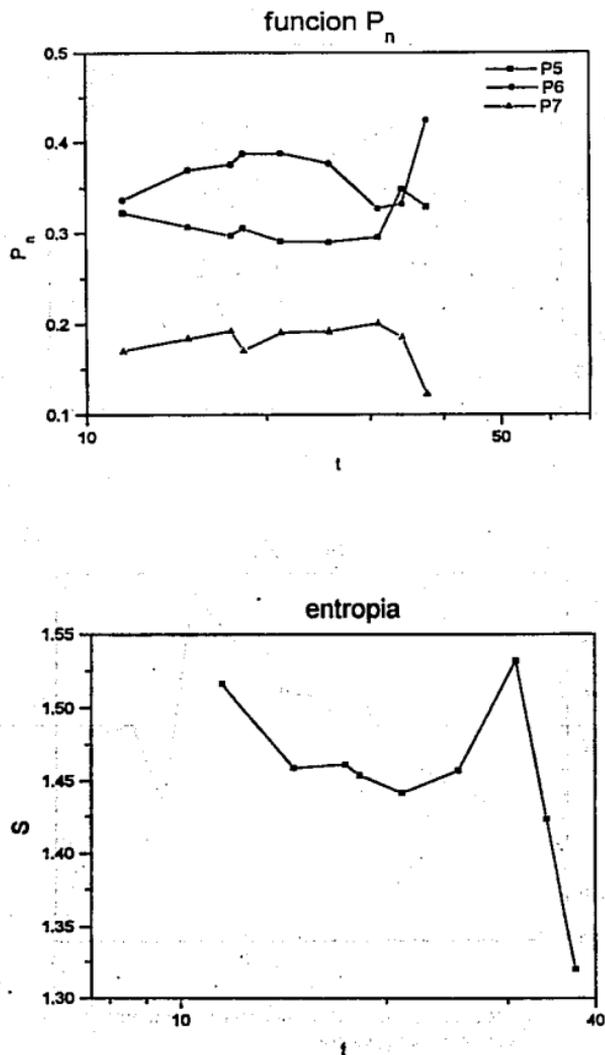


FIG. 4.8 Número de coordinación y entropía conformacional, caso s3.

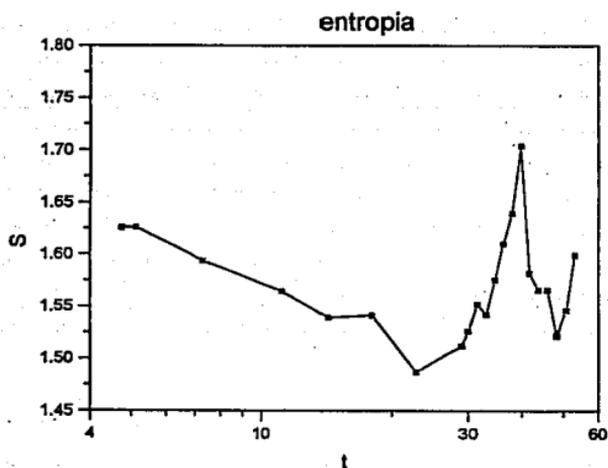
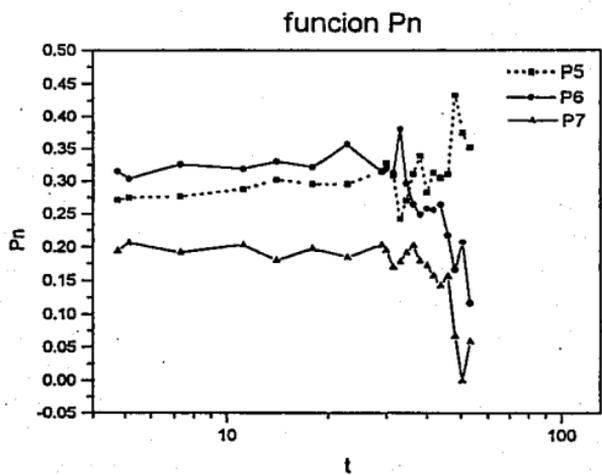


FIG. 4.9 Número de coordinación y entropía conformacional, caso s4.

Los tiempos obtenidos para el caso de s_1 son 2.18 unidades para t_p y 2.39 unidades para t_e . Cabe aclarar que tanto la tendencia de P_n como la de la entropía conformacional no son las esperadas (ver capítulo 1, FIG. 1.11), por lo que se podría concluir desde este punto que el sistema nunca presentó ordenamiento a lo largo de la simulación. Sin embargo, se continuó el análisis con las demás metodologías para corroborar lo anterior y ver si todas las metodologías aplicadas son congruentes entre sí. El resultado de la aplicación de las metodologías restantes se muestran en las gráficas 4.10, 4.11 y 4.12. Las configuraciones elegidas para el análisis fueron al tiempo 2.51 (**co**) y al tiempo 1.35 (**ed**). En cuanto a la ley de Aboav, gráfica 4.10, podemos ver que el valor para el coeficiente α es mayor que la unidad para la configuración **co** pero aún cercano a ésta (1.1), mientras que para la configuración **ed** dicho coeficiente es menor que la unidad. Los resultados de la ley de Lewis se muestran en la gráfica 4.11, de donde podemos ver que ambos casos muestran una correlación lineal bastante alta. Finalmente el resultado de la aplicación de la función de correlación g_0 para la configuración **co** corresponde a la gráfica 4.12, la cual muestra que el sistema no presenta orden orientacional en dicha configuración. A pesar de que el resultado de la ley de Aboav parecía proponer que existía cierto grado de orden en la configuración **co**, las demás técnicas muestran más claramente lo contrario. En las referencias de esta tesis no se encuentra ningún dato acerca de qué tan alto debe ser el valor del coeficiente α para considerar al sistema como ordenado, sin embargo, es claro que esta es una prueba cualitativa y que muy probablemente no exista una relación cuantitativa entre el grado de ordenamiento del sistema y el valor de α . Por lo tanto, refiriéndonos a los resultados experimentales obtenidos por Knobler *et al*¹³, donde se obtienen valores mayores que 2 para el coeficiente α , podemos decir que dicha configuración se encuentra desordenada en congruencia con el resto de los resultados.

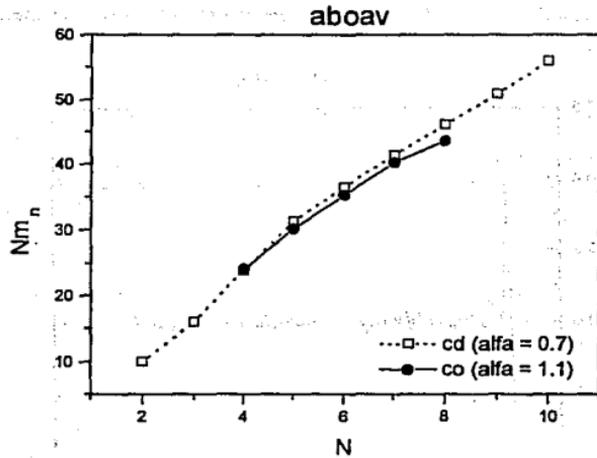


FIG. 4.10 Ley de Aboav caso s1.

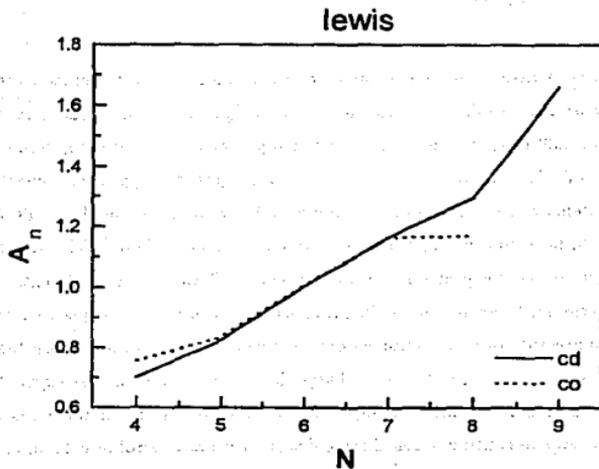


FIG. 4.11 Ley de Lewis caso s1.

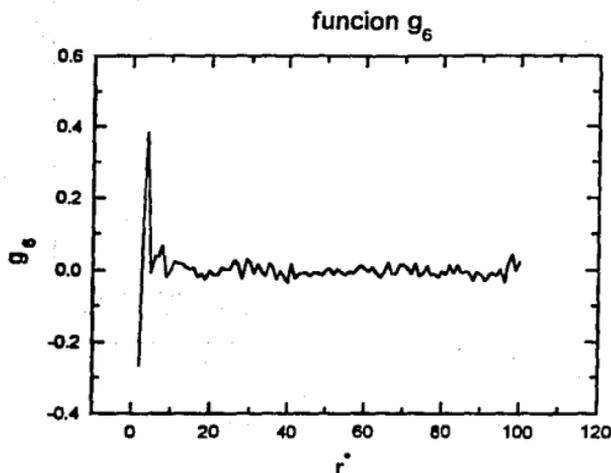


FIG. 4.12 Función de correlación orientacional g_6 caso s1.

Para el caso de s2 encontramos que los tiempos t_p y t_r coincidieron a un valor de 2.39 unidades de tiempo. Las configuraciones analizadas fueron al tiempo 2.39 (co) y 1.19 unidades de tiempo (cd). Nuevamente, desde los resultados de P_n y de la entropía conformacional, gráfica 4.7, podemos concluir que el sistema se encuentra desordenado a cualquier tiempo. En el caso de P_n , con $n = 6$, la forma de la gráfica no muestra tendencia alguna del sistema a que las gotas tengan preferentemente 6 vecinos. Para el caso de la entropía conformacional, la gráfica no es la característica de un sistema que en cierto momento presente ordenamiento, en donde el valor de S es mínimo y constante para tiempos mayores que t_r . Sin embargo, la coincidencia de que se encuentra un máximo para P_6 al mismo tiempo que un mínimo para la entropía conformacional, sugiere continuar con el resto del análisis para corroborar lo anterior o bien, señalar que el sistema sí se encuentra ordenado. La gráfica 4.13 muestra los resultados de la ley de Aboav, en donde vemos que el valor del coeficiente α para la configuración co es de 0.43 y 0.44 para la configuración cd. Estos

resultados claramente muestran que el sistema aún en el tiempo correspondiente a la configuración co se encuentra desordenado. En cuanto a la ley de Lewis, gráfica 4.14, vemos que ambos casos dan resultados con una correlación lineal bastante alta corroborando los resultados anteriores. Por último, el resultado de la aplicación de la función de correlación g_5 a la configuración co se muestra en la gráfica 4.15, en donde vemos que el sistema a ese tiempo no presenta orden orientacional. Así, vemos que todas las metodologías aplicadas son congruentes con el hecho de que el sistema se encuentra desordenado, o bien, que no se obtienen configuraciones ordenadas orientacionalmente.

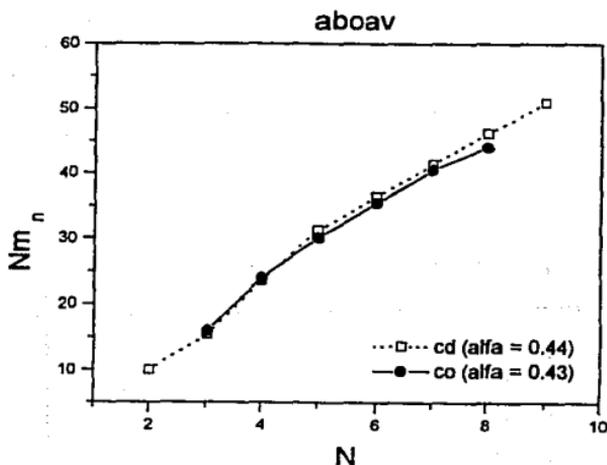


FIG. 4.13 Ley de Aboav caso s2.

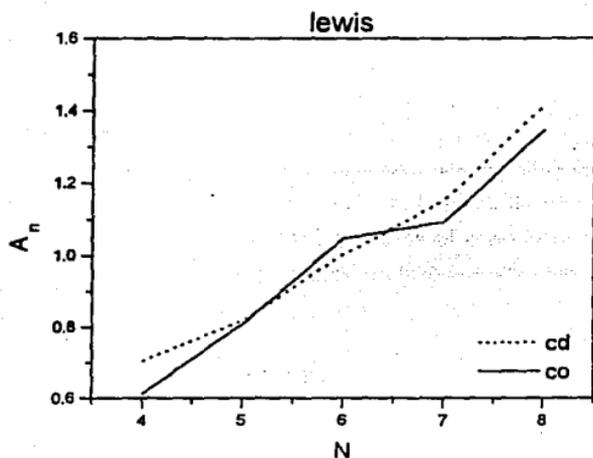
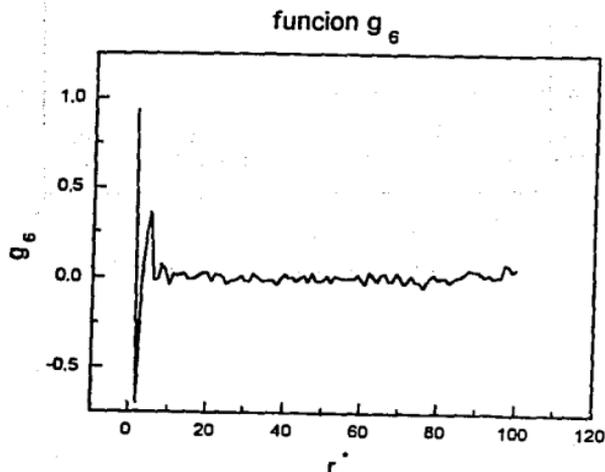


FIG. 4.14 Ley de Lewis caso s2.

FIG. 4.15 Función de correlación orientacional g_6 caso s2.

Para **s3**, las gráficas de P_n como función del tiempo y entropía conformacional como función del tiempo (gráfica 4.8), nos muestran que el sistema parece alcanzar un supuesto ordenamiento al final de la simulación (al tiempo 37.40), aunque la forma de ambas gráficas no es precisamente la esperada. Esto nos hace suponer que si el sistema se encontrara ordenado sería después de dicho tiempo. Este hecho aunado a que t_p y t_c coincidieran, determinó que se continuara con el análisis para corroborar lo anterior, analizando las configuraciones al tiempo 37.40 (**co**) y al tiempo 26.91 (**cd**). Los resultados de la ley de Aboav se muestran en la gráfica 4.16. De dicha gráfica podemos ver que el valor del coeficiente α para la configuración **co** es de 0.91 y 0.23 para la configuración **cd**. Los resultados anteriores nos muestran que el sistema se encuentra desordenado aún en el tiempo de la configuración **co** donde supuestamente el sistema debería presentar orden orientacional. Los resultados de la ley de Lewis se muestran en la gráfica 4.17, donde vemos que para ambos casos se obtienen resultados con una alta correlación lineal señalando que el sistema se encuentra desordenado al menos para esos valores de tiempo. Finalmente, los resultados de la función de correlación g_6 para la configuración **co** se muestran en la gráfica 4.18, donde se observa claramente que el sistema no presenta orden orientacional. Una vez más, todas las metodologías aplicadas convienen en el hecho de que no hay configuración ordenada para el caso de **s3**.

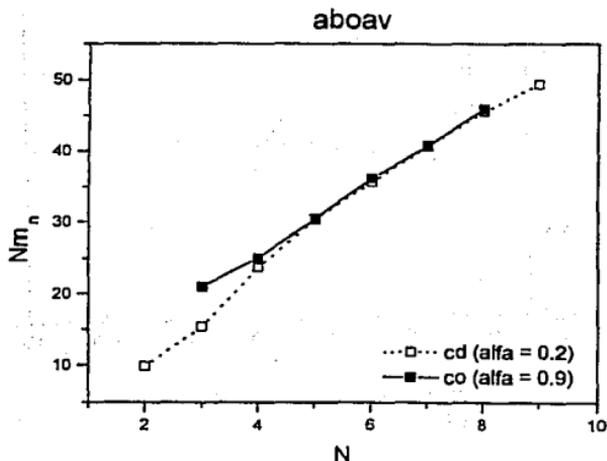


FIG. 4.16 Ley de Aboav caso **s3**.

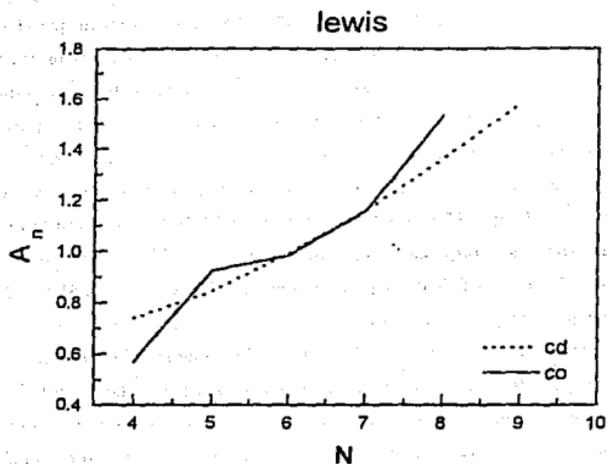
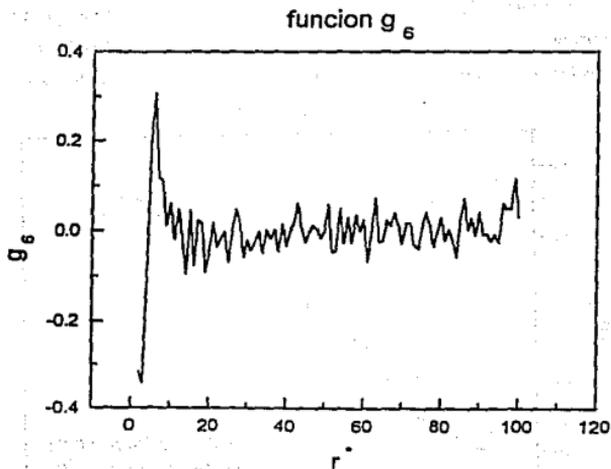


FIG. 4.17 Ley de Lewis caso s3.

FIG. 4.18 Función de correlación orientacional g_6 caso s3.

Por último, resta analizar el caso s4. Los tiempos encontrados para este caso son 32.49 y 22.86 unidades de tiempo, para t_p y t_e respectivamente, por lo que las configuraciones analizadas fueron al tiempo 29.00 (co) y al tiempo 7.28 (cd). Cabe señalar que la forma de las gráficas de P_n como función del tiempo y de la entropía conformacional como función del tiempo no es la esperada, sin embargo se continuó con el análisis para corroborar resultados. La gráfica 4.19 muestra los resultados de la ley de Aboav, en la cual obtenemos valores para el coeficiente α de 0.80 y 0.45 para los casos de las configuraciones co y cd respectivamente. Ambos resultados al ser menores que la unidad nos indican que el sistema a dichos tiempos se encuentra desordenado. La ley de Lewis se muestra en la gráfica 4.20, de la cual obtenemos resultados para ambos casos con una correlación lineal bastante alta en congruencia con los resultados de la ley de Aboav. Los resultados de la función de correlación g_6 se muestran en la gráfica 4.21. En esta gráfica se obtiene un resultado característico de un sistema desordenado para el caso de la configuración co, lo cual es congruente con el resto de los resultados. Al igual que en los casos anteriores, todos los resultados del análisis de las configuraciones obtenida bajo las condiciones de s4 son congruentes entre sí e indican que el sistema se encuentra desordenado orientacionalmente.

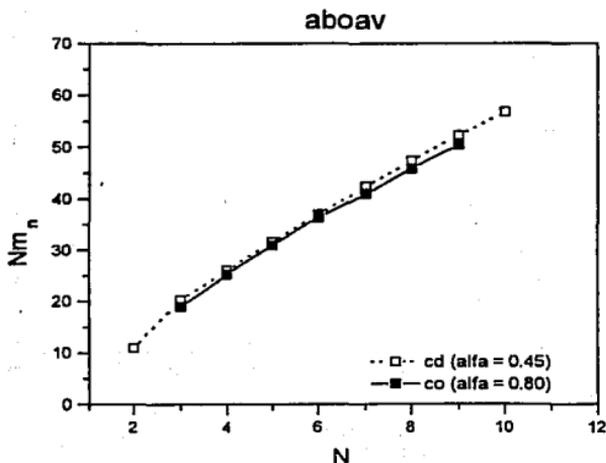


FIG. 4.19 Ley de Aboav caso s4.

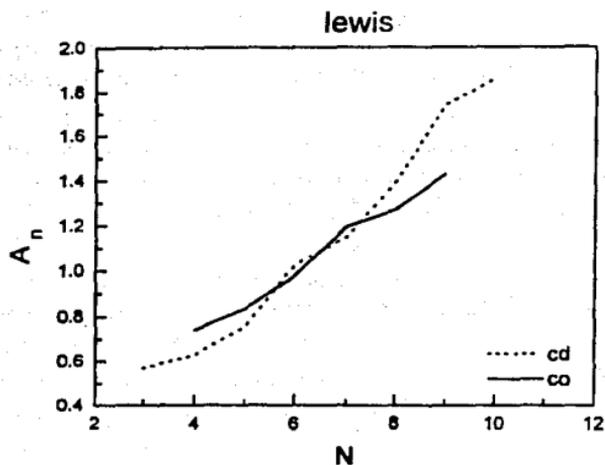
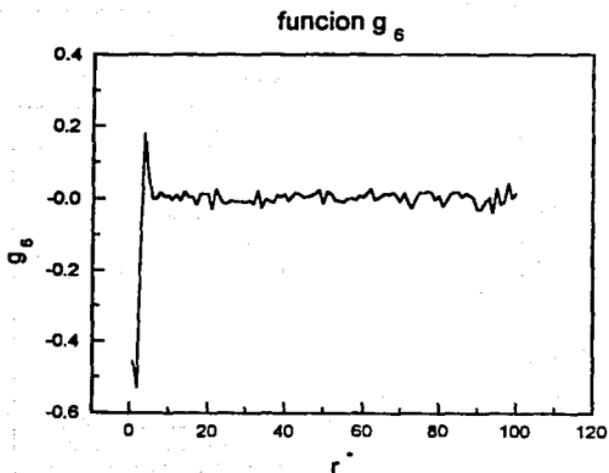


FIG. 4.20 Ley de Lewis caso s4.

FIG. 4.21 Función de correlación orientacional g_6 caso s4.

El análisis de los resultados anteriores nos lleva a la inmediata conclusión de que las propiedades macroscópicas del fenómeno, tales como el recubrimiento superficial y el radio promedio, se pudieron obtener con el potencial de interacción propuesto sin poder lograr reproducir el ordenamiento orientacional en las configuraciones finales. En este punto sería lógico suponer que es necesario proponer otro potencial de interacción debido a que el potencial utilizado en este trabajo no describe correctamente los resultados de ordenamiento orientacional, sin embargo antes de esta proposición, ciertamente importante, existen algunos otros detalles que comentar y propuestas que considerar.

Primeramente, podemos ver que en todos los experimentos el número de gotas remanentes en las configuraciones analizadas, y supuestamente ordenadas, siempre fue muy bajo a comparación con el número inicial de éstas (N), a saber, 125, 181, 107 y 252 gotas para los casos s_1 , s_2 , s_3 y s_4 , respectivamente. Esto indica que el análisis de todas las configuraciones anteriores no sea estadísticamente representativo. Por ejemplo, en el caso de las funciones P_n , la probabilidad de que una gota dada tenga como número de coordinación 6, disminuye conforme el número de gotas remanentes del sistema disminuye, y por el contrario, la probabilidad de que una gota dada tenga un número de coordinación menor que 6, aumenta conforme el número de gotas remanentes disminuye. Del mismo modo, la ley de Aboav, la ley de Lewis y la entropía conformacional, son análisis estadísticos cuya representatividad también se verá influenciada por el número total de gotas del sistema analizado. Esto nos lleva a la conclusión de que, si bien las propiedades macroscópicas del sistemas se pueden reproducir con el potencial propuesto, de los resultados de orden configuracional no se puede concluir por razones de representatividad estadística, centrando este problema no en el potencial propuesto sino en la cantidad de gotas remanentes que se tiene en las configuraciones finales. Es entonces claro que con el trabajo de esta tesis no se puede concluir contundentemente acerca del orden orientacional del sistema, aunque sugiere que si se tuvieran mas gotas remanentes en las configuraciones finales de los experimentos, los resultados de la ley de Aboav, la ley de Lewis, función P_n , entropía conformacional y función de correlación g_6 serían mas confiables.

Debido al problema de representatividad anterior, cabe la posibilidad de que en las configuraciones finales de los experimentos s1 y s3 (sin dinámica) se encuentre orden orientacional a pesar de que en la literatura se reporta lo contrario. En la literatura consultada para esta tesis, se encuentra que la diferencia entre los experimentos con sustratos sólidos y sustratos líquidos radica en el ordenamiento orientacional que se presenta en los segundos. Pero en los experimentos numéricos realizados sin dinámica, no se reporta que se haya efectuado el análisis configuracional de esta tesis o algún otro para corroborar que efectivamente no existe orden orientacional en estos casos de simulación. Si revisamos cronológicamente la literatura consultada, nos damos cuenta de que los experimentos con sustratos líquidos fueron realizados después de los experimentos con sustratos sólidos. Esto nos hace pensar que no se hizo análisis configuracional alguno en el experimento numérico sin dinámica, debido a que el ordenamiento de los sistemas no apareció sino hasta el caso de sustratos líquidos, es decir, tiempo después de que ya se había realizado dicho experimento numérico^{7-9,12-14,34}. Así, existe la posibilidad de que la conclusión de que en el experimento numérico no se encuentra ordenamiento orientacional alguno en realidad no esté corroborada. En comunicación con algunos de los autores de los trabajos referidos, confirmamos nuestra sospecha de que dicha conclusión no está comprobada y supimos que en los experimentos numéricos sin dinámica sólo se realizó un análisis configuracional buscando orden translacional (función de correlación g_2), y que efectivamente no se realizó algún otro tipo de análisis. Por lo que, basándonos en los resultados obtenidos en este trabajo, se ve sugerente la posibilidad de también encontrar orden orientacional para el caso de simulaciones sin dinámica, lo cual podría indicar que la estructura misma del programa de simulación crea correlaciones suficientemente fuertes como para producir orden en el sistema y no que ese ordenamiento sea debido a la dinámica del sistema mismo.

En resumen y a manera de conclusión, podemos decir que el potencial propuesto en esta tesis reproduce satisfactoriamente las propiedades macroscópicas observadas experimentalmente. Proponer un potencial con una parte atractiva a largo alcance y una parte repulsiva a corto alcance parece ir de

acuerdo con la física del problema. Los resultados obtenidos del análisis configuracional no son representativos y por lo tanto sigue abierta la pregunta de si el potencial propuesto puede o no describir correctamente el orden orientacional observado experimentalmente. Es decir, que mediante el esquema de simulación planteado en este trabajo, no se pudieron obtener resultados que permitieran concluir acerca del ordenamiento del sistema, ya que al final de todas las simulaciones realizadas el número de gotas remanentes era muy pequeño. Por otro lado, cabe la posibilidad de que en los experimentos numéricos sin dinámica exista orden orientacional, lo cual da cabida a la pregunta de si la simulación *per se* le impone orden orientacional al sistema simulado.

Por último, de esta tesis surgen varias proposiciones interesantes que señalar. Primeramente, replicar el sistema cuando el número de gotas remanentes sea pequeño, para así evitar los problemas de representatividad señalados anteriormente. Esto se puede realizar ya que se sabe que el sistema es autosimilar^{9,12,13} y por lo tanto las propiedades del sistema se conservan independientemente del número de gotas. Con lo anterior podríamos resolver el problema que se presentó en esta tesis y así poder concluir de manera segura y contundente acerca de la efectividad del potencial propuesto. Realizar nuevamente los experimentos *s1* y *s3* (sin dinámica) con réplica del sistema, para así poder corroborar si efectivamente se encuentra orden orientacional en dichos casos. Por último, si aún con lo anterior no se encuentra orden orientacional en ninguno de los experimentos, principalmente en aquellos con dinámica, proponer otro potencial de interacción. Aunque, de todos modos, es interesante proponer otro tipo de potenciales que nos indiquen de manera mas precisa el tipo de interacción que se da entre las gotas. Ésta y las proposiciones anteriores nos sugieren una serie de experimentos numéricos que nos enseñarían mas acerca del fenómeno.

nota ...

En la XXIII Reunión de Invierno de Física Estadística, celebrada del 9 al 12 de enero de 1994, tuve la oportunidad de conocer a D. Beysens quien ha colaborado en casi todas los experimentos citados de Ch. Knobler. Fue una grata coincidencia que Beysens trajera consigo el video de los experimentos realizados de condensación de vapor sobre superficies sólidas y líquidas, lo cual me permitió observar por primera vez a las gotas y su desarrollo a través del tiempo. También tuve la oportunidad de charlar con él acerca de mi trabajo, lo cual me esclareció algunos puntos importantes del fenómeno, que sin duda alguna me serán sumamente útiles para trabajos futuros. Entre lo mas importante que destacar, Beysens señala que el potencial atractivo va como $1/r$ y que además, el mecanismo de coalescencia es observado hasta el final del experimento (sólamete después del máximo del recubrimiento superficial) debido a que de esta manera el empacamiento de las gotas las obliga a coalescer y así generar la fase hexática. La coalescencia no se observa antes por que la fuerza atractiva es muy débil como para vencer la repulsión entre las gotas que, sugiere Beysens, es del tipo de esferas duras. Por esto, es muy probable que las posiciones de las gotas estén cuantizadas dentro del sistema. Asimismo, quisiera agradecer con profunda admiración a Daniel Beysens por su desinteresada opinión y su interesante charla.

la bibliografía ...

- [1] Sir W. Rayleigh; *Nature*, **86** (1911) 416.
- [2] Sir W. Rayleigh; *Nature*, **90** (1912) 436.
- [3] Aitken J.; *Proc. R. Soc. Edinburgh*, **20** (1893) 94.
- [4] Aitken J.; *Nature*, **86** (1911) 516.
- [5] Aitken J.; *Nature*, **90** (1913) 619.
- [6] Baker T.J.; *Philos. Mag.*, **44** (1922) 752.
- [7] Knobler C.M., Beysens D.; *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 1443.
- [8] Knobler C.M., Beysens D., Viovy J.L.; *Phys. Rev. A*, **37**, **12** (1988) 4965.
- [9] Knobler C.M., Beysens D.; *La Recherche*, no. 245 (1992) 808.
- [10] Merigoux R.; *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **207** (1938) 47.
- [11] Merigoux R., Brin A.; *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **238** (1954) 1808.
- [12] Knobler C.M., Beysens D.; *Europhys. Lett.*, **6** (8) (1988), pp 707-712.
- [13] Knobler C.M., Beysens D., Steyer A., Guenoun P.; *Phys. Rev. B*, **42**, **1**(1990) 1086.
- [14] Fritter D., Knobler C.M., Beysens D.; *Phys. Rev. A*, **43**, **6** (1991) 2858.
- [15] Costas M.E., Garcia K.M., Knobler C.M.; Trabajo presentado en el XXVII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Puerto Vallarta Jalisco, México, (1992); y en el XXXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Física, Acapulco Guerrero, México, (1993).
- [16] Knobler C.M., Heidel B.; *Physica*, **162** (1990) 334.
- [17] Lyons C.G.; *J. Chem. Soc.*, (1930) 623.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- [18] Princen H.M.; en "Surface and Colloid Science", vol. 2; editado por E. Matijevic, Wiley-Interscience. Nueva York, E.U. (1969).
- [19] Beysens D., Steyer A., Guenoun P.; por publicar.
- [20] Weaire D., Rivier N.; *Contemp. Phys.*, **25** (1984) 59.
- [21] Costas M.E., Knobler C.M.; *Rev. Mez. Fis.* **38**, 5 (1992) 791.
- [22] Lewis B., Anderson J.C.; en "Nucleation and Growth of Thin Films"; editado por Academic Press, Nueva York, E.U. (1987).
- [23] Grantscharova E., Dobrev D.; *Thin Solid Films*, **161** (1988) 213.
- [24] Gunn J.D., San Miguel M., Sahni P.S.; en "Phase Transitions and Critical Phenomena", vol. 8; editado por C. Domb y J.L. Lebowitz, Academic Press, Londres, Inglaterra (1983).
- [25] Siggia E.; *Phys. Rev. A*, **20** (1979) 595.
- [26] Quinn R.J., Sarofim A.F.; *Fuel*, **65** (1986) 40.
- [27] Kang S., Helble J.J., Sarofim A.F., Beer J.M.; en el Process Twenty-second International Symposium on Combustion, Pittsburgh, E.U. (1988). (The Combustion Institute, 1988, pp 101).
- [28] Geldart D. (editor); en "Gas Fluidization Technology"; Willey, Chichester (1986).
- [29] Grace J.R., Can J.; *Chem. Eng.*, **64** (1986) 353.
- [30] Davidson J.D., Clift R., Harrison D. (editores); en "Fluidization"; editado por Academic Press, Londres, Inglaterra (1985).
- [31] Meakin P., Family F.; *J. Phys. A: Math. Gen.*, **22** (1989) L 225.
- [32] Rose J.W., Glicksman L.R.; *Int. J. Heat Mass Trans.*, **16** (1973) 411.
- [33] Meakin P.; *Physica A*, **171** (1991) 1;
Meakin P.; *Rep. Prog. Phys.*, **55** (1992) 157.
- [34] Fritter D., Knobler C.M., Beysens D., Roux D.; *Jour. Stat. Phys.*, vol. 52, nos. 5. 6 (1988) 1447.

- [35] Briscoe B.J., Galvin K.P.; *Phys. Rev. A*, 43 4 (1991) 1906.
- [36] Allen M.P., Tildesley D.J.; en "Computer simulations of Liquids "; editado por Oxford Science Publications, Oxford, Inglaterra (1989); pp 1.
- [37] Gould H., Tobochnik J.; en "Introduction to Computer Simulations Methods and Applications to Physical Systems ", parte I; editado por Addison Wesley, Nueva York, E.U. (1988); pp 107.
- [38] Morse P.M.; *Phys. Rev.* 57, 34 (1929).
- [39] Berry R.S., Rice S.A., Ross J.; en "Physical Chemistry ", parte I; editado por John Wiley & sons, Nueva York, USA (1980). pp 262.

**NO
EXISTE
PAGINA**

el programa ...

```
sim.f <s> {FORTRAN/9000}
```

```
KaRL M. GaRCIA RuIZ  
FACULTAD DE QUIMICA UNAM, MEXICO D.F.
```

```
SIMULACION DE CONDENSACION DE VAPOR  
SOBRE SUPERFICIES LIQUIDAS  
(TESIS)
```

```
LAS VARIABLES QUE MANEJA ESTE PROGRAMA SON  
EL NUMERO INICIAL DE GOTAS (N0), TIEMPO DE CONDENSACION  
(betac), TIEMPO DE DINAMICA (beta), PARAMETROS DEL  
POTENCIAL (g1, g2, delta), PORCIEN TO DE POLIDISPERSIDAD  
INICIAL (gr), PORCIEN TO DE RECUBRIMIENTO INICIAL (pa) Y  
NUMERO DE CICLOS (ncyc) .
```

```
EL PROGRAMA EMPIEZA CON NO GOTAS Y TERMINA CUANDO EL  
NUMERO DE GOTAS REMANENTES EN EL SISTEMA ES MENOR A UN  
NUMERO DADO DE GOTAS QUE SE ELIJE A CONVENIENCIA DEL  
CASO. MIEN TRAS LA SIMULACION CORRE, SE ESCRIBEN LAS  
PROPIEDADES MACROSCOPICAS DEL SISTEMA Y LAS CONFIGURACIONES  
DE LAS GOTAS A INTERVALOS DE TIEMPO CONTROLADOS POR LAS  
VARIABLES ant, bnt Y anc, bnc RESPECTIVAMENTE.
```

```
LOS ARCHIVOS DONDE SE GUARDA LA INFORMACION ANTERIOR  
SON: g.dd {POLIDISPERSIDAD vs. TIEMPO}, p.dd {RADIO  
PROMEDIO vs. TIEMPO}, s.dd {RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL  
vs. TIEMPO}, st.dd {NUMERO DE GOTAS REMANENTES vs. TIEMPO},  
c**.dd {POSICIONES DE LOS CENTROS Y RADIOS DE LAS GOTAS  
PRESENTES EN EL SISTEMA A DISTINTOS TIEMPOS} Y  
c00.dd {CONFIGURACION FINAL} .
```

PARAMETROS GENERALES

```
dimension x(10000),y(10000),rx(10000),for(10000)  
dimension vx(10000),vy(10000),ax(10000),ay(10000)  
dimension talph(10000)  
character*100 nombre  
character*2 ch(50)
```

```
open(unit=12,file='g.dd',status='unknown')  
open(unit=13,file='p.dd',status='unknown')  
open(unit=14,file='s.dd',status='unknown')  
open(unit=15,file='st.dd',status='unknown')  
open(unit=20,file='c00.dd',status='unknown')
```

```
close(12)  
close(13)  
close(14)  
close(15)
```

```

C      DATOS DE ENTRADA
C
1      write(6,1)
      format(' Numero inicial de gotas (NO)> ')
      read(5,*)NO
      NO=1000
2      write(6,2)
      format(' Parametro de tiempo (condensacion)> ')
      read(5,*)betac
      betac=1.1
3      write(6,3)
      format(' Parametro de tiempo (dinamica)> ')
      read(5,*)beta
      beta=0.0
4      write(6,4)
      format(' Parametros del potencial (g1,g2,delta)> ')
      read(5,*)g1,g2,delta
      g1=17.0
      g2=-3.0
      delta=0.0007
5      write(6,5)
      format(' Porcentaje de polidispersidad (radios)> ')
      read(5,*)gr
      gr=0.0
6      write(6,6)
      format(' Porcentaje de area cubierta inicial (pa)> ')
      read(5,*)pa
      pa=.1
7      write(6,7)
      format(' Numero de ciclos para la dinamica (ncyc)> ')
      read(5,*)ncyc,
      ncyc=500000
C
C      INICIALIZACION DE VARIABLES COMUNES
C
1      nombre='010102030405060708091011121314151617181920212223242526
      272829303132333435363738394041424344454647484950'
C
C      LA VARIABLE NOMBRE ENUMERA LOS ARCHIVOS CON LA
C      INFORMACION DE LAS POSICIONES DE LOS CENTROS Y
C      RADIOS DE LAS GOTAS GENERADOS A TRAVES DE LA SIMULACION.
C
      side=1.0          (TAMAÑO DE LA CAJA)
      pi=3.141592654
      sq2=sqrt(2.0)
      iseed=425001
      vmax=0.01
      gr=gr/100.0
      coverg=pa/100.0
      r0=sqrt(coverg/(NO*pi*(1+gr*gr)))
      beta6=betac**((1.0/6.0)          (INCREMENTO PARA EL TIEMPO Y LOS RADIOS)
C
C

```

```

C      INICIALIZACION DEL GENERADOR DE NUMEROS AL AZAR
C
      il=0
      ri=secnds(0.)
      i=ri/6
      do 10 j=1,i
         ri=ran(iseed)
10     continue
C
C      INICIALIZACION DE VELOCIDADES AL AZAR
C
      do 20 j=1,N0
         xaz=ran(iseed)
         yaz=ran(iseed)
         vx(j)=vmax*(2.0*xaz-1.0)
         vy(j)=vmax*(2.0*yaz-1.0)
20     continue
C
C      INICIALIZACION DE POSICIONES Y RADIOS
C
      x(1)=ran(iseed)*side
      y(1)=ran(iseed)*side
      if (gr.gt.0.0) call gran(r0)
      rr(1)=r0
      rmax=r0
      do 30 j=2,N0
         xx=ran(iseed)*side
         yy=ran(iseed)*side
         if (gr.gt.0.0) call gran(r0)
         if (r0.gt.rmax) then
            rmax=r0
         else
            rmax=rmax
         endif
         hbxsid=2.0*rmax
         do 31 i=1,j-1
            dx=abs(x(i)-xx)
            dy=abs(y(i)-yy)
            if (dx.gt.0.5*side) dx=side-dx
            if (dy.gt.0.5*side) dy=side-dy
            dd=sqrt(dx*dx+dy*dy)
            if (dd.ge.2.0*r0) go to 31
            go to 34
31     continue
C
C      LOS NUEVOS DISCOS NO SE SUPERPONEN:
C      ESCRIBIR POSICIONES Y RADIOS INICIALES
C
         x(j)=xx
         y(j)=yy
         rr(j)=r0
         if (rmax.gt.rmax) rmax=rmax
30     continue
C

```

```

C .....
C .....
C MAIN: SE EFECTUA ncyc VECES PROMEDIANDO
C EN CADA VEZ LOS DATOS OBTENIDOS
C .....
      nt=0
      nc=0
      nch=1
      talpha=1.0
      call ACCEL(N0,x,y,ax,ay,rr,side,g1,g2,delta,for)
C .....

      do 100 i=1,ncyc

      open(unit=15,file='st.dd',status='unknown',access='append')
      write(15,*)talpha,N0,rmax
      close(15)

      nc=nc+1
      anc=nc/3.0
      bnc=int(anc)

      if(anc.eq.bnc)then
        nch=nch+2
        ch(nch)=nombre(nch:nch+1)
        open(unit=16,file='c'//ch(nch)//'.dd',type='unknown')
        write(16,*)N0,talph(nt)
        do 476 j=1,N0
          write(16,*)x(j),y(j),rx(j),vx(j),vy(j),ax(j),ay(j)
476          continue
          close(16)
        else
          endif

      nt=nt+1
      talpha=talpha*beta6
      talph(nt)=talpha

      if(N0.lt.100)then
        goto 110
      else
        endif

      call VERLET(N0,beta,x,y,vx,vy,ax,ay,side,g1,g2,delta,rr,for)
      call COAL(N0,rr,x,y,vx,vy,ax,ay,side,hbxsid,rmax,iseed)

      do 102 j=1,N0
        rx(j)=rx(j)*beta6
        continue
        rmax=rmax*beta6
        hbxsid=2.0*rmax
102      call COAL(N0,rr,x,y,vx,vy,ax,ay,side,hbxsid,rmax,iseed)

```

```

        ant=nt/3.0
        bnt=int(ant)
        if(ant.eq.bnt)then
            call PROM(NO,nt,rr,Sr0,talph,side,S1,Sc,r0)
        else
            endif
100     continue
110     write(6,*)' FIN DE LA SIMULACION '
110         do 104 j=1,NO
104         write(20,*)x(j),y(j),rr(j)
        continue
    end

C
C .....
C .....
C
C SUBROUTINAS:
C
C VERLET INTEGRA LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO
C
1  SUBROUTINE VERLET(N,beta,x,y,vx,vy,ax,ay,side,g1,g2,
    delta,rr,for)
    dimension x(10000),y(10000),rr(10000)
    dimension vx(10000),vy(10000)
    dimension ax(10000),ay(10000),for(10000)
C
    beta2=beta*beta
    do 200 i=1,N
        xnueva=x(i)+(vx(i)*beta)+(0.5*beta2)*(ax(i))
        ynueva=y(i)+(vy(i)*beta)+(0.5*beta2)*(ay(i))
        call PERIODIC(xnueva,ynueva,side)
        x(i)=xnueva
        y(i)=ynueva
200    continue
    do 201 i=1,N
        vx(i)=vx(i)+(0.5*beta)*(ax(i))
        vy(i)=vy(i)+(0.5*beta)*(ay(i))
201    continue
    call ACCEL(N,x,y,ax,ay,rr,side,g1,g2,delta,for)
    do 202 i=1,N
        vx(i)=vx(i)+(0.5*beta)*(ax(i))
        vy(i)=vy(i)+(0.5*beta)*(ay(i))
202    continue
    return
    end
C
C

```



```

C      SEPARATION APLICA LAS CONDICIONES PERIODICAS A LA FRONTERA
C
C      SUBROUTINE SEPARATION(dx,dy,side)
          sgn=sign(1.0,dx)
          if(abs(dx).gt.0.5*side)dx=dx-sgn*side
          sgn=sign(1.0,dy)
          if(abs(dy).gt.0.5*side)dy=dy-sgn*side
          sgn=0.0
      return
      end

C
C
C
C
C
C
C
C
C      FUERZA CALCULA LA FUERZA DE INTERACCION ENTRE LAS GOTAS
C      DADA POR EL POTENCIAL DE INTERACCION
C
C      SUBROUTINE FUERZA(r,forr,g1,g2,delta)
          eps1=-1.01
          eps2=-1.9
          e1=exp(-2.0*g1*r)
          e2=exp(g2*r)
          forr={-2.0*delta}*{(eps2*g2*e2)+(eps*g1*e1)}
      return
      end

C
C
C
C
C
C
C
C
C
C      COAL BUSCA COALESCENCIAS ENTRE LAS GOTAS EXISTENTES EN
C      EL SISTEMA
C
C      SUBROUTINE COAL(N,rr,x,y,vx,vy,ax,ay,side,hbxsid,rmax,
1      iseed)
          dimension rr(10000)
          dimension x(10000),y(10000)
          dimension vx(10000),vy(10000)
          dimension ax(10000),ay(10000)
C
C
C      do 400 j=2,N
          if (rr(j).eq.0.0) go to 400
          xx=x(j)
          yy=y(j)
          do 401 i=1,j-1
              if (rr(i).eq.0.0) go to 401
              dx=abs(x(i)-xx)
              if (dx.ge.0.5*side) dx=side-dx
              if (dx.gt.hbxsid) go to 401
              dy=abs(y(i)-yy)
              if (dy.ge.0.5*side) dy=side-dy
              if (dy.gt.hbxsid) go to 401
              dist=sqrt(dx*dx+dy*dy)
              if (dist.gt.(rr(i)+rr(j))) go to 401
          end do
      end do
C

```

```

C      COALESCENCIA PRIMARIA
C
      ii=i
      k=j
407    d1=rr(ii)
      d2=rr(k)
      xr(ii)=d1*d1*d1+d2*d2*d2

C
C      PARA X
      x0=(d1*d1*d1*x(ii)+d2*d2*d2*x(k))/rr(ii)
      if (abs(x(ii)-x(k)).gt.0.5*side) then
        if (x(ii).gt.x(k)) then
          x0=x0-((d1*d1*d1)/rr(ii))
        else
          x0=x0-((d2*d2*d2)/rr(ii))
        endif
        if (x0.lt.0.or.x0.gt.side) x0=abs(abs(x0)-side)
      else
        endif
      x(ii)=x0

C
C      PARA Y
      y0=(d1*d1*d1*y(ii)+d2*d2*d2*y(k))/rr(ii)
      if (abs(y(ii)-y(k)).gt.0.5*side) then
        if (y(ii).gt.y(k)) then
          y0=y0-((d1*d1*d1)/rr(ii))
        else
          y0=y0-((d2*d2*d2)/rr(ii))
        endif
        if (y0.lt.0.or.y0.gt.side) y0=abs(abs(y0)-side)
      else
        endif
      y(ii)=y0

C
C      RADIO DE LA NUEVA GOTA
      rr(ii)=rr(ii)**(1./3)
      rr(k)=0.0
      if (rr(ii).gt.rmax) then
        rmax=rr(ii)
        hbxsid=2*rmax
      else
        endif
C

```

```

C      CHEQUEO DE COALESCENCIAS ADICIONALES
C
    if (ii.eq.1) go to 408
      do 402 k=1,ii-1
        if (rr(k).eq.0.0) go to 402
        dx=abs(x(k)-x(ii))
        if (dx.ge.0.5*side) dx=side-dx
        if (dx.gt.hbxssid) go to 402
        dy=abs(y(k)-y(ii))
        if (dy.ge.0.5*side) dy=side-dy
        if (dy.gt.hbxssid) go to 402
        dist=sqrt(dx*dx+dy*dy)
        if (dist.le.(rr(ii)+rr(k))) go to 407
402      continue
    if (ii.eq.N) go to 400
      do 403 k=ii+1,N
        if (rr(k).eq.0.0) go to 403
        dx=abs(x(k)-x(ii))
        if (dx.ge.0.5) dx=1.-dx
        if (dx.gt.hbxssid) go to 403
        dy=abs(y(k)-y(ii))
        if (dy.ge.0.5) dy=1.-dy
        if (dy.gt.hbxssid) go to 403
        dist=sqrt(dx*dx+dy*dy)
        if (dist.le.(rr(k)+rr(ii))) go to 407
403      continue
401      continue
400      continue
C
C      ARREGLO PARA ORDENAR LAS GOTAS
C      CON RADIO IGUAL A CERO AL INICIO DE LA LISTA
C
    index=0
    do 404 i=1,N
      if (rr(N-i+1).ne.0.0) go to 404
410      index=index+1
      if (index.gt.N-i+1) go to 409
      if (rr(index).eq.0.0) go to 410
      rr(N-i+1)=rr(index)
      x(N-i+1)=x(index)
      y(N-i+1)=y(index)
      vx(N-i+1)=vx(index)
      vy(N-i+1)=vy(index)
      ax(N-i+1)=ax(index)
      ay(N-i+1)=ay(index)
      rr(index)=0.0
404      continue
409      NN=N
      N=N-index+1
C
C

```

```

C      CHEQUEO EN EL NUMERO DE GOTAS REMANENTES
C
      ncount=0.0
      do 405 i=1,NN
        if (rr(i).ne.0.0) ncount=ncount+1
405      continue
        if (ncount.ne.N) then
          if (index.eq.0.0) then
            write(6,*) ' sin coalescencias '
            N=N-1
          else
            write(6,*) ' error revisar pasos anteriores '
            read(5,*)qwer
            N=ncount
          endif
        else
          write(6,*) ' con coalescencias '
        endif
      endif

C
C
C      ARREGLO PARA INCLUIR SOLO LAS GOTAS
C      CON RADIO DIFERENTE DE CERO
C      (ACTUALIZACION DE LA LISTA DE VECINOS)
C
      iindex=index-1
      mindex=NN
      do 406 i=1,iindex
        if (rr(mindex).eq.0.0) goto 411
        x(i)=x(mindex)
        x(mindex)=0.0
        y(i)=y(mindex)
        y(mindex)=0.0
        vx(i)=vx(mindex)
        vx(mindex)=0.0
        vy(i)=vy(mindex)
        vy(mindex)=0.0
        ax(i)=ax(mindex)
        ax(mindex)=0.0
        ay(i)=ay(mindex)
        ay(mindex)=0.0
        rr(i)=rr(mindex)
        rr(mindex)=0.0
        mindex=mindex-1
406      continue

```

406

C

C

```

C          ARREGLO PARA CAMBIAR EL ORDEN
C          DE LAS GOTAS AZAROSAMENTE
C          (ROMPIMIENTO DE POSIBLES CORRELACIONES)
C
411      cut=1.0
          do 412 j=1,N
            rra=ran(iseed)
            xra=rra*(N-j+2.0)
413      if (rra.lt.cut) then
              xra=xra*10.0
              goto 413
            else
              endif
            k=int(rra)
            xx=x(j)
            yy=y(j)
            vvx=vx(j)
            vvy=vy(j)
            aax=ax(j)
            aay=ay(j)
            ra=rr(j)
            x(j)=x(k)
            y(j)=y(k)
            vx(j)=vx(k)
            vy(j)=vy(k)
            ax(j)=ax(k)
            ay(j)=ay(k)
            rr(j)=rr(k)
            x(k)=xx
            y(k)=yy
            vx(k)=vvx
            vy(k)=vvy
            ax(k)=aax
            ay(k)=aay
            rr(k)=ra
412      continue
          return
        end
C
C
C

```

```
C      PROM CALCULA LAS PROPIEDADES MACROSCOPICAS A SEGUIR
C
SUBROUTINE PROM(N,nt, rr, Sr0, talph, side, Sl, Sc, r0)
dimension rr(10000), talph(10000)
C
pi=3.141592654
  tla=talph(nt)
  Srp=0.0
  Sr2=0.0
  Sr3=0.0
  Sum=0.0
  do 600 i=1,N
    Sr2=Sr2+rr(i)*rr(i)
    Sr3=Sr3+rr(i)*rr(i)*rr(i)
600  continue
  Srp=Sr3/Sr2
  Sc=Sr2*pi
  do 601 i=1,N
    Sum=Sum+abs(rr(i)-Srp)
601  continue
  Poli=Sum/(N*Srp)

  open(unit=12,file='g.dd',status='unknown',access='append')
  write(12,*)tla,Poli
  close(12)

  open(unit=13,file='p.dd',status='unknown',access='append')
  write(13,*)tla,Srp/r0
  close(13)

  open(unit=14,file='s.dd',status='unknown',access='append')
  write(14,*)tla,Sc
  close(14)

  return
end
```