

00362

3

2 y:



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“MODELADO MECANICO-ESTADISTICO Y SIMULA-  
CION COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON  
ASOCIACION QUIMICA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

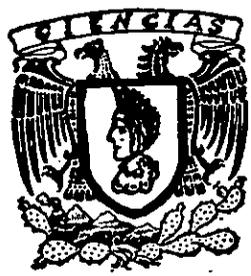
MAESTRO EN CIENCIAS

( F I S I C A )

P R E S E N T A:

ADRIAN ARTURO HUERTA HERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. OREST PIZO  
IQUNAM



MEXICO, D.F.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

266017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

ESTA TESIS NO PUEDE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



posgrado en Ciencias Físicas  
u n a m

México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

A T E N T A M E N T E

DRA. CARMEN VAREA GILABERT  
INSTITUTO DE FÍSICA



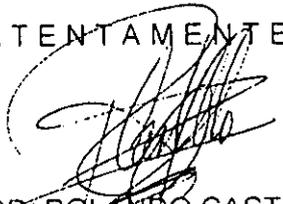
posgrado en ciencias físicas  
u n a m

México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que Si reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

ATENTAMENTE



DR. ROLANDO CASTILLO CABALLERO  
INSTITUTO DE FÍSICA



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIAN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

À T E N T A M E N T E

DR. MARCELO LOZADA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



pcf

posgrado en ciencias físicas  
u n a m

México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que      reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

ATENTAMENTE



DR. OREST PIZIO  
INSTITUTO DE QUÍMICA



pcf

posgrado en ciencias físicas  
u n a m

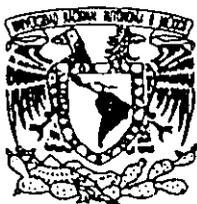
México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

ATENTAMENTE

DR. VICTOR ROMERO ROCHÍN  
INSTITUTO DE FÍSICA



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que SI reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

ATENTAMENTE

DR. JUAN ANTONIO COGORDAN  
INSTITUTO DE QUÍMICA



pcf

posgrado en ciencias físicas  
u n a m

México, D.F., a 7 de julio de 1998

DR. JORGE FLORES VALDÉS  
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
P R E S E N T E

Con fecha 7 de Julio de 1998, me permito informarle que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno del Posgrado en Ciencias Físicas Fis. ADRIÁN ARTURO HUERTA HERNÁNDEZ, titulado "MODELADO MECÁNICO-ESTADÍSTICO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE FLUIDOS CON ASOCIACIÓN QUÍMICA", considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA).

A T E N T A M E N T E

DR. WANG CHEN CHUMIN  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*A mis Padres*

# Contenido

Objetivo del trabajo y metas particulares .....	3
<b>I. Antecedentes .....</b>	<b>6</b>
I.1. Elementos de la Mecánica Estadística de fluidos y modelado de fluidos simples y asociativos	6
I.1.1 Introducción .....	6
I.1.2 Modelado de fluidos simples .....	9
I.1.3 Modelado de fluidos asociativos .....	12
I.1.4 Modelado de interacciones de fluidos con superficies cristalinas .....	17
I.2. Organización de las simulaciones por computadora con el método de Monte Carlo .....	23
I.2.1 Simulaciones en los ensambles canónico e isotérmico-isobárico .....	24
I.2.2 Simulaciones en el ensamble gran-canónico .....	29
I.2.3 Características específicas para la simulación de fluidos asociativos .....	31
I.3. Ideas básicas de la teoría de ecuaciones integrales .....	33
I.3.1 Ecuación de Ornstein-Zernike y sus aproximaciones .....	33
I.3.2 Ecuaciones integrales para la descripción de asociación química .....	34
I.4. Ejemplo, simulaciones de discos duros en un ensamble canónico y solución de ecuaciones Ornstein-Zernike .....	36
<b>II. Estudio de fluidos asociativos bidimensionales usando simulaciones computacionales y ecuaciones integrales del tipo de Ornstein-Zernike .....</b>	<b>40</b>
II.1. Modelo asociativo con simetría radial .....	40
II.1.1 Introducción .....	40
II.1.2 Resultados de teoría y simulaciones para dimerización .....	44
II.1.3 Resultados de teoría y simulaciones para cadenas (polimerización) .....	51
II.1.4 Simulaciones en el caso de vulcanización de partículas .....	55
II.2. Modelo asociativo direccional con un sitio (dimerización) .....	59
II.2.1 Teoría .....	59
II.2.2 Resultados de simulación y comparación con teoría .....	60
II.3. Modelo asociativo direccional con dos sitios (polimerización) .....	63
II.3.1 Introducción .....	63
II.3.2 Resultados de la simulación .....	64

II.4. Modelo asociativo direccional con 6 sitios (formación de complejos) .....	73
II.4.1 Desarrollo experimental disponible .....	73
II.4.2 Modelo paralelo y resultados de las simulaciones .....	76
II.4.3 Modelo antiparalelo y resultados de las simulaciones .....	86
<b>III. Estudio de las propiedades de fluidos con asociatividad química sobre superficies cristalinas .....</b>	<b>90</b>
III.1. Modelo con asociación simétrica (dimerización), sobre una superficie cristalina (100) ....	90
III.1.1 Resultados de la simulación por computadora .....	90
<b>IV. Adsorción del fluido asociativo sobre superficies cristalinas. Aplicación del método de funcionales de la densidad .....</b>	<b>94</b>
IV.1. Elementos de la teoría .....	94
IV.2. Modelo asociativo con 4 sitios para un fluido de Lennard-Jones interactuando con una superficie cristalina (100) .....	96
IV.2.1 Resultados obtenidos aplicando la teoría de funcionales de la densidad .....	99
<b>Conclusiones Generales .....</b>	<b>102</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>105</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>109</b>

## Objetivo del trabajo y metas particulares.

Una clase muy importante de fluidos, cuyas propiedades son difíciles de describir y cuya explicación teórica aún se encuentra en sus primeras etapas, son *los fluidos asociativos*. Dichos fluidos constan de moléculas que interactúan fuertemente en pequeños intervalos de distancia y son altamente dependientes de su orientación. Estas fuerzas motivan la formación de enlaces entre las partículas (*i.e.* reacción química), los cuales tienen la propiedad de saturarse, permitiendo de esta manera la formación especies específicas (*i.e.* se permite la formación exclusiva de dímeros, trímeros, así como también estructuras más complicadas tipo cadenas, ramificaciones, redes o anillos). La asociación de las partículas tiene un profundo efecto en las propiedades del fluido, comparando con fluidos en los cuales no se presenta dicha asociación, los fluidos asociativos muestran altos calores de vaporización, bajas presiones de vapor, así como, altas temperaturas y presiones críticas. Desde el punto de vista práctico, el ejemplo más importante e indudablemente más representativo de esta clase de fluidos es el agua, el cual posee una complicada red de enlaces entre sus moléculas. Debido a su gran importancia, el agua, ha atraído la atención de muchos investigadores durante mucho tiempo. Los primeros intentos serios para explicar sus propiedades desde un nivel molecular fueron hechos por Röntgen hacia finales de siglo pasado. No obstante, hasta la fecha no existe una teoría molecular del agua, hecha a partir de primeros principios, capaz de explicar precisamente sus propiedades. Actualmente en la literatura pueden encontrarse diversos modelos teóricos y el desarrollo de simulaciones por computadora para estudiar dichas propiedades peculiares del agua y soluciones acuosas, [1].

Recientemente se han propuesto diferentes *modelos simples* para la investigación de las propiedades de los fluidos asociativos. Podemos dividir a los modelos en dos categorías principales; los modelos cuyo potencial de interacción es de carácter central, los *modelos simétricos*, y los que no actúan de manera central (*off-center*), los *modelos direccionales*. Los modelos simétricos se encuentran representados por el modelo de Cummings y Stell [2], mientras que los direccionales por el modelo de Wertheim [3,4], estos modelos se discuten de manera detallada en la sección I.1.3. El principal interés por el estudio de este tipo de modelos radica en el hecho de que, como su nombre lo indica, son lo suficientemente simples como para poder hacer algunas consideraciones teóricas y al mismo tiempo son capaces de reproducir, de manera cualitativa, las características más importantes de los fluidos asociativos. De manera análoga y con el mismo nivel de simplicidad que con el modelo de esferas duras se ha permitido el desarrollo de las teorías mecánico-estadísticas de los fluidos simples (*i.e.* no asociativos), en la actualidad se están desarrollando teorías aproximadas para el estudio de las propiedades de los fluidos asociativos utilizando los modelos mencionados. Más aún, los modelos de este tipo pueden servir como referencia en el estudio de modelos más realistas de los fluidos asociativos.

En general, los problemas de la mecánica estadística de fluidos no pueden resolverse exactamente. En consecuencia, es necesario el uso de alguna teoría aproximada. Sin embargo, no siempre es claro cual de ellas es la más adecuada. En este sentido las simulaciones computacionales han jugado un papel muy importante, debido a que tienen la capacidad de proporcionar resultados esencialmente exactos para algún modelo en particular de fluido. Con ello las simulaciones computacionales se consideran como una prueba del éxito de la teoría aproximada. Por otra parte, comparando los resultados y observaciones experimentales con los resultados de las simulaciones computacionales, es posible obtener una prueba directa de la validez del modelo usado en la simulación. Eventualmente, si el modelo es lo suficientemente bueno, la simulación puede ofrecer información importante para la interpretación de los experimentos.

En la presente tesis estamos interesados en el estudio de los fenómenos de asociación química, descritos por los modelos anteriormente mencionados, concentrándonos en aquellos fenómenos que ocurren cerca de las superficies. El mecanismo de las reacciones químicas que ocurre en las monocapas adsorbidas propuesto por Langmuir y Hinshelwood [5], supone que las moléculas que se encuentran en dicho estado reaccionan entre sí, de tal manera que los modelos bidimensionales pueden servir para hacer una descripción mecánico estadística de las reacciones químicas que ocurren sobre las superficies. En particular los modelos bidimensionales han sido de gran utilidad para la ciencia de superficies debido a que las moléculas que forman monocapas se comportan en muchos casos como un fluido bidimensional [6]. Un ejemplo biológico que vale la pena mencionar, es el caso de las moléculas complejas que conforman las membranas celulares en forma de bicapa (*bilayer*), éstas se comportan como fluido bidimensional [7]. Cuando uno se fija en las reacciones químicas que ocurren en las monocapas adsorbidas sobre alguna superficie, los modelos bidimensionales representan gran interés. Un aspecto importante que se aprovecho en el desarrollo del presente trabajo es el que la teoría de ecuaciones integrales desarrollada por Wertheim [3,4,8], para su modelo direccional y generalizada por Kalyuzhnyi y Stell [9], para el modelo de Cummings y Stell, no había sido probada anteriormente para los modelos en dos dimensiones, para lo cual, hemos comparando su efectividad con el desarrollo de algunas simulaciones computacionales [10,11]. Más aún, la descripción hecha con las simulaciones computacionales, para todos los modelos estudiados, puede servir como prueba para futuros desarrollos teóricos, así también, sirve de referencia para la construcción de modelos más realistas y su futura comparación con resultados experimentales de los sistemas que presenten la correspondiente interacción [10-12]. Lo anterior requiere de un trabajo independiente de esta tesis, no obstante, se espera lograr en futuros trabajos. Con esto en mente, se incluyó la interacción con superficies cristalinas, con objeto de entender el comportamiento del modelo simétrico estudiado al incluir una heterogeneidad energética producida por una superficie de este tipo. Más aún, se hizo una extensión, usando los modelos estudiados, al caso de tres dimensiones para agregar mayor realismo. Para estudiar estos modelos hemos intentado el método de funcionales de la densidad. Sin embargo, este trabajo debe ser comparado con simulaciones computacionales y si es posible con resultados experimentales, lo cual nos proporcionaría una visión completa del fenómeno estudiado.

En resumen, se han desarrollado los siguientes objetivos particulares:

-El estudio de modelos bidimensionales simétricos y direccionales, de las interacciones asociativas. Con el estudio de estos modelos, se pretendió hacer la introducción y el dominio de las técnicas de simulación, así como también de los métodos para resolver ecuaciones integrales de tipo de Ornstein-Zernike. Obteniéndose el comportamiento de cada modelo con objeto de apreciar sus particularidades específicamente, proporcionando una visión general de cada uno de ellos.

-Con el modelo direccional de seis sitios que estamos presentando en este trabajo, se da una posible representación de la organización molecular observada experimentalmente con microscopía de barrido, esto se hace con objeto de poder entender su comportamiento y en un futuro poder brindar algunas explicaciones, apreciando la aplicabilidad de modelos tan simples.

-Con el mismo nivel de simplicidad se incluyen interacciones con superficies cristalinas con objeto de intentar dar mayor realismo a los modelos y observar las modificaciones de los comportamientos que se tienen al agregar la heterogeneidad de una superficie de este tipo.

-Finalmente se hace una extensión al caso de tres dimensiones para agregar mayor realismo y conocer un nuevo método de estudio; como es el de funcionales de la densidad.

Como se planteo en mi plan de trabajo presentado el 29 de enero de 1997 en la Facultad de Ciencias, considero que el objetivo **principal** de la presente tesis ha sido cubierto satisfactoriamente.

Parte de este trabajo fue realizado gracias a la Beca Nacional otorgada por la DGEP y bajo el patrocinio de DGAPA con los proyectos número IN111597 y 207796 y de CONACYT proyecto número 25301E. Todos los cálculos fueron hechos gracias al tiempo de computo proporcionado por la DGSCA de la UNAM y su convenio con la *Cray Research-Silicon Graphics Inc.* Agradezco al Instituto de Química que me haya facilitado sus instalaciones para el desarrollo del presente trabajo de tesis. Por otra parte, gracias al apoyo del grupo de trabajo del departamento de Química Teórica del mismo Instituto, con el que he colaborado durante este tiempo, algunas partes importantes fueron o serán publicadas de la siguiente manera:

1.- Henderson, D., Huerta A., Pizio O., Trokhymchuk, Monte Carlo study of the two-dimensional chemically associating fluids, *Molecular Physics*, Vol. 90 No. 4, p. 571-579, (1997).

2.- Orest Pizio, Andrij Trokhymchuk, Gerardo Anguiano, Ernesto Bautista y Adrián Huerta, Numerical solutions of integral equations and Monte Carlo simulations of chemically associating fluids in the bulk and at interfaces, In: *Computational Chemistry and Chemical Engineering, V. Statistical Mechanics*, p. 353-363, World Scientific, Eds. Gerardo Cisneros, J.A. Cogordan, Miguel Castro y Chumin Wang.

3.- Batina N., Huerta A., Pizio O., Sokolowski S., Trokhymchuk A., A primitive model for hexamethylpararosaniline (crystal violet) monomolecular adlayer: a Monte Carlo simulation study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 450, No.2, p. 213-223, (1998).

4.- Huerta, A., Duda Yu., Pizio O., Wasan D., A Two-Dimensional Model Associating Fluid With Spherically Symmetric Intracore Square-Well Shell. *Integral Equations and Monte Carlo Simulation Study*. (Accepted, *Mol. Phys.* 1998)

*Adrián Arturo Huerta Hernández.*

## I. Antecedentes

### I.1 Elementos de la Mecánica Estadística de fluidos y modelado de fluidos simples y asociativos

#### I.1.1 Introducción

La tarea principal de la mecánica estadística clásica de fluidos es el cálculo de las propiedades estructurales, termodinámicas y otras (eléctricas por ejemplo) de los fluidos, a partir de las interacciones entre partículas. La energía potencial de un sistema, puede escribirse de manera general como la suma de una serie de términos

$$U_N = \sum_{a,i} u_a(i) + \sum_{a,b} \sum_{i < j} u_{ab}(i,j) + \sum_{a,b,c} \sum_{i < j < l} u_{abc}(i,j,l) + \dots, \quad (\text{I.1.1})$$

donde los índices  $a, b, c \dots$  corresponden a las especies de las partículas y los índices  $i, j, l \dots$  representan el conjunto de coordenadas de cada partícula. En esta ecuación, el primer término representa la energía del sistema debido a la presencia de un campo externo, el segundo término es la suma de las interacciones entre parejas, el tercer término es la suma de las interacciones de tercer orden, etc. En caso de que el sistema sea homogéneo (no existe el campo externo) y si despreciamos las interacciones entre partículas a partir de tercer orden, la energía potencial solamente incluye la suma de las interacciones entre parejas, [13,14].

La mecánica estadística calcula las propiedades del sistema a partir de las interacciones por medio de evaluación de la función de partición del sistema,  $Z_N$ , la cual es el elemento principal para la construcción de la teoría mecánico estadística de fluidos en equilibrio. Si consideramos un sistema de un componente con un número de partículas,  $N$ , fijo y con las condiciones del sistema a volumen  $V$  y temperatura  $T$ , constantes, (ensamble canónico) la función de partición clásica se define de la siguiente manera, [13]:

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp(-\beta H_N)(dp)(d\Gamma), \quad (\text{I.1.2})$$

donde  $\beta = \frac{1}{kT}$  ( $k$  es la constante de Boltzmann); el Hamiltoniano del sistema,  $H_N$ , consiste de la energía cinética de las partículas individuales,  $K_N = \sum_{i=1}^N p_i^2/2m$ , y la energía potencial  $U_N$ , definida por la ecuación (I.1.1). La integración en la ecuación (I.1.2) se hace sobre los ímpetus de las partículas  $(dp) = \prod_{i=1}^N dp_i$ , y sobre las coordenadas de las partículas  $(d\Gamma) = \prod_{i=1}^N dr_i$  (donde se ha despreciado la presencia de los grados de libertad internos de las moléculas). Las integraciones sobre los ímpetus se hacen de manera explícita y resultan en la contribución ideal a la función de partición  $Z_N$ ,

$$Z_{id} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int \exp(-\beta K_N) dp = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N, \quad (\text{I.1.3})$$

Entonces el cálculo de la función de partición del sistema, si la parte cinética se separa, se reduce a la evaluación de la integral de configuraciones, la cual es,

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int \exp(-\beta U_N)(d\Gamma). \quad (\text{I.1.4})$$

En el caso del gas ideal, en el cual las partículas no interactúan entre sí, la integral sobre las configuraciones es uno, [14].

El cálculo de la función de partición o de la integral de configuraciones es equivalente al cálculo de las propiedades termodinámicas, porque la energía libre de Helmholtz,  $A$ , está relacionada de manera directa con la función de partición

$$-\beta(A - A_{id}) = \ln Q_N, \quad (I.1.5)$$

donde  $A_{id}$  es la energía libre del gas ideal que proviene de la función de partición para dicho gas. En nuestro trabajo estamos interesados en las derivadas parciales de la energía libre. Particularmente nos va interesar la presión del fluido

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (I.1.6)$$

y el potencial químico

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T}. \quad (I.1.7)$$

Estamos también interesados en estas propiedades porque ellas definen las condiciones externas del sistema y determinan las condiciones de equilibrio entre diferentes sistemas, [15,16].

El elemento más importante usado comúnmente para el estudio de los fluidos son las funciones de distribución. Particularmente la función de distribución del grupo de  $h$ -partículas se define por:

$$g^{(h)}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_h) = \frac{\rho^{(h)}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_h)}{\rho} = \frac{N!}{(N-h)!} \frac{\int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{h+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (I.1.8)$$

donde  $\rho = \frac{N}{V}$  es la densidad [14]. El caso de la función de distribución de pares  $g(r_1, r_2)$ , es de interés particular<sup>1</sup>.

Por simplicidad para la presentación, se ha supuesto que las funciones de distribución son funciones de la posición. Para fluidos moleculares, dichas funciones dependen de la posición y de la orientación. La ecuación (I.1.8) puede aplicarse a fluidos moleculares, sin embargo  $\mathbf{r}_i$  debe interpretarse como una posición generalizada de la  $i$ -ésima partícula incluyendo variables espaciales y orientacionales. Para los sistemas en los cuales la interacción sólo depende de la separación de los centros de masa de las moléculas, el potencial de interacción puede escribirse como  $U_N(r_{ij})$ , donde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . De la misma forma, la función de distribución de pares  $g(r_{ij})$  depende de la distancia.

La importancia de las funciones de distribución proviene no solamente del hecho que estas funciones describen las propiedades estructurales del sistema de manera muy detallada. Entre las funciones de distribución solamente las funciones de primer orden y de segundo orden (función de pares) pueden medirse en experimentos. Para fluidos homogéneos la función de distribución de pares se mide en los experimentos de difracción de rayos X, de neutrones o de electrones (con la técnica EXAFS) de manera indirecta *i.e.* se mide el factor de estructura que depende del vector de onda  $k$ , el cual es la transformada de Fourier de la función de distribución. El factor de estructura,  $S(\mathbf{k})$ , se define de la siguiente manera,

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (I.1.9)$$

<sup>1</sup>El superíndice se ha quitado por conveniencia de notación.

Además, el límite del factor de estructura para el vector de onda despreciable,  $k = 0$ , está relacionado con la compresibilidad del sistema. Para los fluidos no homogéneos hay técnicas experimentales que permiten evaluar el perfil de densidad o en otras palabras la función de distribución de primer orden [14,16].

Para fluidos en bulto, las propiedades termodinámicas pueden calcularse a partir de la función de partición, ecuación (I.1.2), o de manera equivalente a partir de  $g(r)$ . Entonces la ecuación de estado puede calcularse de la siguiente manera, [13,14]:

$$\beta \frac{E}{N} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \beta \rho \int u(r) g(r) dr, \quad (\text{I.1.10})$$

$$\beta P = \rho - \frac{1}{6} \beta \rho^2 \int r \frac{\partial u(r)}{\partial r} g(r) dr, \quad (\text{I.1.11})$$

$$\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = 1 + \rho \int h(r) dr, \quad (\text{I.1.12})$$

donde  $h(r) = g(r) - 1$ , se llama función de correlación total,  $E$  es la energía interna, respectivamente. Las ecuaciones anteriores son llamadas ecuaciones de energía, presión (o virial) y compresibilidad, respectivamente. Las primeras dos sólo son válidas para potenciales aditivos por pares, mientras que la última es general. El coeficiente de compresibilidad térmica se define en termodinámica de la siguiente manera,

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (\text{I.1.13})$$

de las ecuaciones (I.1.9) y (I.1.12) proviene que

$$\frac{\rho \chi_T}{\beta} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = 1 + \rho \int h(r) dr = S(0), \quad (\text{I.1.14})$$

de tal manera que el factor de compresibilidad lo obtenemos si conocemos el factor de estructura para  $k = 0$ , [15].

Estas relaciones tienen una forma simple porque están escritas para fluidos de un solo componente, las usaremos posteriormente en el desarrollo del trabajo. También usaremos este tipo de ecuaciones para el estudio de mezclas de partículas. Principalmente debemos mencionar que en la descripción de mezclas aparece una nueva variable llamada concentración de un componente<sup>2</sup>. En mezclas, además de las fluctuaciones térmicas ocurren fluctuaciones de la composición del sistema. La energía interna de una mezcla es de manera parecida a la energía interna del fluido de un componente, ecuación (I.1.10),

$$E - E_{id} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{V} \int g_{ab}(r) u_{ab}(r) dr. \quad (\text{I.1.15})$$

También la presión de una mezcla es como en la ecuación (I.1.11)

$$P - P_{id} = -\frac{1}{6} \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{V^2} \int g_{ab}(r) \frac{\partial u_{ab}(r)}{\partial r} r dr. \quad (\text{I.1.16})$$

<sup>2</sup>Por razones de simplicidad consideramos mezclas de dos componentes.

Una relación muy importante que describe la dependencia del potencial químico de algún componente con respecto al número de partículas de cualquier componente en esta mezcla es

$$\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial N_a}{\partial \mu_b} \right)_{T,V,N_i} = N_a \delta_{ab} + \frac{N_a N_b}{V} \int (g_{ab}(r) - 1) dr, \quad (\text{I.1.17})$$

donde  $N_i$  denota el número de partículas de componente distinto al que estamos diferenciando. La derivada del lado izquierdo de la ecuación anterior, se puede transformar en la derivada del potencial químico por concentración de especies, de la siguiente manera

$$\partial \left( \frac{N_a}{N} \right) = N_a \partial \left( \frac{1}{N} \right) + \frac{1}{N} \partial (N_a) = \frac{1}{N} (1 - X_a) \partial (N_a) \quad (\text{I.1.18})$$

y entonces obtener

$$\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial N_a}{\partial \mu_b} \right)_{T,V,N_i} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{(1 - X_a)} \left( \frac{\partial X_a}{\partial \mu_b} \right)_{T,V,N_i} \quad (\text{I.1.19})$$

Para mezclas el factor de estructura esta definido por

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = \delta_{ij} + \frac{\sqrt{N_i N_j}}{V} \int (g_{ij}(r) - 1) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dr. \quad (\text{I.1.20})$$

Es conveniente describir las fluctuaciones de concentración por medio de la función de distribución introducida por March y Tosi, [17]. En caso de una mezcla de dos componentes se puede definir la función

$$g_{cc}(r) = X_1^2 X_2^2 [g_{11}(r) + g_{22}(r) - 2g_{12}(r)], \quad (\text{I.1.21})$$

la cual es una función correlación que describe el exceso de partículas de un componente con respecto de otro componente, tal que  $g_{cc}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . La transformada de Fourier de esta función es el factor de estructura concentración-concentración,

$$S_{cc}(k) = X_1 X_2 \{ X_2 S_{11}(k) + X_1 S_{22}(k) - 2\sqrt{X_1 X_2} S_{12}(k) \}. \quad (\text{I.1.22})$$

La compresibilidad de una mezcla de dos componentes se determina por medio de los factores de estructura en la siguiente manera, [17]:

$$\rho \beta^{-1} \chi_T = \lim_{k \rightarrow 0} X_1 X_2 \left[ \frac{S_{11}(k) S_{22}(k) - S_{12}^2(k)}{S_{cc}(k)} \right]. \quad (\text{I.1.23})$$

Usaremos estas relaciones, en el desarrollo del trabajo.

### I.1.2 Modelado de fluidos simples

En muchas ramas de física y química es importante el papel que juegan los modelos teóricos simples de la materia. Dichos modelos hacen abstracción de las características cualitativas y en algunos casos cuantitativas del fenómeno que se desea representar, por otra parte estos modelos han contribuido notablemente para la comprensión del comportamiento natural de muchos sistemas reales, [13].

Usualmente para desarrollar modelos moleculares de alguna clase particular de fluidos reales, es conveniente iniciar con el modelo más simple posible. Para el estudio de fluidos, que comprende de manera general tanto a gases como a líquidos, se han desarrollado varios modelos simples, [13-15]. Dado que las propiedades macroscópicas de los fluidos, dependen de las propiedades microscópicas

de las partículas que lo constituyen, estos modelos deben reflejar al menos las características cualitativas más importantes de la clase particular de fluidos que se está estudiando. Si el modelo es lo suficientemente simple, puede ser candidato al análisis de alguna teoría aproximada. Este primer paso es de gran ayuda para avanzar en el desarrollo de modelos más complicados y de teorías más elaboradas, con objeto de obtener una descripción más adecuada de las propiedades de los fluidos reales. Un ejemplo típico de los modelos teóricos usados en mecánica estadística para estudiar las propiedades de los fluidos simples, mediante el uso de los métodos anteriormente mencionados, son las *esferas duras*.

Las esferas duras representan el sistema más sencillo y no trivial de referencia para describir las propiedades de los fluidos, este modelo se ha usado desde los tiempos de Van der Waals y Maxwell hasta nuestros días, [13]. La interacción entre dos esferas duras con diámetro,  $\sigma$ , se describe por medio de la ecuación

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (1.1.24)$$

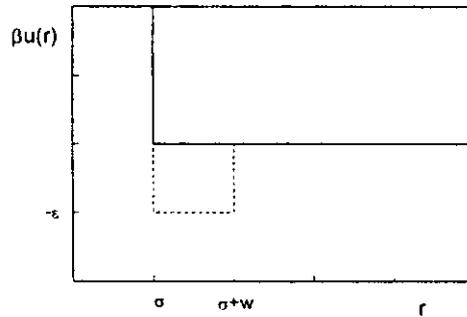


Figura 1: Modelos de esferas duras (línea sólida) y pozo atractivo (línea de guiones).

En esta interacción se incluye el efecto de las fuertes fuerzas de repulsión entre partículas debido a su estructura interna, figura 1. Las propiedades estructurales y termodinámicas de los sistemas de esferas duras no dependen de la temperatura y solamente se determinan por el parámetro de densidad o empaquetamiento. En el caso de tres dimensiones (3D), el parámetro de empaquetamiento,  $\eta$ , (el volumen que ocupan las partículas) se determina por la expresión,  $\eta = \frac{\pi N \sigma^3}{6V}$ , donde  $N$  es el número de partículas y  $V$  es el volumen. En el caso de dos dimensiones (2D) el parámetro de empaquetamiento es  $\eta = \frac{\pi N \sigma^2}{4S}$ , donde  $S$  es el área del sistema. Para un modelo de esferas duras de igual tamaño el parámetro máximo de empaquetamiento  $\eta_{max} = 0.7405$ , en el caso de 2D  $\eta_{max} = 0.9069$  a este empaquetamiento máximo corresponde el máximo número de coordinación, el cual se define como el número máximo de vecinos que pueden tocar una esfera fija. En 3D el número de coordinación máximo es 12, en 2D es 6 y para el caso unidimensional es 2. El modelo de esferas duras no incluye las interacciones atractivas entre partículas, de manera que este modelo no permite transición de fase gas-líquido, sin embargo, si permite la transición entre gas y sólido.

Una extensión del modelo de esferas duras, que se muestra en la figura 1, incluye un término

atractivo y se representa de la siguiente manera

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma < r < \sigma + w \\ 0, & r \geq \sigma + w \end{cases} \quad (\text{I.1.25})$$

donde  $w$  y  $\varepsilon$  son el ancho y la energía del pozo de potencial atractivo, que inicia en la superficie de la partícula. Este potencial es lo suficientemente simple para hacer algunas consideraciones analíticas. El modelo con pozo rectangular atractivo permite ambas transiciones de interés básico, como son las transiciones entre gas-líquido y la cristalización.

Un paso más adelante pero aún manteniéndonos en el terreno de los modelos simples, es el potencial de Lennard-Jones, [13-15]. La interacción entre partículas en este modelo puede representarse por la siguiente ecuación, [14],

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], \quad 0 < r < \infty \quad (\text{I.1.26})$$

donde  $\varepsilon_{LJ}$  representa la energía de interacción y  $\sigma_{LJ}$  corresponde al diámetro de las partículas. Este potencial es repulsivo si la distancia entre partículas es pequeña y atractivo si las partículas están bastante separadas.

El potencial tiene punto mínimo en la distancia  $r_0 = (2)^{1/6}\sigma$ . En el tratamiento teórico, no para la simulación, es conveniente dividir este potencial en dos partes; una parte representa la repulsión entre partículas (referencia) y otra parte atractiva,  $u_{LJ}(r) = u_{LJ}^{(ref)}(r) + u_{LJ}^{(atr)}(r)$ . Existen diferentes formas en las cuales se puede dividir el potencial de Lennard-Jones, para el tratamiento teórico, éstas han sido desarrolladas por diferentes autores, [16,18,19]. En la figura 2, se muestran tres de ellas, donde las líneas continuas representan la parte de referencia y las de guiones la atractiva, en el caso a)

$$\begin{aligned} u_{LJ}^{(ref)}(r) &= 4\varepsilon_{LJ} \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12}, \\ u_{LJ}^{(atr)}(r) &= -4\varepsilon_{LJ} \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6, \end{aligned} \quad (\text{I.1.27})$$

para b)

$$\begin{aligned} u_{LJ}^{(ref)}(r) &= u_{LJ}(r), \quad 0 < r < \sigma_{LJ}, \\ u_{LJ}^{(atr)}(r) &= u_{LJ}(r), \quad \sigma_{LJ} \leq r < \infty, \end{aligned} \quad (\text{I.1.28})$$

y para c)

$$\begin{aligned} u_{LJ}^{(ref)}(r) &= \begin{cases} u_{LJ} + \varepsilon_{LJ}, & 0 < r < r_0 \\ 0, & r_0 \leq r < \infty \end{cases}, \\ u_{LJ}^{(atr)}(r) &= \begin{cases} -\varepsilon_{LJ}, & 0 < r < r_0 \\ u_{LJ}, & r_0 \leq r < \infty \end{cases}. \end{aligned} \quad (\text{I.1.29})$$

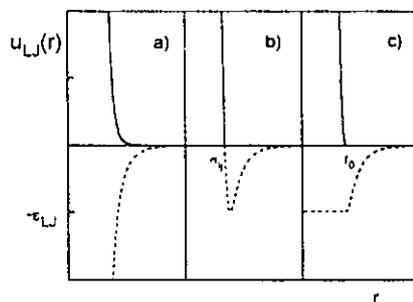


Figura 2: Diferentes formas de dividir el potencial de Lennard-Jones en partes de referencia (línea sólida) y asociativa (línea de guiones). a) ecuación (I.1.27), b) ecuación (I.1.28) y c) ecuación (I.1.29)

Posteriormente comentaremos las ventajas y desventajas de la separación del potencial en dos partes. Es importante mencionar que la manera de separar el potencial de Lennard-Jones, para los propósitos de nuestro estudio, determina la convergencia de los desarrollos de energía libre por densidad y otros parámetros. El fluido con la interacción de Lennard-Jones permite la transformación de gas en líquido y también permite cristalización de las partículas. Ambos potenciales, esferas duras y Lennard-Jones, sólo dependen del valor absoluto de la distancia entre dos partículas.

En el caso de que las moléculas no sean esféricas o posean algunos grados de libertad internos su interacción con otras es más compleja y puede depender de las orientaciones de las partículas. También el alcance del potencial puede ser más grande que para el potencial de Lennard-Jones. Por ejemplo la interacción entre partículas cargadas es proporcional a  $(1/r)$  y entre las moléculas dipolares a  $(1/r^3)$ . En este trabajo de tesis no se consideran fluidos muy complejos, ni fluidos con interacciones electrostáticas.

### I.1.3 Modelado de fluidos asociativos

En fluidos como alcoholes, ácidos o agua, existe un tipo de interacción intermolecular conocida como puente de hidrógeno<sup>3</sup>, representado mediante  $OH \cdots O$ . Debido a lo pequeño del átomo de hidrógeno, éste es capaz de formar una liga compacta entre dos átomos de oxígeno de moléculas diferentes<sup>4</sup>. En algunos otros casos, la interacción asociativa puede ser debida a la formación de enlaces químicos muy débiles, *i.e.* enlaces de oxido nítrico o dominados por efectos de transferencia de carga (*i.e.* trinitro benzeno). Muchas interacciones asociativas usualmente incluyen contribuciones, electrostáticas y de transferencia de carga, así como también efectos cooperativos (multimoleculares). En el caso de los fluidos que forman puentes de hidrógeno, la teoría debe describir enlaces saturables de corto alcance con una energía muchas veces la energía térmica.

Comparando con fluidos que no presentan dicha asociatividad, (*i.e.* fluidos de moléculas no polares, como metano, argón, oxígeno...), los fluidos que la presentan; (*i.e.* oxido nítrico, metanol, fluoruro de hidrógeno, agua,...) poseen características físicas y químicas diferentes. Estos últimos poseen altos calores de vaporización, bajas presiones de vapor, así como, temperaturas y presiones

<sup>3</sup>Un puente de hidrógeno es un tipo especial de interacción entre moléculas. A pesar de que los puentes de hidrógeno son relativamente débiles,  $40Kjmol^{-1}$  o menos, éstos juegan un papel muy importante en las propiedades que presentan diferentes compuestos.

<sup>4</sup>También es posible encontrar puentes de hidrógeno intramoleculares.

críticas más altas. Se ha estimado que si el agua no presentara la formación de puentes de hidrógeno, el hielo se fundiría a  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el agua líquida tendría un punto de ebullición<sup>5</sup> de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , [15,20]. A temperaturas y presiones moderadas, tanto los fluidos asociativos como los no polares, casi no se mezclan. Para condiciones en las que se inician a mezclar (temperaturas y presiones más altas), ambos presentan calores molares de mezcla, más altos.

Existen algunos otros ejemplos en sistemas acuosos y otros sistemas polares, que exhiben interacciones específicas como la de los puentes de hidrógeno y sistemas poliméricos reversibles en general. Existen también sistemas biológicos asociativos como son las interacciones entre enzima-substrato y antígeno-anticuerpo, [21].

El desarrollo de las ecuaciones de estado para fluidos altamente asociativos y para mezclas de fluidos han sido un problema bastante complicado. Mientras que las teorías muy simples proporcionan una descripción bastante aceptable de fluidos no polares y débilmente asociativos, las teorías para fluidos fuertemente polares y fuertemente asociativos han tenido sólo un éxito limitado. El equilibrio entre monómeros, dímeros, trímeros y otros complejos complican la descripción del comportamiento de fases y son frecuentemente responsables de la gran desviación de las soluciones ideales. Una ruta prometedora para entender el comportamiento de los fluidos asociativos deben incluir teorías firmemente basadas en la mecánica estadística.

La comúnmente llamada aproximación física para fluidos asociativos, la cual incluye a la mecánica estadística, confía únicamente en la especificación del potencial intermolecular. Mediante el uso de la teoría estadística y simulaciones computacionales es posible relacionar el potencial intermolecular con la estructura del líquido, la ecuación de estado, la concentración de partículas no enlazadas y especies asociadas, así como también con otras propiedades termodinámicas. El uso de potenciales intermoleculares eliminan la necesidad de proporcionar expresiones *ad hoc* de equilibrio químico y de asignar constantes de equilibrio a ellas como previamente se usó en la aproximación química para fluidos asociativos. En su lugar, con el potencial intermolecular disponible, es posible predecir las constantes de equilibrio así como las fracciones de monómeros y de especies asociadas. Más aún, es posible comparar los resultados de las aproximaciones teóricas con los resultados de simulaciones computacionales, con objeto de probar la teoría. En esta prueba se usa el mismo potencial intermolecular tanto en el desarrollo teórico como en las simulaciones, comparando ambos resultados sin la necesidad de ajustar ningún parámetro.

La desventaja principal en la aproximación física es que para la mayoría de las moléculas asociativas no se conoce el potencial intermolecular, ya que éste depende fuertemente de la distancia, orientación y de efectos relacionados con la presencia de muchos cuerpos. En principio la mecánica cuántica podría darnos resultados exactos del potencial intermolecular, pero no es posible en la práctica, debido a la gran cantidad de tiempo de cómputo que se requiere. No obstante, con mecánica cuántica podemos encontrar algunos estimados del potencial y la contribución relativa de cada componente de la interacción.

Hasta la fecha, en la literatura se han propuesto un gran número de modelos con diferente grado de sofisticación. Si nos fijamos en el caso de las moléculas de agua, las cuales poseen un fuerte momento dipolar intrínseco permanente, intuitivamente se piensa en modelarlo usando interacciones

---

<sup>5</sup>Normalmente, los puntos de ebullición de las sustancias en una serie homogénea se incrementa con el incremento de la polarizabilidad, pero este no es el caso de los compuestos  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$ , cuyos puntos de ebullición son  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. La anomalía que presenta el punto de ebullición del  $\text{H}_2\text{O}$ , a pesar de su baja polarizabilidad comparada con los otros compuestos análogos en este grupo, es el resultado de los puentes de hidrógeno intermoleculares presentes en el agua.

del tipo multipolo-multipolo de largo alcance. Sin embargo, para obtener el efecto de asociación, es necesario incorporar un número suficientemente largo de términos, perdiéndose de esta manera la simplicidad buscada. Para poder usar los modelos en aplicaciones teóricas, es necesario que sean lo suficientemente sencillos, con el mismo nivel de simplicidad de los modelos vistos en la sección 1.1.2. Por otra parte estos modelos pueden ser estudiados mediante simulaciones computacionales. Los modelos de fluidos asociativos incluyen interacciones repulsivas entre las partículas que lo constituyen, en tanto que la asociación se genera mediante fuertes interacciones atractivas pero de alcance finito. Estos modelos pueden poseer, intrínsecamente, transiciones de fase o no. Las interacciones atractivas de largo alcance evidentemente son las responsables de la presencia de transiciones de fase en los fluidos asociativos. Generalmente al construir un modelo para fluidos asociativos se supone que la mayor contribución a la energía potencial proviene de interacciones por pares, debido a que las interacciones entre muchas partículas son débiles. En la literatura se han desarrollado dos tipos de modelos con asociación química. Uno de ellos tiene simetría radial en la parte asociativa de la interacción entre partículas. El segundo tipo de los modelos utiliza la interacción asociativa entre partículas que depende de sus orientaciones. Ambos tipos de modelos fueron construidos con objeto de permitir el desarrollo teórico. De hecho, en 1984, Cummings y Stell, construyeron su modelo primitivo de asociación química, [2] y en el mismo año Wertheim propuso su modelo asociativo con interacciones direccionales para el desarrollo de su propia teoría, [3,4]. Ambos tipos de interacciones tienen en común la propiedad de saturación de enlaces. En otras palabras, las partículas forman algunos enlaces saturados de tal manera que otras partículas ya no puedan enlazarse con ese conjunto, como se mostrará posteriormente. Iniciaremos con el modelo primitivo de asociación química entre partículas propuesto por Cummings y Stell, [2,22], debido su simplicidad y a que no sólo tiene un interés histórico sino también es de interés práctico.

Consideramos una mezcla equimolar de partículas  $A$  y  $B$ , quienes interactúan por medio de los siguientes potenciales

$$\begin{aligned} u_{AA}(r) &= u_{BB}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}, \\ u_{AB}(r) &= u_{BA}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq L - 0.5w \\ -\varepsilon, & L - 0.5w < r < L + 0.5w \\ D, & L + 0.5w < r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}, \end{aligned} \quad (1.1.30)$$

donde  $\varepsilon$  es la energía de interacción asociativa entre partículas  $A$  y  $B$ ,  $L$  es el parámetro llamado longitud de enlace,  $w$  es el ancho del pozo rectangular y  $D$  es la altura de la barrera de potencial. En la práctica el valor para  $D$ , se escoge de tal manera que la probabilidad de encontrar partículas  $A$  y  $B$  en el intervalo de distancias entre  $L + 0.5w$  y  $\sigma$  sea despreciable, figura 3.

El modelo esta construido de tal manera que si,  $L + 0.5w < 0.5\sigma$ , sólo existe posibilidad de formar dímeros del tipo  $AB$ . Por otra parte si uno escoge la longitud de enlace y la localización el pozo atractivo rectangular, entre  $0.5$  y  $1/\sqrt{3} \approx 0.57$ , sólo pueden formarse cadenas de tipo  $\dots ABA\dots$ ,  $\dots BAB\dots$ . Más aún, si se escoge  $L$  más grande manteniendo  $w$  en un intervalo apropiado, cada partícula  $A$  puede tener más de dos vecinos, desde 3 hasta 12, formando estructuras ramificadas, este régimen de crecimiento de enlaces en múltiples direcciones es llamado vulcanización de partículas. De esta manera, el potencial promueve la asociación de partículas con un alcance finito y también promueve la formación de enlaces saturables (*i.e.* La formación exclusiva de dímeros, cada partícula

sólo puede enlazarse con otra partícula y no puede enlazarse una tercer partícula. La formación exclusiva de cadenas, cada partícula sólo se enlaza con 2 partículas y no 3, etc.), figura 3.

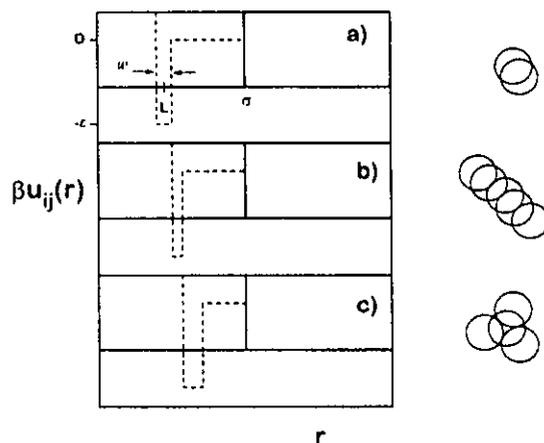


Figura 3: Modelo de Cummings y Stell; parte asociativa, interacción AB ó BA (línea de guiones) y parte repulsiva, interacción AA ó BB (línea sólida).

Vale la pena mencionar que este modelo fue estudiado usando ecuaciones integrales y simulaciones por computadora solamente en el régimen de formación de dímeros [44]. Ni la formación de cadenas ni la vulcanización de especies han sido estudiados en la literatura. Aunque estos casos son interesantes e importantes, ni en el régimen de formación de dímeros ni en el de formación de cadenas, en este modelo aparece transición de fase gas-líquido, únicamente en el régimen de vulcanización con 3 o más vecinos puede aparecer dicha transición. Otros desarrollos, con el mismo modelo primitivo de asociación entre partículas, se han hecho para investigar los efectos del solvente en la dimerización de partículas, usando esferas duras y partículas con interacciones de tipo Yukawa [12,13].

Continuaremos con la descripción del modelo asociativo con las interacciones orientacionales [3,4,8]. El modelo para la formación de dímeros de Wertheim, considera la interacción entre dos partículas de la misma especie, con un sitio atractivo que tiene la siguiente forma.

$$u(1,2) = u_{ref}(|\mathbf{r}_{12}|) + u_{as}(x_{12}) \quad (\text{I.1.31})$$

donde  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ,  $x_{12} = |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}(\Omega_1) - \mathbf{d}(\Omega_2)|$ ,  $\mathbf{d}(\Omega)$  es la posición y orientación del sitio de interacción dentro de la coraza dura y  $\Omega$  denota los ángulos de Euler. La parte de referencia de la interacción,  $u_{ref}(r_{12})$  esta dada por

$$u_{ref}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq L \\ D, & L < r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (\text{I.1.32})$$

y el término asociativo  $u_{as}(x)$ , se describe por

$$u_{as}(x) = \begin{cases} -\varepsilon - D, & x \leq a, \\ 0, & x > a, \end{cases} \quad (\text{I.1.33})$$

$D$  es el tamaño de la barrera de potencial, donde  $a$  es el intervalo de la interacción atractiva,  $\varepsilon$  es la energía de asociación. Este modelo sólo permite la formación de dímeros, no obstante, es posible hacer una extensión para situaciones en la que se permita la interacción de dos o más sitios con objeto de poder formar cadenas y complejos más sofisticados, figura 4.

El modelo para formación de cadenas de Wertheim, considera un sistema de esferas duras, cada esfera contiene dos sitios atractivos dentro de la coraza denotados por  $A$  y  $B$ . Sólo se permite que interactúen  $AB$ . El potencial de interacción lo podemos escribir de la siguiente manera

$$u(1, 2) = u_{ref}(|\mathbf{r}_{12}|) + u_{AB}(x_{12}) + u_{BA}(x_{12}) \quad (\text{I.1.34})$$

donde  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ,  $x_{12} = |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}(\Omega_K) - \mathbf{d}(\Omega_L)|$ ,  $\mathbf{d}(\Omega_K)$  denotan las posiciones y orientaciones de los sitios de interacción dentro de la coraza dura,  $K$  toma los valores  $A$  y  $B$ . La parte de referencia de la interacción,  $u_{ref}(r_{12})$  esta dada por

$$u_{ref}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq L \\ D, & L < r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (\text{I.1.35})$$

$$u_{GF}(x) = (1 - \delta_{GF}) \begin{cases} -\varepsilon - D, & x \leq a, \\ 0, & x > a, \end{cases}$$

donde  $D$  es el tamaño de la barrera de potencial  $G$  y  $F$  toman los valores  $A$  y  $B$ ,  $a$  es el intervalo de la interacción atractiva y  $\varepsilon$  es la energía de asociación, figura 4c.

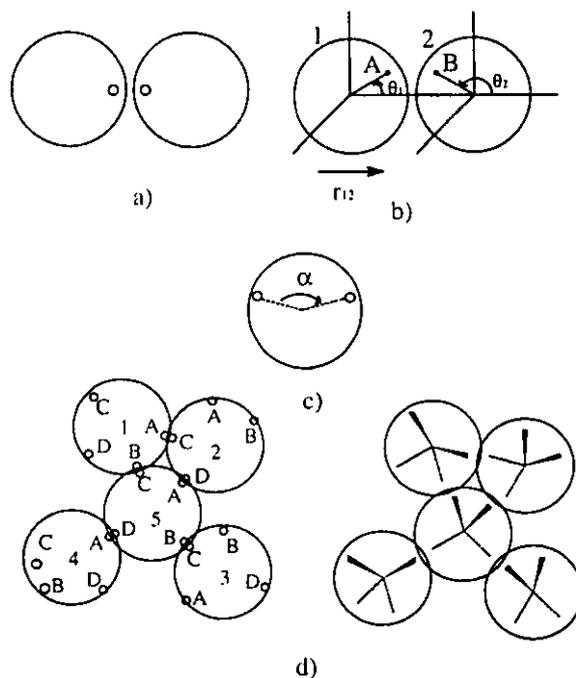


Figura 4: Modelos de a) Wertheim para dimerización (1 sitio); b) Dimerización (1 sector); c) Wertheim para polimerización (2 sitios); d) lado izquierdo, modelo de 4 sitios y derecho modelo de agua.

Otro ejemplo importante por su naturaleza es el modelo de 4 sitios en el cual se considera un sistema de esferas duras, cada esfera contiene cuatro sitios atractivos dentro de la coraza denotados por  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ . Sólo se permite que interactúen  $AC$ ,  $BC$ ,  $AD$  y  $BD$ . Definiendo los conjuntos  $\{F\} \equiv (C, D)$  y  $\{G\} \equiv (A, B)$ . El potencial de interacción lo podemos escribir de la siguiente manera

$$u(1, 2) = u_{ref}(|\mathbf{r}_{12}|) + \sum_{\{F\}, \{G\}} [u_{FG}(x_{12}) + u_{GF}(x_{12})], \quad (\text{I.1.36})$$

donde el primer término corresponde a la parte no asociativa entre las partículas; tomada como una interacción entre esferas duras

$$u_{ref}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ D, & L < r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma \end{cases}, \quad (\text{I.1.37})$$

y el segundo término de la ecuación corresponde a la suma de la interacción asociativa sitio-sitio entre las moléculas, los subíndices en el potencial de interacción corresponden a los sitios atractivos que pertenecen a diferentes moléculas. Se supone que todos los sitios se localizan a una distancia  $d$  del centro de la partícula. El potencial sitio-sitio será de la siguiente forma

$$u_{FG}(x_{12}) = \begin{cases} -\varepsilon - D, & x_{12} < a \\ 0, & x_{12} > a \end{cases}, \quad (\text{I.1.38})$$

donde  $x_{12}$  es la distancia entre un sitio del conjunto  $\{F\}$  de la primera molécula y el sitio del conjunto  $\{G\}$  de la segunda molécula *i.e.*  $x_{12} = |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}(\Omega_G) - \mathbf{d}(\Omega_F)|$ ,  $\mathbf{d}(\Omega_G)$  de manera usual, define la orientación del sitio correspondiente,  $\varepsilon$  es la energía asociativa y  $a$  el intervalo de la interacción asociativa, figura 4d.

#### I.1.4 Modelado de interacciones de fluidos con superficies cristalinas

Durante muchos años el modelado de las interacciones físicas de las partículas de un fluido con la superficie de un sólido han sido objeto de gran interés. Estos potenciales juegan un papel muy importante tanto para la teoría como para las simulaciones por computadora de los fluidos en contacto con superficies y particularmente para el caso de las películas adsorbidas sobre superficies sólidas. En la mayoría de los casos los potenciales de interacción entre las partículas del fluido con la superficie de un sólido son empíricos. Las versiones más simples de los modelos del potencial se basan en la idea de que las interacciones entre las partículas del fluido y la superficie del sólido se puede representar como la suma de las interacciones de las partículas con cada uno de los átomos que constituyen el sólido. En muchos casos cuando se desprecia la estructura detallada del sólido las interacciones entre las partículas del fluido y la superficie impenetrable del sólido se usa el modelo de campo externo unidimensional. Si uno se fija en los efectos del volumen excluido para el fluido en contacto con la superficie sólida y desprecia las interacciones atractivas entre ambos el campo externo tiene la forma de una pared dura ideal

$$u(z) = \begin{cases} \infty, & z \geq 0 \\ 0, & z < 0 \end{cases}, \quad (\text{I.1.39})$$

donde  $z$  es la distancia perpendicular del fluido a la pared.

Una descripción más detallada aparece cuando partimos de la aproximación de la interacción entre pares, es decir

$$u_s(\mathbf{r}_i) = \sum_j u_{fs}(\rho_{ij}), \quad (\text{I.1.40})$$

donde se suma sobre todos los átomos del sólido  $j$ ,  $\rho_{ij}$  es la distancia entre la partícula  $i$  del fluido y el átomo  $j$  del sólido,  $\mathbf{r}_i$  describe las coordenadas de la partícula del fluido. Para la mayoría de los casos que nos interesan supondremos que la forma de la interacción entre las partículas del fluido y partículas o átomos de sólido es el potencial de Lennard-Jones,

$$u_{fs}(\rho_{ij}) = 4\varepsilon_{fs} \left[ \left( \frac{\sigma_{fs}}{\rho_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{fs}}{\rho_{ij}} \right)^6 \right], \quad (\text{I.1.41})$$

donde  $\sigma_{fs}$  es una longitud que caracteriza la interacción entre átomos individuales y  $\varepsilon_{fs}$  es el parámetro de energía de Lennard-Jones.

Si uno utiliza las simulaciones por computadora, se puede usar esta expresión de manera directa. Por otra parte tanto en simulaciones como en teorías es más cómodo usar el potencial que solamente depende de la coordenada de una partícula del fluido con respecto a la superficie.

La tarea siguiente es hacer la suma de la ecuación anterior sobre todos los átomos de sólido. Un gran progreso en esta dirección fue logrado por William Steele [25,26].

Considerando una superficie plana con átomos distribuidos como en un sólido cristalino perfecto, podemos definir un vector en 2D paralelo al plano de la siguiente manera:

$$\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2, \quad (\text{I.1.42})$$

donde  $l_1$  y  $l_2$  son enteros y,  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ , son los vectores unitarios de una celda en 2D. De tal manera que se tiene la propiedad usual de traslación de una partícula del fluido por  $\mathbf{l}$ , es posible trasladar una partícula del fluido que se encuentra sobre una celda de la superficie del sólido en su posición equivalente sobre otra celda diferente, es decir

$$u_s(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_s(\mathbf{r}), \quad (\text{I.1.43})$$

Utilizando una serie de Fourier para representar función  $u_s$ , es decir,

$$u_s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} w_{\mathbf{g}}(z) \exp(i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad (\text{I.1.44})$$

donde  $\boldsymbol{\tau}$  es un vector de traslación bidimensional y  $\mathbf{g}$  es un múltiplo de los vectores recíprocos de la maya  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$ :

$$\mathbf{g} = 2\pi[g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2],$$

En esta expresión,  $g_1$  y  $g_2$  son enteros y  $\mathbf{g}$  es un múltiplo de los vectores recíprocos definidos por:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 &= 1 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2, \\ \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 &= 0 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1. \end{aligned} \quad (\text{I.1.45})$$

$\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$  son vectores que definen un rombo de lados perpendiculares a  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$ .

Al desarrollar  $u_s$  en serie de Fourier automáticamente se incluye la propiedad de periodicidad mencionada; de tal modo que podemos elegir arbitrariamente el origen de coordenadas, de tal

manera que  $w_g(z) = w_{-g}(z)$  y  $u_s(\mathbf{r})$  sea real. Por otra parte el desarrollo en serie de Fourier puede escribirse de la siguiente manera

$$u_s(\mathbf{r}) = \sum_g \sum_\alpha w_g(z_\alpha) \exp(i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}), \quad (\text{I.1.46})$$

donde  $w_g(z_\alpha) = \frac{1}{a_s} \int_{\mathbf{a}} \exp(-i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}) u_s(z_\alpha, \boldsymbol{\tau}) d\boldsymbol{\tau}$ . Aquí  $w_g(z_\alpha)$  es el coeficiente de Fourier del  $\alpha$ -ésimo plano de átomos localizado a una distancia  $z_\alpha$  de la partícula del fluido;  $a_s$  es el área de la celda unitaria y  $\mathbf{a}$  denota los límites de integración de  $\boldsymbol{\tau}$ .

Introduciendo ahora la aproximación de interacción por pares mencionada anteriormente, tenemos que para

$$u_s(z_\alpha, \boldsymbol{\tau}) = \sum_{l_1, l_2} \sum_k u_{fs}(z_\alpha, \boldsymbol{\tau} + \mathbf{l} + \mathbf{m}_k), \quad (\text{I.1.47})$$

donde  $\mathbf{l} + \mathbf{m}_k$  es un vector que de la posición del  $k$ -ésimo átomo en la celda unitaria cuyas localización está dada por  $\mathbf{l}$ . Definiendo el vector  $\mathbf{t} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{l} + \mathbf{m}_k$ , podemos escribir

$$w_g(z_\alpha) = \frac{1}{a_s} \sum_k \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{m}_k) \int_A \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{t}) u_{fs}(z_\alpha, \mathbf{t}) d\mathbf{t}, \quad (\text{I.1.48})$$

donde  $A$  representa el área completa del  $\alpha$ -ésimo plano.

Ahora es necesario especificar  $u_{fs}$ . Suponiendo que es una función únicamente de la separación  $\rho = (z_\alpha^2 + t^2)^{\frac{1}{2}}$ , podemos integrar sobre  $t$  obteniéndose

$$w_g(z_\alpha) = \frac{2\pi}{a_s} \sum_k \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{m}_k) \int_0^\infty J_0(gt) u_{fs}(\rho) t dt, \quad (\text{I.1.49})$$

donde  $J_0$  es la función de Bessel de primer tipo de orden cero. Si agregamos que  $u_{fs}(\rho)$  es un potencial de LJ y observando que

$$\int_0^\infty J_0(gt) \left( \frac{1}{z^2 + t^2} \right)^{n+1} t dt = \frac{1}{n!} \left( \frac{g}{2z} \right)^n K_n(gz), \quad (\text{I.1.50})$$

donde  $K_n$  es una función de Bessel modificada de segundo tipo. Esta expresión puede evaluarse para  $g = 0$  por medio de la relación

$$\lim_{g \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left( \frac{g}{2z} \right)^n K_n(gz) = \frac{1}{2nz^{2n}}, \quad n > 0. \quad (\text{I.1.51})$$

Para el potencial de Lennard-Jones definido en la ecuación (I.1.41), podemos combinar las ecuaciones (I.1.46), (I.1.49) y (I.1.51) para obtener

$$\frac{u_s(\mathbf{r})}{\varepsilon_{fs}} = \frac{2\pi}{a_s} \sum_\alpha \left\{ \begin{aligned} & q \left( \frac{2}{5} \frac{\sigma_{fs}^{12}}{z_\alpha^{10}} - \frac{\sigma_{fs}^6}{z_\alpha^4} \right) + \\ & \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \sum_{k=1}^q \exp(i\mathbf{g} \cdot [\mathbf{m}_k + \boldsymbol{\tau}]) \left( \frac{\sigma_{fs}^{12}}{30} \left( \frac{g}{2z_\alpha} \right)^5 K_5(gz_\alpha) - 2\sigma_{fs}^6 \left( \frac{g}{2z_\alpha} \right)^2 K_2(gz_\alpha) \right) \end{aligned} \right\}, \quad (\text{I.1.52})$$

donde  $q$  es el número total de átomos por celda unitaria.

Podemos notar que las funciones de Bessel  $K_n(x)$  decaen muy rápidamente conforme  $x$  crece y tienen una forma asintótica:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} K_n(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-x). \quad (\text{I.1.53})$$

Cálculos explícitos muestran que los términos dependientes de  $\tau$  que dan una apreciable contribución a la energía fluido-sólido sobre el intervalo de  $z$  que es físicamente relevante se limitan, de manera frecuente, sólo a los términos provenientes de la superficie plana (*i.e.* cuando  $z_\alpha = z$ , la distancia perpendicular del fluido con la superficie). En este caso la ecuación anterior se puede simplificar obteniéndose,

$$\frac{u_s(r)}{\varepsilon_{fs}} = \frac{2\pi A^6}{a_s^*} \left\{ \begin{aligned} & q \sum_{\alpha} \left( \frac{2A^6}{5z_\alpha^{10}} - \frac{1}{z_\alpha^4} \right) + \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \sum_{k=1}^q \exp(i\mathbf{g}^* \cdot \{\mathbf{m}_k^* + \boldsymbol{\tau}^*\}) \\ & \times \left( \frac{A^6}{30} \left( \frac{q^*}{2z^*} \right)^5 K_{5(q^*z^*)} - 2 \left( \frac{q^*}{2z^*} \right)^2 K_{2(q^*z^*)} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.1.54})$$

en donde se ha utilizado la definición de las variables reducidas:

$$a_s^* = a_s/a_1^2, \quad z^* = z/a_1, \quad g^* = ga_1, \quad A = \sigma_{fs}/a_1. \quad (\text{I.1.55})$$

El vector reducido paralelo a la superficie  $\boldsymbol{\tau}^*$  puede expresarse como una función de las coordenadas cartesianas  $x, y$ ; sin embargo, como veremos posteriormente es más conveniente escribirlo en términos de los vectores  $a_1$  y  $a_2$ . Es decir

$$\boldsymbol{\tau} = s_1 a_1 + s_2 a_2, \quad (\text{I.1.56})$$

donde  $s_1$  y  $s_2$  tiene valores desde 0 hasta 1 de tal forma que la posición de una partícula del fluido puede moverse sobre la celda unitaria. Esta elección del sistema de coordenadas tiene la ventaja de que

$$\mathbf{g}^* \cdot \boldsymbol{\tau}^* = 2\pi(g_1 s_1 + g_2 s_2). \quad (\text{I.1.57})$$

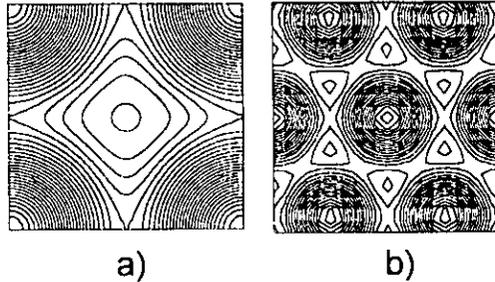


Figura 5: Superficies de contorno de la heterogeneidad energética producida por las superficies (100) y (111), a una distancia,  $z = (2)^{1/6} \sigma_{fs}$ , con  $\sigma_{fs} = \sigma_s$  en la figura se pueden observar las posiciones a, sp y s, esquematizadas en la figura 6.

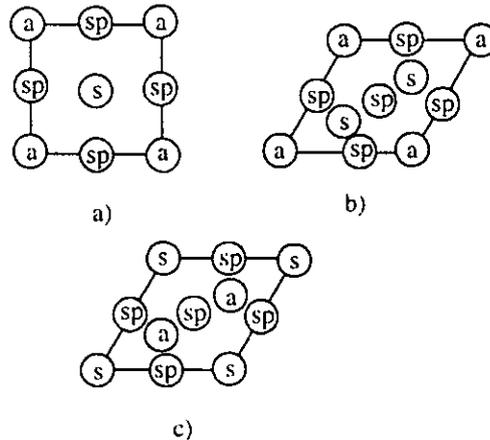


Figura 6: Celdas unitarias, a) 100 fcc; b) 111 fcc; c) grafito. Los círculos con la letra 'a' indican la posición de los átomos sobre la superficie sólida; los sitios de adsorción se denotan por 's', y los puntos silla por 'sp'.

Como puede verse las superficies de contorno presentadas en la figura 5, para los casos de átomos sobre superficies (100) fcc y (111) fcc, se obtienen puntos con máximos, mínimos y puntos silla, éstos se denotan por 'a', 's' y 'sp', respectivamente. En la figura 6, 'a' representa las posiciones de los átomos sobre la superficie cristalina, 'sp' a los puntos silla en la superficie de energía potencial que representan el valor más pequeño de las barreras de potencial y que separan los puntos de adsorción 's', que indican donde la energía es mínima, en esta figura también se presentan los correspondientes al plano basal de grafito.

Para ambas superficies fcc,  $a_1 = a_2 = \sigma_s$ , donde  $\sigma_s$  es la distancia al vecino más cercano en el sólido. Para el plano de grafito  $a_1 = a_2 = \sqrt{3}\sigma_s$ . Si escribimos las posiciones atómicas en términos de  $\tau = s_1 a_1 + s_2 a_2$ , podemos encontrar átomos a  $s_1, s_2 = 0, 0; 1, 0; 0, 1; 1, 1$  (solo un átomo por celda unitaria), para fcc y  $s_1, s_2 = \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ .

De tal manera que

$$\sum_{k=1}^q \exp(i\mathbf{g} \cdot [\mathbf{m}_k + \boldsymbol{\tau}]) = \begin{cases} \exp(i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau}), & \text{para fcc} \\ 2 \cos[\frac{2}{3}\pi(g_1 + g_2) \exp(i\mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\tau})], & \text{para grafito} \end{cases} \quad (\text{I.1.58})$$

y

$$g^* = \begin{cases} \frac{4\pi}{3}[g_1^2 + g_2^2 - g_1 g_2]^{\frac{1}{2}}, & (111) \text{ y grafito} \\ 2\pi(g_1^2 + g_2^2)^{\frac{1}{2}}, & (100) \end{cases} \quad (\text{I.1.59})$$

De esta forma ahora podemos escribir explícitamente las expresiones para la energía de interacción entre el fluido y el sólido. Si definimos  $u_s^* = u_s / \varepsilon_{fs}$ , tenemos

$$u_s^* = E_0(z^*) + \sum_{n>0} E_n(z^*) f_n(s_1, s_2), \quad (\text{I.1.60})$$

con

$$E_0(z^*) = \frac{2\pi q A^6}{a_s^*} \sum_{p=0}^{\infty} \left[ \frac{2A^6}{5(z^* + p\Delta z^*)^{10}} - \frac{1}{(z^* + p\Delta z^*)^4} \right], \quad (\text{I.1.61})$$

donde  $p$  es un entero  $\Delta z^*$  es la distancia reducida entre los planos y

$$E_n(z^*) = \frac{2\pi A^6}{a_s^*} \left[ \frac{A^6}{30} \left( \frac{g_n^*}{2z^*} \right)^5 K_5(g_n^* z^*) - 2 \left( \frac{g_n^*}{2z^*} \right)^2 K_5(g_n^* z^*) \right], \quad (\text{I.1.62})$$

los valores de  $q$ ,  $a_s^*$ ,  $g_n^*$  y  $f_n$  se listan en la tabla 1 para  $n$  hasta 3 para los tres tipos de celdas.

Es posible obtener los parámetros de tamaño  $\sigma_{fs}$  y de energía  $\epsilon_{fs}$ , así como el plano de adsorción  $z$  necesarios para calcular  $u_s$ , de las siguientes reglas combinatorias [27]:

$$\begin{aligned} \sigma_{fs} &= \frac{\sigma_f + \sigma_s}{2} \\ \epsilon_{fs} &= \sqrt{\epsilon_f \epsilon_s} \\ z &= 2^{\frac{1}{6}} \sigma_{fs} \end{aligned} \quad (\text{I.1.63})$$

Este tipo de ecuaciones serán útiles para el desarrollo del presente trabajo.

n	$g_n^*/2\pi$	$f_n(s_1, s_2)/2$
(a) 100, fcc: $q = 1, a_s^* = 1, \Delta z^* = 1/\sqrt{2}$		
1	1	$\cos 2\pi s_1 + \cos 2\pi s_2$
2	$\sqrt{2}$	$\cos 2\pi(s_1 + s_2) + \cos 2\pi(s_1 - s_2)$
3	2	$\cos 4\pi s_1 + \cos 4\pi s_2$
(b) 111, fcc: $q = 1, a_s^* = \sqrt{3}/2, \Delta z^* = \sqrt{2}/3$		
1	$2\sqrt{3}$	$\cos 2\pi s_1 + \cos 2\pi s_2 + \cos 2\pi(s_1 + s_2)$
2	2	$\cos 2\pi(s_1 + 2s_2) + \cos 2\pi(2s_1 + s_2) + \cos 2\pi(s_1 - s_2)$
3	$4/\sqrt{3}$	$\cos 4\pi s_1 + \cos 4\pi s_2 + \cos 4\pi(s_1 + s_2)$
(c) grafito: $q = 2, a_s^* = \sqrt{3}/2, \Delta z^* = \frac{3.40}{1.42\sqrt{3}} = 1.38$		
1	$2\sqrt{3}$	$-\{\cos 2\pi s_1 + \cos 2\pi s_2 + \cos 2\pi(s_1 + s_2)\}$
2	2	$2\{\cos 2\pi(s_1 + 2s_2) + \cos 2\pi(2s_1 + s_2) + \cos 2\pi(s_1 - s_2)\}$
3	$4/\sqrt{3}$	$-\{\cos 4\pi s_1 + \cos 4\pi s_2 + \cos 4\pi(s_1 + s_2)\}$

Tabla 1 Términos para las expresiones de la series de Fourier para las energías fluido-sólido para los arreglos especificados.

## I.2 Organización de las simulaciones por computadora con el método de Monte Carlo

El mayor obstáculo de las simulaciones computacionales es el hecho de la limitación para manejar y almacenar información dentro de una computadora, solamente un mol fluido contiene del orden de  $10^{23}$  partículas, para fines prácticos este número puede ser considerado como infinito. Por lo que en principio es imposible hacer cualquier tipo de cálculo con este enorme número de partículas. Para limitarnos a utilizar un número finito de partículas, dependiendo de la capacidad de la computadora disponible, digamos entre  $10 < N < 10000$ , dentro de un espacio finito (*e.g.* caja cúbica), es necesario utilizar técnicas especiales que nos permitan considerar el efecto de tener un sistema infinito. Esto es, supongamos que se desea conocer las propiedades de un sistema en bulto, éstas difieren de las que se encuentran en contacto con las fronteras, ya que el potencial que experimenta una partícula rodeada de otras partículas del fluido es diferente al que experimenta una que por un lado siente la presencia de una frontera y por el otro el del resto de las partículas del fluido. Este problema se resuelve comúnmente incluyendo condiciones periódicas a la frontera. Si consideramos la caja cúbica, se hacen replicas de la misma, sin traslaparse, hasta llenar completamente el espacio hacia cualquier dirección, una versión en 2D del sistema se presenta en la figura 7. A las partículas creadas por la periodicidad se les denomina imágenes y éstas se moverán de la misma manera que las partículas de la caja principal. De manera que si una partícula abandona la caja principal una de sus imágenes entra por la cara opuesta, manteniéndose constante la densidad del sistema. De esta manera sólo es necesario manejar en la computadora los datos correspondientes a las coordenadas de las partículas de la caja principal.

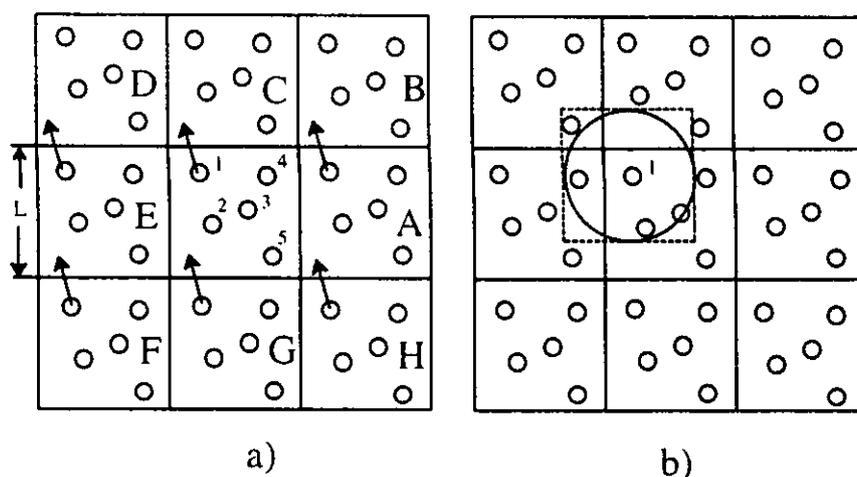


Figura 7: Sistema periódico bidimensional; a) Ilustra como las partículas pueden entrar y salir por los lados de la caja; b) Convención de imagen mínima y corte del potencial, cada caja contiene 5 partículas, la caja centrada en 1 también.

Hasta este momento no se ha resuelto completamente el problema ya que para hacer cualquier tipo de cálculo es necesario tomar en cuenta el potencial que siente cada partícula debido a las  $N - 1$  partículas restantes más todas las imágenes  $i_A, i_B$ , etc., es decir un número infinito de términos. Aún suponiendo adición por pares, esto es imposible en la práctica, por lo que tenemos que limitar el cálculo del potencial, para potenciales de corto alcance esto puede resolverse usando la

convención de imagen mínima, restringiendo las contribuciones al potencial hasta cierto límite. Lo cual es posible gracias a que para potenciales de corto alcance todas las contribuciones importantes desaparecen rápidamente (o son muy pequeñas). La convención de imagen mínima consiste en que para cada partícula de la caja principal, se evalúe el potencial producido por las partículas que la rodean (reales o imágenes), limitándose a un intervalo igual al del tamaño de la caja o menor si el potencial lo permite, a esta distancia se le llama distancia de corte, en la figura 7b, sólo se calcula el potencial sobre la partícula 1 considerando las partículas que están dentro de la caja punteada centrada en 1, si se elige una distancia de corte sólo se consideran las que están dentro del círculo. Esto nos advierte que durante el desarrollo de las simulaciones el tamaño de la caja debe ser tal que las contribuciones del potencial no sean importantes o hayan desaparecido prácticamente para distancias de ese orden.

Una forma en que se pueden codificar las condiciones periódicas y la convención de imagen mínima en Fortran es la siguiente. Si inicialmente, todas nuestras coordenadas  $q \in \{x, y, z\}$  son tales que  $0 < q < L$ ; donde  $L$  es la distancia de un lado de la caja. Cuando una partícula sale por una de las fronteras sólo se incrementa o disminuye el valor de sus coordenadas por un múltiplo entero de  $L$  de tal manera que se encuentre nuevamente entre 0 y  $L$ , esto se cumple cuando,

$$q = q - L * AINT\left(\frac{2 * q}{L} - 1\right). \quad (I.2.1)$$

Para la convención de imagen mínima, supongamos que queremos calcular la distancia entre una partícula real en  $q_1$  y una imagen  $q'_2$ , aquí la prima denota imagen. Debido a que no contamos con las coordenadas de las imágenes no podemos hacer el cálculo de manera directa, es necesario calcular

$$q'_2 = q_2 - L * ANINT\left(\frac{q_2 - q_1}{L}\right), \quad (I.2.2)$$

y posteriormente la distancia de la forma usual<sup>6</sup>.

Para fijar las condiciones externas en las que se encuentra un sistema en particular, *i.e.* presión, volumen, temperatura, etc., se hace uso de los ensambles comúnmente manejados en mecánica estadística, *i.e.* canónico, isotérmico-isobárico o gran canónico. La forma en que se introducen estos ensambles depende del método de simulación empleado. Los métodos más comunes son el de dinámica molecular (DM) y el de Monte Carlo (MC). La DM es un método determinista mientras que el de MC es estocástico. La simplificación de los potenciales, necesaria para llevar al cabo las consideraciones teóricas que hacemos en la presente tesis, nos impide usar el método de DM, debido a las divergencias que se producen ocasionadas por las discontinuidades de los pozos y barreras de potencial, es por ello que el método de MC es más adecuado para el presente estudio y por ello haré una breve descripción de este método para los ensambles usados. Cabe mencionar que por el momento no estamos interesados en evaluar las propiedades dinámicas de este tipo de sistemas, para lo cual el método de DM sería el apropiado, lo cual es factible si se suavizan los potenciales.

### 1.2.1 Simulaciones en los ensambles canónico e isotérmico-isobárico

El método de Monte Carlo fue desarrollado por Von Neumann, Ulam y Metropolis a fines de la segunda guerra mundial. Su nombre es debido al uso extensivo de números aleatorios para los

<sup>6</sup> AINT, da el valor entero truncado del argumento, en formato real.

ANINT, da el valor entero más cercano del argumento, en formato real.

(La codificación de estas condiciones puede hacerse de muchas formas alternativas).

cálculos. Este método se usa para generar un muestreo del espacio de configuraciones a partir del ensamble escogido. Para un ensamble canónico, es necesario calcular

$$\langle O \rangle_{NVT} = \frac{\int dr O(r) \exp(-\beta u(r))}{\int dr \exp(-\beta u(r))}, \quad (I.2.3)$$

donde  $\langle O \rangle_{NVT}$  significa promedio sobre el ensamble canónico. Sin embargo, esto no es posible hacerse de manera continua por lo que es necesario discretizar de la siguiente manera:

$$\langle O \rangle_{NVT} = \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} O_{\tau} \exp(-\beta u(r_{\tau}))}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp(-\beta u(r_{\tau}))}. \quad (I.2.4)$$

Es decir lo que se intenta es calcular el numerador y el denominador anterior por separado usando técnicas de muestreo no uniformes. Estas técnicas consisten en escoger números aleatorios a partir de una distribución, que caracteriza al ensamble, la cual nos permita la evaluación de las funciones concentrándose en las regiones del espacio que dan contribuciones más importantes a la integral. De manera que ahora la tarea es encontrar una secuencia de estados aleatoriamente, tales que cada estado ocurra con una probabilidad apropiada. Esto se resuelve construyendo una cadena de Markov tal que tenga como distribución límite<sup>7</sup>,  $\rho = \rho_{ens}$ . Una cadena de Markov es una secuencia de estados que satisfacen dos condiciones:

1) Cada estado pertenece a un conjunto finito de estados  $\{q_1, q_2, \dots, q_m, q_n, \dots\}$  llamado espacio de estados.

2) Un estado únicamente depende del estado inmediato anterior.

Dos estados  $q_m$  y  $q_n$  están ligados por la probabilidad de transición  $\pi_{mn}$ , la cual es la probabilidad de ir de un estado  $m$  a un estado  $n$ . La distribución límite debe satisfacer la ecuación de valores propios

$$\rho = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \pi^{\tau} \rho^{(1)} = \pi \rho \quad (I.2.5)$$

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \rho_n,$$

donde  $\rho^{(1)}$  representa el estado inicial,  $\pi^{\tau}$  es la matriz de transición aplicada  $\tau$ -veces y  $\sum_n \pi_{mn} = 1$ . Esta es la matriz de transición para una cadena de Markov irreducible o ergódica. Una cadena irreducible o ergódica, es aquella en la cual cada estado puede ser eventualmente accesado desde cualquier otro estado (Teorema de Perron-Frobenius) [28]. El que la distribución tenga un límite, implica que la cadena es independiente de las condiciones iniciales  $\rho^{(1)}$ . En el caso de los fluidos, la matriz de transición es enorme y no conocemos sus elementos, sin embargo conocemos la distribución límite de la cadena que tiene como elementos,  $\rho_m = \rho_{ens}$ , para cada punto en el espacio de configuraciones, de tal manera que podemos encontrar los elementos de matriz que satisfacen las condiciones anteriores. Una manera de encontrar esta matriz de manera sencilla es imponiendo la condición de reversibilidad microscópica o micro-reversibilidad, es decir

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm} \quad (I.2.6)$$

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \sum_m \rho_n \pi_{nm} = \rho_n \sum_m \pi_{nm} = \rho_n,$$

<sup>7</sup>En esta sección usaré,  $\rho$ , como la distribución de estados del ensamble.

recuperando así la misma condición de valores propios anterior.

El primer esquema para construir una trayectoria en el espacio de configuraciones fue propuesto por Metropolis, *et al*, en 1953 y consiste en lo siguiente. Si los estados  $m$  y  $n$  son distintos, puede ocurrir que  $\rho_m \geq \rho_n$  ó  $\rho_m < \rho_n$  de tal manera que

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= \alpha_{mn}, \text{ para } \rho_m \geq \rho_n \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn} \frac{\rho_n}{\rho_m}, \text{ para } \rho_m < \rho_n, \end{aligned} \quad (I.2.7)$$

y por completez

$$\pi_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} \pi_{mn}, \text{ para } \rho_m = \rho_n, \quad (I.2.8)$$

donde  $\alpha$  es una matriz estocástica simétrica, lo que permite que se satisfagan las condiciones de la distribución límite y micro-reversibilidad para los tres casos  $\rho_m = \rho_n$ ,  $\rho_m < \rho_n$  y  $\rho_m > \rho_n$ . Existen otras soluciones que pueden obtenerse, ver referencia [28].

Para implementar la solución de Metropolis para la matriz de transición, es necesario especificar la matriz estocástica  $\alpha$ . Esta matriz se construye de tal manera que lleve al sistema de un estado  $m$  a un estado vecino  $n$  con igual probabilidad. Es decir, existe cierta libertad en elegir  $\alpha$  con la única constricción de que  $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$ . Una definición útil aunque arbitraria, se muestra en el esquema de la figura 8a, en ella se muestran seis átomos en el estado  $m$ ; para construir un estado vecino  $n$ , se selecciona un átomo  $i$  aleatoriamente y se desplaza de su posición  $r_i^m$  a  $r_i^n$  dentro de un cuadrado,  $S$ , con igual probabilidad. Este cuadrado tiene lados  $2r_{\max}$  y está centrado en  $r_i^m$ . (En 3D se debe usar un cubo). En la computadora contamos con un número grande,  $N_s$ , pero finito de posiciones dentro de  $S$ , debido a esto,  $\alpha$  se define

$$\begin{aligned} \alpha_{mn} &= \frac{1}{N_s}, \quad r_i^n \in S \\ \alpha_{mn} &= 0, \quad r_i^n \notin S. \end{aligned} \quad (I.2.9)$$

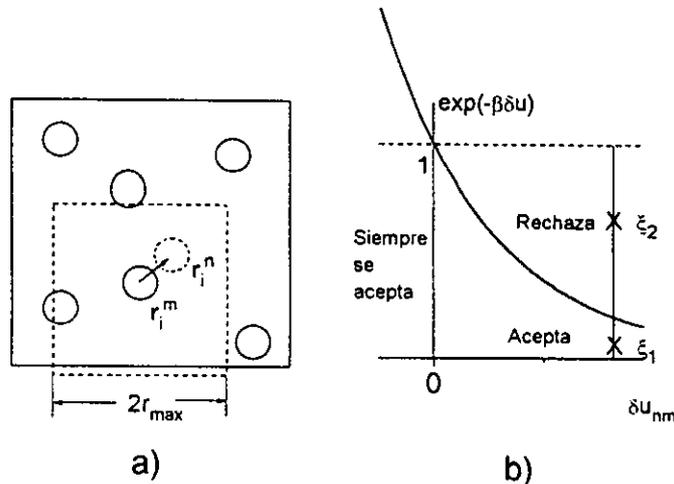


Figura 8: Ilustración esquemática del algoritmo de Metropolis Monte Carlo; a) Generación de un estado vecino  $n$  a partir de un estado  $m$ , b) Aceptación de los nuevos estados para un ensemble canónico.

El parámetro  $r_{\max}$  fija el tamaño de  $S$  y controla también la convergencia de la cadena de Markov. De esta forma el algoritmo queda implementado, una forma de codificarlo en Fortran es la siguiente<sup>8</sup>:

$$\begin{aligned} i &= INT(n * RAN(seed)) + 1 \\ qn(i) &= q(i) + (2 * RAN(seed) - 1) * rmax. \end{aligned} \quad (I.2.10)$$

Para cada ensamble en particular es apropiado hacer que los elementos de matriz de  $\alpha$ , dependan de las probabilidades relativas para el estado inicial  $m$  y el estado final  $n$ . Considerando esto si  $\delta u_{nm} = u_n - u_m \leq 0$ , entonces,  $\rho_n \geq \rho_m$  y si  $\delta u_{nm} > 0$ , entonces,  $\rho_n < \rho_m$  y se aplican las condiciones anteriormente mencionadas. Con  $u_n = u(\mathbf{q}_n)$ , i.e. si se hace un desplazamiento de la partícula  $i$ , como se ha mencionado, figura 8a, para obtener un estado vecino  $n$  a partir de un  $m$ , el cálculo se reduce a

$$\delta u_{nm} = \sum_{j=1}^N u(q_{ij}^n) - \sum_{j=1}^N u(q_{ij}^m), \quad (I.2.11)$$

donde las sumas anteriores excluyen al átomo  $i$ . Si  $\delta u_{nm} \leq 0$ , entonces,  $\rho_n \geq \rho_m$  y la nueva configuración es aceptada. Si  $\delta u_{nm} > 0$ , entonces,  $\rho_n < \rho_m$  y entonces el movimiento se acepta con probabilidad  $\rho_n/\rho_m$ . Para un ensamble canónico este cociente puede expresarse como el factor de Boltzmann de la diferencia de la energía

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta u_n)}{Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta u_m)} = \exp(-\beta \delta u_{nm}). \quad (I.2.12)$$

Para aceptar el movimiento con probabilidad  $\exp(-\beta \delta u_{nm})$ , se genera un número aleatorio  $\xi$  uniformemente entre  $(0, 1)$ . Si  $\xi < \exp(-\beta \delta u_{nm})$  el movimiento es aceptado, como se ilustra en la figura 8b. Si durante la simulación se obtiene que  $\delta u_{nm} > 0$  y se elige un número,  $\xi_1$ , entonces se acepta el movimiento, pero si se elige,  $\xi_2$ , el movimiento es rechazado, de tal manera que el sistema permanece en el estado  $m$  con probabilidad finita  $\pi_{mm}$ . Este procedimiento puede resumirse, observando que se acepta cualquier movimiento con una probabilidad igual al mínimo de  $(1, \exp(-\beta \delta u_{nm}))$ .

Una ventaja del método de MC es que este puede adaptarse a cualquier tipo de ensamble. Wood en 1968 [28], mostró que este método puede extenderse a un ensamble isotérmico-isobárico. En este ensamble el número de partículas  $N$ , la temperatura  $T$  y la presión  $P$  se mantienen fijas, mientras que el volumen  $V$  puede variar, debido a ello se le caracteriza con las siglas  $NPT$ . En un ensamble  $NPT$  los promedios de una propiedad  $O$ , están dados por,

$$\langle O \rangle_{NPT} = \frac{\int_0^{\infty} dV \exp(-\beta PV) V^N \int ds O(\mathbf{s}) \exp(-\beta u(\mathbf{s}))}{Z_{NPT}} \quad (I.2.13)$$

En la ecuación anterior,  $\mathbf{s} = (s_1, s_2, \dots, s_N)$  es un conjunto de coordenadas escaladas tal que  $\mathbf{s} = L^{-1} \mathbf{q}$ , y

$$Z_{NPT} = \int dV \exp(-PV/kT) \int dr \exp(-u(r)/kT). \quad (I.2.14)$$

<sup>8</sup>INT, da el valor entero truncado en formato entero.

RAN, da un número aleatorio entre  $(0,1)$ .

El esquema de Metropolis se implementa mediante la generación de una cadena de estados, de Markov, cuya distribución límite sea proporcional a  $\exp(-\beta(PV + u(\mathbf{s})) + N \ln V)$  y el método para generarla es sólo una extensión del anteriormente discutido.

Cada nuevo estado se genera mediante el desplazamiento de una partícula aleatoriamente o haciendo un cambio de volumen de  $V_m$  a  $V_n$

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_i^n &= \mathbf{s}_i^m + \delta s_{\max}(2\xi - 1) \\ V_n &= V_m + \delta V_{\max}(2\xi - 1), \end{aligned} \quad (I.2.15)$$

donde, de manera usual  $\xi$  es un número generado aleatoriamente entre  $(0, 1)$ , mientras que  $\xi$  es un vector de componentes aleatorias igualmente generados entre  $(0, 1)$  y  $\mathbf{1}$  es el vector  $(1, 1, 1)$ .  $\delta s_{\max}$  y  $\delta V_{\max}$  controlan los cambios máximos en las coordenadas escaladas de las partículas y en el volumen de la caja de simulación, respectivamente. Estos parámetros deben ser ajustados para producir una aceptación total entre el 35 – 50% [28]. Una vez que el nuevo estado  $n$  se ha producido se calcula la cantidad

$$\delta H_{nm} = \delta u_{nm} + P(V_n - V_m) - N\beta^{-1} \ln(V_n/V_m), \quad (I.2.16)$$

esta cantidad se encuentra relacionada con el cambio en la entalpía del sistema al pasar de un estado  $m$  a un estado  $n$ . Los movimientos son aceptados con la probabilidad igual al mínimo de  $(1, \exp(-\beta\delta H_{nm}))$  usando las técnicas discutidas anteriormente. La diferencia más importante de este ensamble y el canónico es que cuando se hace un cambio de volumen la densidad de el líquido cambia. Debido a ello hay que tener cuidado con las condiciones de corte de potencial y de imagen mínima.

La organización de las simulaciones para cualquier ensamble se dividen en tres partes: Inicialización, Equilibrio y la Producción.

1. Inicialización: En la inicialización se propone una configuración de las partículas del fluido, ésta puede ser una distribución aleatoria de las partículas sobre una celda cúbica (o cuadrada en 2D).
  - (a) Para un ensamble canónico es necesario ajustar el número de partículas con las dimensiones de la celda fijando la densidad deseada.
2. Equilibrio: Con objeto de llevar al sistema hasta el estado termodinámico de interés es necesario hacer una corrida en el ensamble adecuado, lo suficientemente larga, hasta que sólo se observen fluctuaciones de los parámetros que caracterizan al sistema, *e.g.* energía, densidad, número de partículas enlazadas, etc.
3. Producción: Finalmente, en la producción se hace un muestreo lo suficientemente largo para que los promedios de los valores encontrados en cada una de las configuraciones aceptadas sean prácticamente constantes.

Uno de los promedios más importantes que regularmente se hace es el cálculo de la función de distribución de pares, debido a que con ella podemos calcular las propiedades termodinámicas del sistema además de que es una de las propiedades que es posible medir experimentalmente, como ya se ha mencionado anteriormente.

Una forma de escribir los algoritmos para los ensambles canónico e isotérmico-isobárico es [29]:

1. Ensamble canónico, se fija el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ :

- 1) Se especifica el estado inicial  $\mathbf{q}_i$  del sistema proponiendo una configuración inicial de partículas.
- 2) Se genera un nuevo estado  $\mathbf{q}_{i+1}$ , mediante el desplazamiento de una partícula. (Este paso se repite hasta obtener estabilidad o convergencia).
- 3) Calcular el cambio en la energía  $\delta u$ .
- 4) Si  $\delta u < 0$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2).
- 5) Calcula  $\exp(-\beta\delta u)$
- 6) Genera un número aleatorio  $\xi \in (0, 1)$ .
- 7) Si  $\xi < \exp(-\beta\delta u)$ , acepta el nuevo estado y regresa a 2).
- 8) De otra forma, se mantiene el estado anterior y se regresa al paso 2).

2. Ensamble isotérmico-isobárico, se fijan el número de partículas  $N$ , la presión  $P$  y la temperatura  $T$ :

- 1) Especifica el estado inicial  $\mathbf{q}_i$  del sistema (volumen y coordenadas iniciales).
- 2) Genera aleatoriamente un volumen nuevo, cambiando longitud de la caja  $L$ , reescala las coordenadas de manera consistente con el nuevo volumen (Este paso se repite hasta obtener estabilidad o convergencia).
- 3) Se genera un nuevo estado  $\mathbf{q}_{i+1}$ , mediante el desplazamiento de una partícula.
- 4) Calcula el cambio  $\delta H$
- 5) Si el cambio en  $\delta H < 0$ , acepta la nueva configuración y regresa al paso 2).
- 6) Calcula  $\exp(-\beta\delta H)$
- 7) Genera un número aleatorio  $\xi \in (0, 1)$ .
- 8) Si  $\xi$  es menor que  $\exp(-\beta\delta H)$ , acepta la nueva configuración y regresa al paso 2).
- 9) De otra forma, se mantiene la configuración anterior y regresa al paso 2).

Los algoritmos anteriores se repiten el número de iteraciones necesarias, tanto para la parte de Equilibrio como para la de Producción hasta alcanzar las fluctuaciones en el promedio de la propiedad calculada y/o la convergencia deseada.

### I.2.2 Simulaciones en el ensamble gran-canónico

Para el caso del ensamble gran-canónico, se fija el potencial químico,  $\mu, V, T$ , mientras que el número de partículas  $N$  se permite fluctuar. Los promedios de la cantidad  $O$  están dados por

$$\langle O \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (N!)^{-1} V^N z^N \int d\mathbf{r} O(\mathbf{r}) \exp(-\beta u(\mathbf{r}))}{Q_{\mu VT}}, \quad (\text{I.2.17})$$

donde  $z = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3$  es la actividad,  $\Lambda = (\beta\hbar^2/2\pi m)^{1/2}$  la longitud de onda térmica de de Broglie y  $Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \exp(\mu\beta N) \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-\beta H_N)$ . La forma de construir la cadena de Markov en este

ensamble es de tal forma que su distribución límite sea  $\exp(-\beta(u(r) - N\mu) - \ln N! - 3N \ln \Lambda + N \ln V)$ . En la literatura se pueden encontrar muchas formas de generar esta cadena, sin embargo la forma que usaremos es la descrita por Norman y Filinov en 1969. Esta técnica consiste de tres pasos diferentes:

- 1) Desplazamiento de partículas.
- 2) Destrucción de partículas
- 3) Creación de partículas

El primer paso se hace de la misma forma que se ha venido usando. Si una partícula es destruida el cociente de las probabilidades de los dos estados es  $\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp(-\beta\delta u_{nm}) \exp(-\beta\mu) \frac{N\Lambda^3}{V}$ , en términos de la actividad

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp(-\beta\delta u_{nm} + \ln(\frac{N}{zV})) = \exp(-\beta\delta D_{nm}), \quad (1.2.18)$$

con  $N$  el número de partículas en el estado  $m$ , donde se ha definido la función de destrucción  $\delta D_{nm}$ . La destrucción de una partícula se acepta con probabilidad  $\min(1, \exp(-\beta\delta D_{nm}))$  de la forma usual. Análogamente, para la creación de una partícula

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp(-\beta\delta u_{nm} + \ln(\frac{zV}{N+1})) = \exp(-\beta\delta C_{nm}), \quad (1.2.19)$$

definiendo la función de creación  $\delta C_{nm}$ . La condición de reversibilidad microscópica se satisface haciendo que la probabilidad de crear una partícula sea la misma que la de destruirla. Generalmente se le da la misma probabilidad a los tres pasos *i.e.* 1/3. El algoritmo se puede escribir de la siguiente manera [29]:

1. Asigna una configuración inicial con  $N$  partículas dentro del volumen  $V$ , con un potencial químico fijo  $\mu$ ; fija el estado  $\mathbf{q}_i$ .
2. Elige aleatoriamente con igual probabilidad alguno de los siguientes puntos: Desplazar, Destruir o Crear.
3. Desplazar:
  - (a) Se genera un nuevo estado  $\mathbf{q}_{i+1}$ , mediante el desplazamiento de una partícula. (Este paso se repite hasta obtener estabilidad o convergencia, una vez llegada termina.)
  - (b) Calcular el cambio en la energía  $\delta u$ .
  - (c) Si  $\delta u < 0$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2.
  - (d) Calcula  $\exp(-\beta\delta u)$
  - (e) Genera un número aleatorio  $\xi \in (0, 1)$ .
  - (f) Si  $\xi < \exp(-\beta\delta u)$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2.
  - (g) De otra forma, se mantiene el estado anterior y regresa al paso 2.
4. Destruir:
  - (a) Se genera un nuevo estado  $\mathbf{q}_{i+1}$ , mediante la destrucción temporal de una partícula del sistema.

- (b) Calcula  $\exp(-\beta\delta D_{nm})$
- (c) Si  $\exp(-\beta\delta D_{nm}) > 1$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2.
- (d) Genera un número aleatorio  $\xi \in (0, 1)$ .
- (e) Si  $\xi < \exp(-\beta\delta D_{nm})$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2.
- (f) De otra forma, se mantiene el estado anterior y regresa al paso 2.

5. Crear:

- (a) Se genera un nuevo estado  $q_{i+1}$ , mediante la creación temporal de una partícula del sistema.
- (b) Calcula  $\exp(-\beta\delta C_{nm})$
- (c) Si  $\exp(-\beta\delta D_{nm}) > 1$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2.
- (d) Genera un número aleatorio  $\xi \in (0, 1)$ .
- (e) Si  $\xi < \exp(-\beta\delta D_{nm})$ , acepta el nuevo estado y regresa al paso 2.
- (f) De otra forma, se mantiene el estado anterior y regresa al paso 2.

Estos algoritmos fueron empleados durante el desarrollo de las simulaciones computacionales. No obstante, debido a las características particulares de los modelos estudiados, fue necesario adecuarlos para representar a los fluidos asociativos, como se verá posteriormente.

### 1.2.3 Características específicas para la simulación de fluidos asociativos

Durante el desarrollo de las simulaciones computacionales pueden observarse algunas particularidades cuando se aplican a los modelos asociativos.

La primera de ellas es el de permitir la formación y el rompimiento de los enlaces, es decir es necesario ajustar los desplazamientos máximos de las partículas, *i.e.*  $r_{\max}$ , de tal forma que se permita la coincidencia de las partes asociativas. Por ejemplo, si usamos el modelo de Cummings-Stell y hacemos desplazamientos menores de  $\sigma - L - w$ , no es posible llegar hasta el pozo de potencial atractivo debido a la anchura de la barrera. Esto es, suponiendo que iniciamos de una configuración en la que no haya partículas enlazadas, nunca se enlazará ninguna partícula, obteniendo un resultado evidentemente erróneo. Esto también se aplica para el modelo direccional, dependiendo de la localización del sitio atractivo. Para resolver este problema, se usaron dos desplazamientos máximos de diferentes,  $\mathbf{r}_{\max} = (r_{\max}, r'_{\max})$ , uno lo suficientemente grande para saltar la barrera de potencial, (*i.e.* del orden de  $\sigma$  y el otro del orden de  $w$ ) para permitir el muestreo dentro del pozo. Este esquema se ha aplicado con éxito en modelos 3D [9]. Necesariamente,  $r_{\max}$  se debe fijar a un valor lo suficientemente grande para asegurar la formación y el rompimiento de enlaces. Ambos desplazamientos se toman de una distribución uniforme en los intervalos  $(0, r_{\max})$  y  $(0, r'_{\max})$ , respectivamente, y se usan con la misma probabilidad.

Para el ensamble  $NPT$ , se permite la variación del volumen, las coordenadas de las partículas deben ser reescaladas, de manera que la forma de los complejos, (dependiendo del modelo usado dímeros, trímeros etc.) cambia y en ocasiones disminuye sustancialmente la aceptación de las configuraciones nuevas debido a que las barreras de potencial 'bloquean' el desplazamiento. Debido a ello las variaciones del volumen deben ser del orden del pozo de potencial o lo suficientemente grandes para 'brincarla', dependiendo de la aceptación que se obtenga.

Por otra parte, para los potenciales direccionales, suponiendo que el espacio es isotrópico, se deben generar rotaciones de las partículas con objeto de permitir la interacción de los sitios hacia cualquier dirección del espacio y no sólo en direcciones preferenciales. De la misma manera en que se controla la convergencia de la cadena de Markov para traslaciones, aquí se agregan rotaciones máximas dependiendo de los grados de libertad del sistema  $\delta\theta_{\max}$ .

Los modelos de asociación producen la formación de partículas enlazadas que pueden ser desde dímeros, cadenas o complejos de muy diversas formas. Con objeto de mejorar el muestreo estadístico es posible aplicar la técnica de Metropolis, haciendo desplazamientos y rotaciones de los complejos formados, generando diferentes estados del sistema que mediante la traslación y la rotación de partículas individuales son difícil de acceder (en ocasiones prácticamente imposible). Esto produce en consecuencia una convergencia más rápida de la cadena de Markov.

Es claro que tanto las traslaciones y las rotaciones de complejos no modifican su forma. Con objeto de encontrar un mejor muestreo estadístico es necesario cambiar adecuadamente la conformación de los complejos [30]. Para el caso de cadenas, el cambio más sencillo es hacer rotación de las partículas alrededor de cada enlace. Desafortunadamente estos desplazamientos no son eficientes para cadenas largas, ya que aún cuando, pequeñas rotaciones alrededor de cada enlace puede producir cambios conformacionales de diferentes partes de la misma cadena, pueden ocurrir frecuentes traslapes con otras partículas de la misma cadena o de otras. Para resolver estos problemas se han propuesto diferentes esquemas en los que se intenta cambiar la configuración de las cadenas, localmente o hasta globalmente. Este tipo de desplazamientos consiste en seleccionar aleatoriamente una cadena  $i$ , así como un segmento  $j$ , de alguno de sus extremos. Posteriormente se elige un ángulo de torsión aleatoriamente para cada una de las partículas del segmento  $j$ , y se reconstruye dicho segmento eligiendo también aleatoriamente uno de los extremos [31]. La nueva conformación se acepta o se rechaza de acuerdo con el procedimiento de Metropolis, anteriormente mencionado. Este procedimiento se conoce con el nombre de reptación si se fija el segmento,  $j = 1$ , y crecimiento cuando  $j$  es mayor. Si el modelo permite la generación de complejos más complicados que las cadenas, es posible generalizar un procedimiento análogo al mencionado.

## I.3 Ideas básicas de la teoría de ecuaciones integrales

### I.3.1 Ecuación de Ornstein-Zernike y sus aproximaciones

En 1914 Ornstein-Zernike (OZ) propusieron la ecuación:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int h(r_{13})c(r_{23})dr_3 \quad (\text{I.3.1})$$

donde  $c(r)$  es la *función de correlación directa* y  $h(r) = g(r) - 1$ , es la medida de la influencia total de la partícula 1 sobre la partícula 2 a una distancia  $r$ . La integral anterior es llamada convolución. La ecuación de OZ no es nada más que la definición de  $c(r)$ . Esto es, si  $h(r)$  es conocida,  $c(r)$  puede calcularse. La idea detrás de la ecuación de OZ es la de dividir  $h(r)$ , en dos partes una directa y otra indirecta. La parte directa es, como su nombre lo dice, la función de correlación directa  $c(r)$ . La parte indirecta, es la integral de convolución, que nos da la correlación de 1 y 2 debido a la presencia de 3. Este efecto se pesa por la densidad y se promedia sobre todas las posiciones de las partículas 3.

No obstante la ecuación de OZ es sólo una identidad que no puede resolverse sin introducir una relación de cerradura, sobre  $h$  ó  $c$ . Existen varias relaciones de cerradura que se han propuesto, las más comunes son la aproximación de Percus-Yevick (PY) y la de red de cadena hipertejida (RCH), ambas fueron formuladas en los años cincuenta. La aproximación de PY, fue originalmente derivada usando técnicas de la teoría de campo y posteriormente derivada por Stell por medio de un análisis detallado de los desarrollos en diagramas de  $h(r)$  y  $c(r)$ . Mostrando que es posible obtenerla ignorando ciertos tipos de gráficas de  $c(r)$ . La aproximación RCH, es derivada gracias al esfuerzo de un gran número de autores, aunque puede atribuirse principalmente a Rushbrooke y Scoins, [27], esta ecuación es también el resultado de un análisis gráfico de  $c(r)$  reteniendo solamente gráficas de un cierto tipo. El análisis gráfico usado para la derivación de PY y de RCH es un poco complicado y no lo presentaré aquí. Debo mencionar que estas ecuaciones pueden derivarse también usando la teoría de funcionales, como lo mostró Lebowitz y Percus [27]. La aproximación de PY toma la siguientes formas:

$$\begin{aligned} c(r) &\simeq y(r)f(r) \\ \text{ó } h(r) - c(r) &\simeq y(r) - 1, \end{aligned} \quad (\text{I.3.2})$$

donde  $y(r) = g(r) \exp(\beta u(r))$ , es la función de cavidades y  $f(r) = [\exp(-\beta u(r)) - 1]$ , es la función de Mayer [14]. La de RCH puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} g(r) &\simeq \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)] \\ \text{ó } h(r) - c(r) &\simeq \ln y(r), \end{aligned} \quad (\text{I.3.3})$$

y la aproximación esférica media (EM)

$$\begin{aligned} g(r) &\simeq \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)] \\ &= \exp[-\beta u^{ref}(r)] \{1 + h(r) - c(r) - \beta u^{ultra}(r)\}, \end{aligned} \quad (\text{I.3.4})$$

que para el caso de esferas duras es,

$$\begin{aligned} h(r) &\simeq -1, & r < \sigma \\ c(r) &\simeq -\beta u(r), & r > \sigma. \end{aligned} \quad (\text{I.3.5})$$

La aproximación PY es muy buena para fluidos de esferas duras, pero no es tan exitosa para potenciales de largo alcance. Por otra parte, RCH es buena para el estudio de soluciones iónicas pero poco satisfactoria para fluidos de coraza dura.

Sin embargo, la relación entre  $c(r)$  y  $h(r)$  es complicada en el espacio  $r$ , y es simple en el espacio de Fourier, en donde la ecuación OZ se convierte en

$$\begin{aligned} \tilde{h}(k) &= \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k) \\ \text{ó} \quad \tilde{c}(k) &= \frac{\tilde{h}(k)}{1 + \rho \tilde{h}(k)}, \end{aligned} \quad (I.3.6)$$

donde

$$\tilde{h}(k) = \int_0^{\infty} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) h(r) dr, \quad (I.3.7)$$

es la transformada de Fourier de  $h(r)$ .

Para sistemas que incluyen mezclas de  $m$  especies de partículas, la ecuación OZ toma la forma

$$h^{ij}(r_{12}) = c^{ij}(r_{12}) + \sum_{k=1}^m \rho^k \int h^{ik}(r_{13}) c^{kj}(r_{23}) dr_3, \quad (I.3.8)$$

donde  $h^{ij}(r)$  y  $c^{ij}(r)$  son las funciones de correlación totales y directas entre las especies  $i$  y  $j$ ,  $\rho^i$  es la densidad de partículas de especie  $i$ . La aproximación de PY esta dada por

$$h^{ij}(r) - c^{ij}(r) = y^{ij}(r) - 1. \quad (I.3.9)$$

### I.3.2 Ecuaciones integrales para la descripción de asociación química

La teoría para describir fluidos con asociación química fue iniciada por Andersen y más tarde fue desarrollada por Wertheim en los ochentas [3,4,8]. La teoría común de fluidos utiliza los desarrollos en funciones de Mayer definida anteriormente. En presencia de los efectos de asociación química o en otras palabras de una interacción fuerte y de alcance finito, es conveniente presentar la función de Mayer de otra manera. El potencial de interacción entre partículas se presenta como la suma del potencial no asociativo (*e.g.* esferas duras, Lennard-Jones, etc.) y potencial asociativo (*e.g.* pozo profundo con ancho pequeño),

$$\beta u(r) = \beta u^{(non)}(r) + \beta u^{(as)}(r), \quad (I.3.10)$$

y entonces la función de Mayer se presenta en la siguiente manera

$$\begin{aligned} f &= \exp(-\beta u) - 1 = \exp(-\beta u^{(non)} - \beta u^{(as)}) - 1 \\ &= ((\exp(-\beta u^{(non)}) - 1) + 1)((\exp(-\beta u^{(as)}) - 1) + 1) - 1 \\ &= (\exp(-\beta u^{(non)}) - 1)(\exp(-\beta u^{(as)}) - 1) + (\exp(-\beta u^{(non)}) - 1) + (\exp(-\beta u^{(as)}) - 1) \\ &= f_{non} f_{as} + f_{non} + f_{as} = f_{non} + f_{as}(f_{non} + 1) \\ &= f_{non} + f_{as} \exp(-\beta u^{(non)}) = f_{non} + F_{as}, \end{aligned} \quad (I.3.11)$$

donde se han hecho las definiciones  $f_{non} = (\exp(-\beta u^{(non)}) - 1)$ ,  $f_{as} = (\exp(-\beta u^{(as)}) - 1)$  y  $F_{as} = f_{as} \exp(-\beta u^{(non)})$ . Wertheim hizo un análisis del desarrollo diagramático del gran potencial y la

distribución de una partícula (de densidad de partículas  $\rho(i)$ ), haciendo una clasificación de los diagramas que aparecen en el desarrollo de la función  $\rho(i)$ , de tal manera que los diagramas que no contienen la función  $F_{as}$  corresponden a la densidad de las partículas no enlazadas y por otra parte clasificó los diagramas correspondientes a las partículas que si participan en enlaces. Wertheim, también hizo una clasificación parecida para funciones de correlación de segundo orden (función de correlación de pares) y propuso la ecuación integral parecida a la ecuación de Ornstein-Zernike. A esta ecuación se le llama comúnmente en la literatura ecuación de WOZ (Wertheim-Ornstein-Zernike) y tiene la siguiente forma,

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\gamma\delta} \rho_{\gamma\delta} \int c_{\alpha\gamma}(r_{12}) h_{\delta\beta}(r_{23}) dr_3, \quad (I.3.12)$$

donde los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a diferentes estados (enlazados y libres) de las partículas,  $h_{\alpha\beta}(r)$  y  $c_{\alpha\beta}(r)$  son las funciones parciales de correlación total y las funciones parciales de correlación directa entre las partículas con los estados señalados respectivamente. Este conjunto de ecuaciones contiene, no sólo una densidad como la ecuación de OZ, sino un conjunto de densidades,  $\rho_{\gamma\delta}$ , correspondientes a los estados de las partículas (enlazados y libres). La matriz de densidades para el caso de dímeros tiene la siguiente forma

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho & \rho_0 \\ \rho_0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (I.3.13)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad de las partículas que no participan en enlaces (partículas libres). La ecuación de WOZ solamente representa una parte de la formulación de un problema. Si la matriz de densidades contiene la densidad de monómeros, el problema necesita ser complementado por la ecuación de autoconsistencia. En el caso de dímeros esta ecuación tiene la siguiente forma, [3,4].

$$\rho = \rho_0 + \rho_0^2 4\pi \int_0^\infty dr r^2 y_{00}(r) F_{as}(r), \quad (I.3.14)$$

donde  $y_{00}(r)$  es la función parcial de correlación de cavidades. Esta ecuación es el análogo a la ley de acción de masas, involucrando en este caso a las funciones de correlación.

Para poder resolver la ecuación de WOZ debe complementarse por una relación de cerradura, análogamente al caso sin asociación pueden usarse varias relaciones. Si usamos la aproximación de Percus-Yevick asociativa (PYA), las funciones parciales de cavidades están relacionadas con las funciones de correlación de la siguiente forma

$$y_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0} + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r), \quad (I.3.15)$$

y la relación de cerradura de la cadena hipertejida asociativa (CHA) es,

$$c_{\alpha\beta}(r) = [1 + f_{non}(r)] \exp\{\gamma_{\alpha\beta}(r)\} - \delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0} - \gamma_{\alpha\beta}(r) + \exp\{\gamma_{\alpha\beta}(r)\} F_{as}(r), \quad (I.3.16)$$

donde  $\gamma_{\alpha\beta}(r) = h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)$ .

La ecuación de WOZ se resuelve con la ecuación de autoconsistencia para la densidad y la aproximación de cerradura. En muchos casos la solución se hace numéricamente. No obstante para algunos casos, donde las interacciones asociativas son lo suficientemente simples, es posible obtener la solución analítica del problema.

## I.4 Ejemplo, simulaciones de discos duros en un ensamble canónico y solución de ecuaciones Ornstein-Zernike

El análogo en dos dimensiones de las esferas duras (en 3D), son los discos circulares con fronteras impenetrables (discos duros). Experimentalmente es posible observar la formación de monocapas moleculares, debido a la adsorción de dichas moléculas sobre superficies bien caracterizadas. En muchos casos, las moléculas adsorbidas se comportan cualitativamente como un fluido en 2D. El estudio de los sistemas en 2D es de gran interés, dado su potencial para representar la observaciones experimentales y por su simplicidad para el manejo de teorías aproximadas, como las provenientes de las ecuaciones integrales y de desarrollos perturbativos [6]. La descripción microscópica de las monocapas adsorbidas sobre superficies ideales, así como sus transiciones de fase, han sido objeto de muchas investigaciones teóricas, las cuales incluyen simulaciones computacionales y ecuaciones integrales. De tal manera que en la literatura puede encontrarse un extenso estudio al respecto de modelos para fluidos simples en dos dimensiones, tales como discos duros, partículas con interacción de Lennard-Jones, así como también de mancuernas planas (*hard dumbbells*) y otros objetos duros en 2D, (ver, *e.g.* [6, 32-37] y referencias allí citadas).

El potencial de interacción,  $u(r)$ , para un sistema de discos duros idénticos, es de la misma forma que para el caso esferas duras, definido en la ecuación (I.1.24), pero con el vector,  $\mathbf{r}$ , restringido a 2D. A continuación se muestra un pequeño estudio realizado como ejemplo para un sistema de discos duros, iniciando con la solución de la ecuación de OZ, ecuación (I.2.20), con la aproximación de PY, ecuación (I.2.21), ambas con,  $\mathbf{r}$ , vector en 2D. Los resultados de estas ecuaciones se comparan con los resultados de algunas simulaciones desarrolladas en un ensamble canónico<sup>9</sup>, *NST*, el cual se ha presentado en la sección I.2.1.

El algoritmo numérico usado para resolver las ecuaciones integrales en 2D usa las transformadas de Henkel o (Bessel-Fourier), a diferencia del caso 3D que usa las transformadas de Fourier.

$$h(r) = (2\pi)^{-1} \int_0^{\infty} \tilde{h}(k) J_0(kr) k dk, \quad (I.4.1)$$

$$\tilde{h}(k) = 2\pi \int_0^{\infty} h(r) J_0(kr) r dr,$$

donde  $J_n(x)$  es la función de Bessel de primer tipo de orden  $n$ . Con objeto de hacer los cálculos numéricamente es necesario reemplazar estas ecuaciones por las series finitas (desarrollos de Bessel-Fourier) [38]:

$$h(r_i) = \frac{1}{\pi R^2} \sum_{j=1}^N \tilde{h}(k_j) \frac{J_0(k_j r_i)}{J_1^2(k_j R)}, \quad (I.4.2)$$

$$\tilde{h}(k_j) = \frac{4\pi}{K^2} \sum_{i=1}^N h(r_i) \frac{J_0(k_j r_i)}{J_1^2(K r_i)},$$

donde  $r_i = \lambda_i/K$ ,  $k_i = \lambda_i/R$  y  $R \equiv r_N$ ,  $K \equiv k_N$ , que son los límites computacionales de  $r$  y  $k$ ;  $\lambda_i$  es la  $i$ -ésima raíz de  $J_0(x) = 0$ , de tal manera que  $r_i$  y  $k_i$  no están espaciados igualmente.

<sup>9</sup>Para el caso bidimensional denotaremos el ensamble canónico por, *NST*, donde  $S$  es la superficie en lugar del  $V$  volumen.

Nótese que la elección de  $N$  y  $R$  es suficiente para determinar todas las  $r_i$  y  $k_i$ , ya que  $K = \lambda_N/R$ . Para poder discretizar el problema es necesario suponer que  $h(r)$  tiende a cero para  $r > R$ , lo cual implica que la transformada de Fourier  $h(k)$  sólo es necesario calcularse para  $k$  espaciadas por algún número finito, de orden de  $\pi/R$ . Gracias a ello  $h(r)$ , que originalmente esta definida para  $r > R$ , sólo es necesario conocer un número finito de puntos  $N$ . Debido a lo cual no es necesario considerar frecuencias  $k$  mayores que  $K = \lambda_N/R$ , de manera que es posible hacer los desarrollos de Bessel-Fourier anteriores [38]. Para resolver las ecuaciones integrales con el modelo de discos duros se escribió un código en Fortran, apéndice 1, en dicho código se hicieron las transformadas de Hankel usando los coeficientes de Bessel-Fourier calculados como se menciona anteriormente. Con objeto de comparar los resultados provenientes de las ecuaciones integrales, se desarrollaron simulaciones computacionales usando el método de Monte Carlo, para lo cual también se escribió un código en Fortran para un ensamble  $NST$ , apéndice 2.

### Resultados

Durante la simulación se evaluaron las funciones de distribución radial, para diferentes densidades  $\rho = 0.133, 0.383$  y  $0.831$ , figura 9. En ella se observa gran similitud comparadas con los resultados obtenidos de las ecuaciones integrales.

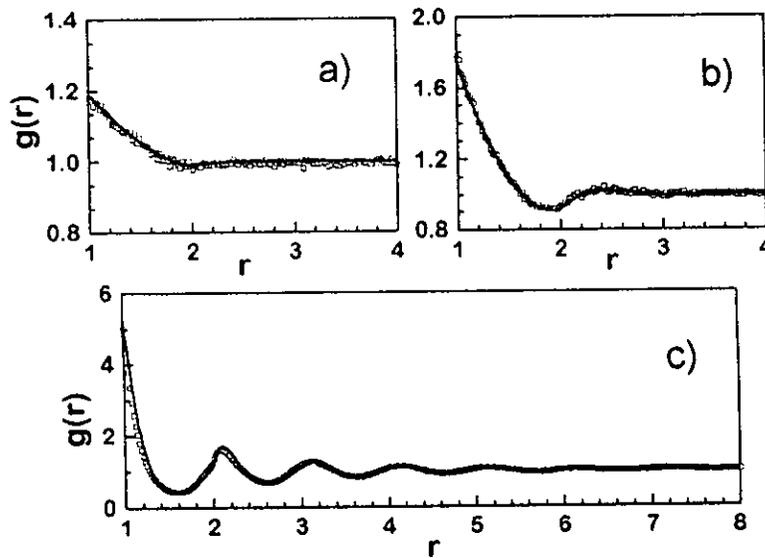


Figura 9: Funciones de distribución de pares para discos duros; MC (cuadros) y PY (línea sólida). Para las densidades a) 0.133; b) 0.383 y c) 0.831.

Utilizando los resultados anteriores es posible obtener la ecuación de estado del sistema evaluando la ecuación del virial,

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{1}{4} \rho \beta \int_0^{\infty} r u'(r) g(r) 2\pi r dr, \quad (I.4.3)$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{1}{2} \pi \rho \sigma^2 g(\sigma),$$

extrapolando los datos hasta  $g(r = \sigma^+)$ , tabla 2.

$\rho$	$g^{PY}(\sigma)$	$\beta P^{PY}/\rho$	$g^{MC}(\sigma)$	$\beta P^{MC}/\rho$
0.13	1.19	1.25	1.18	1.25
0.38	1.74	2.05	1.77	2.07
0.83	5.10	7.66	5.00	7.53

**Tabla 2** Valores de contacto  $g(\sigma)$  y presiones reducidas  $\beta P/\rho$  obtenidas de la ecuación de estado del virial calculados a partir de datos PY (Percus-Yevick) y MC (Monte Carlo) para discos duros;  $\rho$  es la densidad del sistema.

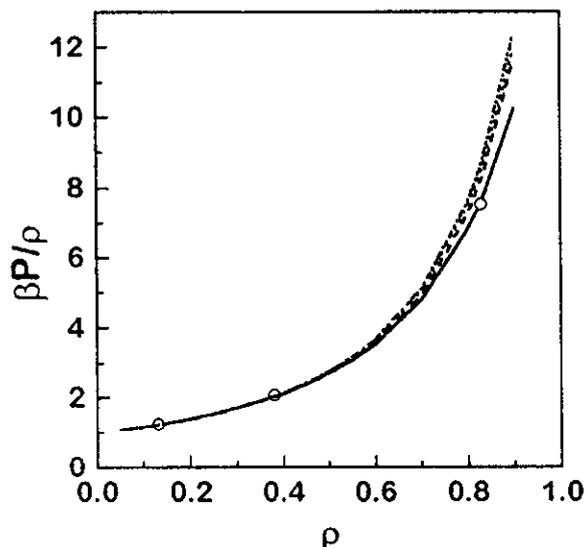


Figura 10: Ecuación de estado de un fluido de discos duros, calculados a partir de PY (línea sólida), ec. (I.4.4) (línea guiones), ec. (1.4.5) (línea punto y guión) y ec. (1.4.6) (línea de dos puntos y guión). También se muestran los resultados obtenidos con MC (círculos).

En la figura 10 se grafican los resultados presentados en la tabla 2, complementados con los que se reportan en el artículo de Lado, [39]. También se comparan con diversas ecuaciones de estado para discos duros provenientes de la "teoría de partícula escalada" (SPT, *scaled particle theory*)<sup>10</sup> desarrollada por Reiss, Frisch y Lebowitz (I.4.4) y una mejora presentada por Henderson en 1975 (I.4.5).

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{(1-y)^2}, \quad (\text{I.4.4})$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1+y^2/8}{(1-y)^2}, \quad (\text{I.4.5})$$

<sup>10</sup>Esta teoría se basa en la interpretación del potencial químico como el trabajo reversible necesario para insertar una molécula en un baño de moléculas del mismo tipo, [17].

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1}{(1-y)^2} + \frac{0.128y^2}{(1-y)^2} - \frac{0.043y^4}{(1-y)^3}. \quad (1.4.6)$$

Podemos observar que los valores de  $\beta P/\rho$  se incrementan conforme se incrementa la densidad del fluido y que los resultados MC y PY son muy semejantes para las densidades estudiadas, análogamente a lo encontrado por Lado en [39]. Las ecuaciones de estado provenientes de SPT sólo ajustan para bajas densidades bajas e intermedias, no siendo así para densidades altas, como lo observo Henderson en [6].

Aún cuando este estudio ya se había hecho anteriormente, este desarrollo, fue importante para adquirir experiencia con el uso de las técnicas de Monte Carlo y el manejo de los métodos para resolver las de ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike, por lo que se considero importante presentarlo. Por otra parte, sirvió para verificar el funcionamiento de nuestros códigos limitando el potencial para este caso particular.

## II. Estudio de fluidos asociativos bidimensionales usando simulaciones computacionales y ecuaciones integrales del tipo de Ornstein-Zernike

En la sección I.4 se inició el estudio de los sistemas en 2D, como se mencionó, este tipo de sistemas son de gran interés. Generalmente el estudio de los sistemas en 2D es importante para la ciencia de superficies y de interfaces. La teorías desarrolladas para modelos de fluidos simples han mostrado ser satisfactorias, [6, 40, 41]. A diferencia de los fluidos simples el comportamiento de los sistemas asociativos proporciona una mayor diversidad de estructuras que pueden formarse sobre la superficie. Las reacciones sobre las superficies determinan en gran parte la estructura de la monocapa. De acuerdo con un mecanismo común en la química de superficies llamado Langmuir-Hinshelwood las partículas reaccionan o se asocian, si éstas se encuentran adsorbidas sobre la superficie [5]. La teoría desarrollada por Wertheim, ver sección I.3.2, ha sido aplicada para el estudio de sistemas en 3D, la precisión de esta teoría se ha determinado comparando con los resultados provenientes de simulaciones computacionales, mostrando ser adecuada para muchos modelos. No obstante para los sistemas en 2D, sólo nos hemos enterado del comentario de Sear y Jackson en la sección de conclusiones de su trabajo reciente, [42], donde se menciona que los resultados para un modelo 2D de dimerización de discos no han sido satisfactorios. Lo cual es sorprendente debido a que para 3D, la teoría es adecuada y para el caso unidimensional la teoría es exacta [43].

### II.1 Modelo asociativo con simetría radial

#### II.1.1 Introducción

En esta sección se presenta un estudio hecho para un modelo asociativo con simetría radial en 2D, el cual es el análogo al modelo propuesto por Cummings y Stell para 3D, descrito en la sección I.1.3, ecuación (I.1.30). Por su simplicidad este modelo es de interés académico y práctico. El presente estudio comprende la solución numérica de ecuaciones integrales del tipo de OZ, para los regímenes de formación de dímeros y cadenas, así como el desarrollo de simulaciones computacionales usando el método de MC en los ensambles *NST*, *NPT* y  $\mu ST$ . Para los regímenes mencionados presentamos las comparaciones de los resultados de la teoría y la simulación. La aplicación de los tres diferentes ensambles permite la verificación independiente de los resultados obtenidos, además de la obtención diferentes propiedades en cada uno de ellos. Los datos provenientes del ensamble *NPT*, pueden servir para construir la ecuación de estado para dicho modelo asociativo. Por otra parte, la simulación en el ensamble gran canónico es importante debido a que se puede estudiar la transición de fase gas-líquido, la cual ocurre en este modelo bajo las condiciones de vulcanización, sin embargo esta tarea requiere de un estudio independiente.

#### Descripción del Modelo

Consideramos un sistema de discos de dos componentes (*A* y *B*) del mismo tamaño a una densidad  $\rho$  equimolar (i.e.  $\rho_A = \rho_B = 0.5\rho$ ). El potencial usado, ecuación (I.1.30), permite la interpenetración de las corazas entre los discos *A* y *B*, de tal manera que la longitud de enlace *L* es menor que el diámetro de la coraza  $\sigma$ . Sin pérdida de generalidad supondremos  $\sigma = 1$ . Para este estudio es preferible escribir la ecuación (I.1.30), separando la parte de referencia de la parte asociativa de manera análoga a lo hecho con la ecuación (I.1.26), de la siguiente manera:

$$u_{ij}(r) = u_{ij}^{hd}(r) + (1 - \delta_{ij})u_{us}(r), \quad (\text{II.1.1})$$

donde *i* y *j* son las especies y toman los valores *A* y *B*,  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ,

$$u_{AA}^{hd}(r) = u_{BB}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq 1 \\ 0, & r > 1 \end{cases}, \quad (\text{II.1.2})$$

es la interacción entre discos duros,

$$u_{AB}^{hd}(r) = u_{BA}^{hd}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq L - 0.5w, \\ D, & L - 0.5w < r \leq 1, \\ 0, & r > 1, \end{cases} \quad (\text{II.1.3})$$

y

$$u_{as}(r) = \begin{cases} 0, & r \leq L - 0.5w, \\ -\varepsilon_{as} - D, & L - 0.5w < r \leq L + 0.5w, \\ 0, & r > L + 0.5w, \end{cases} \quad (\text{II.1.4})$$

es la interacción asociativa entre discos que pertenecen a diferentes especies. El parámetro  $w$  es el ancho del pozo atractivo entre los discos. El parámetro  $D$  es irrelevante para los siguientes cálculos; se toma de tal modo que se cumpla la condición  $\exp[-D/kT] \simeq 0$ . La estructura de los complejos formados debido a la asociación de los discos depende de  $L$ . De la misma manera que en el caso 3D, para  $L + 0.5w < 0.5$  sólo pueden formarse dímeros  $AB$ , como resultado de la asociación. Para  $L - 0.5w > 0.5$  y  $L + 0.5w < 1/\sqrt{3}$ , se permite la formación  $\dots ABA\dots$  ó  $\dots BAB\dots$ , así como también anillos (*i.e.* cadenas cerradas). Para valores grandes de  $L$ , se permite la vulcanización de discos debido a la geometría de las interacciones, como se mostró en la figura 3, sección I.1.3.

En este trabajo, se han fijado los parámetros  $L = 0.4499$  y  $L = 0.51$  con  $w = 0.1$  para los casos de dimerización y formación de cadenas, respectivamente, tanto para el desarrollo teórico como el de simulación. Para el caso de vulcanización de partículas  $L = 0.78$  y  $w = 0.1$ , para las simulaciones MC.

Para los propósitos de nuestro estudio, definimos la función de Mayer para la interacción entre especies de la siguiente forma [44]

$$f^{ij}(r) = f_{non}^{ij}(r) + (1 - \delta_{ij})F_{as}(r), \quad (\text{II.1.5})$$

donde  $i, j$  toman los valores  $A$  y  $B$ ,

$$\begin{aligned} f_{non}^{ij}(r) &= \exp[-\beta u_{ij}^{hd}(r)] - 1, \\ F_{as}(r) &= \exp[-\beta u_{AB}^{hd}(r)] \{ \exp[-\beta u_{as}(r)] - 1 \}. \end{aligned} \quad (\text{II.1.6})$$

En esta sección aplicaremos la teoría de ecuaciones integrales para fluidos asociativos, presentada en la sección I.3.2. La extensión de la teoría de Wertheim para fluidos asociativos en los cuales los potenciales asociativos tienen simetría esférica fue desarrollada por Kalyuzhny y Stell [9]. Para describir el modelo en consideración aplicamos la ecuación de Wertheim Ornstein-Zernike (I.3.12), que en el caso de mezclas (consideraremos mezcla equimolar de dos componentes) tiene la siguiente forma, ver ecuación (I.3.8),

$$h^{ij}(r) = c^{ij}(r) + \sum_l \int c^{il}(r') \sigma^l h^{lj}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) dr', \quad (\text{II.1.7})$$

donde los superíndices  $i, j$  corresponden a las especies de partículas (en nuestro caso toman los valores  $A$  y  $B$ );  $\sigma^j$ , así como también,  $h^{ij}(r)$  y  $c^{ij}(r)$  son matrices que definiremos para los casos de dimerización y polimerización, separadamente.

Para el caso en el que la geometría del potencial sólo permite la formación de dímeros, *i.e.*  $L + 0.5w < 0.5$ , las funciones  $h^{ij}(r)$  y  $c^{ij}(r)$  son matrices simétricas de  $2 \times 2$  que consisten de funciones de correlación parciales,

$$t^{ij}(r) = \begin{pmatrix} t_{00}^{ij}(r) & t_{01}^{ij}(r) \\ t_{10}^{ij}(r) & t_{11}^{ij}(r) \end{pmatrix}, \quad (\text{II.1.8})$$

donde  $t$  puede ser  $h$  ó  $c$ ; los subíndices 0 y 1 corresponden a estados no enlazados y enlazados de partículas, respectivamente. Para el caso de mezclas, la matriz de densidades  $\sigma^j$ , que para el régimen de dimerización fue introducida en la ecuación, (I.3.13), toma la siguiente forma

$$\sigma^j = \begin{pmatrix} \rho^j & \rho_0^j \\ \rho_0^j & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.1.9})$$

donde,  $\rho^j$  y  $\rho_0^j$ , son la densidad total y la densidad de partículas no enlazadas, ambas de especie  $j$ , respectivamente. La ecuación del tipo de OZ, (II.1.7), se ha resuelto usando la cerradura Percus-Yevick asociativa,

$$y_{\alpha\beta}^{ij}(r) = h_{\alpha\beta}^{ij}(r) + \delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0} - c_{\alpha\beta}^{ij}(r), \quad (\text{II.1.10})$$

donde  $y_{\alpha\beta}^{ij}(r)$  son las funciones de distribución parciales de cavidades, definidas para el caso de dímeros por la relación [44]

$$h_{\alpha\beta}^{ij}(r) + \delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0} = [1 + f_{nom}^{ij}(r)] y_{\alpha\beta}^{ij}(r) + \delta_{\alpha 1} \delta_{\beta 1} (1 - \delta_{ij}) F_{as}(r) y_{00}^{ij}(r). \quad (\text{II.1.11})$$

La relación entre partículas no enlazadas de cada especie y la densidad total esta dada por [44],

$$\rho^a = \rho_0^a + \rho_0^a \rho_0^b \int dr F_{as}(r) y_{00}^{ab}(r). \quad (\text{II.1.12})$$

Esta ecuación puede verse como el análogo de la ley de acción de masas, como se mencionó anteriormente. De esta forma el problema es ahora completo y se resolvió numéricamente usando iteraciones directas. El algoritmo numérico para resolver las ecuaciones integrales para modelos 2D, incluye la transformada de Bessel-Fourier, como se ha presentado en el ejemplo para discos duros, sección 1.4, siguiendo el método de Lacló [38, 39].

Nuestro interés se centro en la obtención de las funciones de distribución totales entre especies  $g^{ij}(r)$ , las cuales, en términos de las funciones de correlación parciales,  $h_{\alpha\beta}^{ij}(R)$ , y la concentración de partículas no enlazadas  $X_0^j = \rho_0^j / \rho^j$ , tienen la siguiente forma,

$$g^{ij}(r) = 1 + h_{00}^{ij}(r) + X_0^i h_{01}^{ij}(r) + X_0^j h_{10}^{ij}(r) + X_0^i X_0^j h_{11}^{ij}(r). \quad (\text{II.1.13})$$

Los resultados obtenidos se discutirán después de la presentación de la teoría para el caso de la formación de cadenas y de la descripción de las simulaciones computacionales. De la misma manera que para el caso de dimerización nuestra tarea consiste en resolver la ecuación WOZ, (II.1.7). Sin embargo, debido a que la distancia de enlace es mayor, comparado con el caso de dimerización, las partículas  $A$  y  $B$  pueden participar en estados de dos enlaces, además de estar libres y participar

en un enlace, esto incrementa la dimensión de la matriz de las funciones de correlación de especies, obteniéndose

$$t^{ij}(r) = \begin{pmatrix} t_{00}^{ij}(r) & t_{0G}^{ij}(r) & t_{0G'}^{ij}(r) & t_{0\Gamma}^{ij}(r) \\ t_{G0}^{ij}(r) & t_{GG}^{ij}(r) & t_{GG'}^{ij}(r) & t_{G\Gamma}^{ij}(r) \\ t_{G'0}^{ij}(r) & t_{G'G}^{ij}(r) & t_{G'G'}^{ij}(r) & t_{G'\Gamma}^{ij}(r) \\ t_{\Gamma 0}^{ij}(r) & t_{\Gamma G}^{ij}(r) & t_{\Gamma G'}^{ij}(r) & t_{\Gamma\Gamma}^{ij}(r) \end{pmatrix}. \quad (\text{II.1.14})$$

Análogamente, la matriz de densidades es ahora [45, 46],

$$\sigma^j = \begin{pmatrix} \sigma_{\Gamma}^j & \sigma_G^j & \sigma_{G'}^j & \sigma_0^j \\ \sigma_G^j & 0 & \sigma_0^j & 0 \\ \sigma_{G'}^j & \sigma_0^j & 0 & 0 \\ \sigma_0^j & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.1.15})$$

Los elementos de esta matriz (parámetros de densidad,  $\sigma_{\xi\gamma}$  con  $(\xi, \gamma = 0, 1, 2, 3)$ ), que provienen de la clasificación de diagramas en el desarrollo de la densidad de una partícula [45], se relacionan con las densidades parciales  $\rho_{\alpha}^j$  de la siguiente manera,

$$\sigma_0^j = \rho_0^j, \quad \sigma_G^j = \rho_G^j + \rho_0^j, \quad \sigma_{\Gamma}^j = \rho_0^j + \rho_G^j + \rho_{G'}^j + \rho_{\Gamma}^j = \rho^j, \quad (\text{II.1.16})$$

donde  $\rho^j$  es la densidad total de las partículas de especie  $j$ . El subíndice  $\alpha$ , de  $\rho_{\alpha}^j$ , denota los estados de las partículas no enlazadas ( $\alpha = 0$ ), con un enlace ( $\alpha = G$  ó  $G'$ ), y con dos enlaces ( $\alpha = \Gamma$ ), respectivamente. En el caso de formación de cadenas, la función  $y_{\alpha\beta}^{ij}(r)$  es relacionada con la función de correlación de pares mediante la siguiente definición [45, 46],

$$h_{\alpha\beta}^{ij}(r) + \delta_{\alpha 0}\delta_{\beta 0} = (1 + f_{non}^{ij}(r))y_{\alpha\beta}^{ij}(r) + F_{as}y_{00}^{ij}(r)(\delta_{\alpha G}\delta_{\beta G'} + \delta_{\alpha G'}\delta_{\beta G}). \quad (\text{II.1.17})$$

De manera similar a estudios previos de fluidos que forman cadenas por asociación [46], aplicaremos aquí la aproximación de cadena ideal (CI). Bajo esta aproximación todas las funciones de correlación directas y de pares con uno o dos subíndices  $\Gamma$  se suponen son cero, i.e.  $t_{\Gamma\Gamma}^{ij}(r) = t_{\alpha\Gamma}^{ij}(r) = 0$  (donde  $t$  es  $h$  y  $c$ , de manera apropiada). Para una discusión detallada de la aproximación de CI referimos a [45, 46]. Para propósitos de nuestro estudio, necesitamos mencionar que bajo la aproximación de CI, la densidad de especies con un enlace y doblemente enlazadas puede expresarse en términos de la densidad de especies no enlazadas, de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \rho_G^A &= \rho_0^A(\rho_0^A + \rho_G^B)I_{as}, \\ \rho_{\Gamma}^A &= \rho_G^A\rho_{G'}^A/\rho_0^A, \end{aligned} \quad (\text{II.1.18})$$

donde

$$I_{as} = 2\pi \int_0^{\infty} dr F_{as}(r)y_{00}^{AB}(r)r. \quad (\text{II.1.19})$$

Una relación simple entre los elementos de la matriz  $\sigma$  bajo la aproximación de CI [46],

$$\frac{\sigma_{\Gamma}^j}{\sigma_G^j} = \frac{\sigma_{G'}^j}{\sigma_0^j}; \quad \frac{\sigma_G^j}{\sigma_0^j} = m^j = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \rho I_{as}}, \quad (\text{II.1.20})$$

donde  $m^j$  es el número promedio de partículas de especie  $j$  por cadena. Es necesario mencionar que  $\sigma_G^j/\sigma_G^j = m^j$ , es la definición de la longitud de la cadena promedio. No obstante, la igualdad  $\sigma_G^j/\sigma_0^j = m^j$  corresponde a la aproximación de CI. Conociendo el potencial asociativo entre las especies, *i.e.* para un cierto valor de energía de asociación  $AB$ , la ecuación (II.1.20) define explícitamente la longitud de la cadena promedio,  $m$ , debido a que la mezcla  $AB$  es equimolar ( $m = m^i = m^j$ ). El parámetro  $m$  sólo aparece en la teoría en el contexto de la aproximación de cadena ideal. Bajo esta aproximación, la longitud de la cadena promedio esta controlada mediante la elección de una energía de asociación  $\beta\epsilon_{as}$ , de tal manera que es posible obtener un valor deseado de  $m$ , para una densidad dada, seleccionando apropiadamente el valor de  $\beta\epsilon_{as}$ .

La función de distribución de pares total,  $g^{ij}(r)$ , se ha calculado usando la siguiente relación [46],

$$g^{ij}(r) = \frac{1}{\rho^i \rho^j} \sum_{\alpha\beta} \sigma_{0\alpha}^i g_{\alpha\beta}^{ij}(r) \sigma_{\beta 0}^j =$$

$$= 1 + h_{00}^{ij}(r) + \frac{2}{m^j} h_{0G}^{ij}(r) + \frac{2}{m^i} h_{G0}^{ij}(r) + \frac{2}{m^j m^i} (h_{GG}^{ij}(r) + h_{GG'}^{ij}(r)). \quad (\text{II.1.21})$$

La solución numérica del problema incluye la ecuación (II.1.7), la aproximación de Percus-Yevick (II.1.10), complementada por la ecuación CI y (II.1.20).

Con objeto de hacer una comparación de los resultados provenientes de las ecuaciones WOZ, se desarrollaron simulaciones computacionales, aplicando la técnica de muestreo de Metropolis Monte Carlo, como se hizo en la sección I.4. La celda unitaria en el plano  $xy$  se eligió cuadrada ( $l_x = l_y = l$ ) y se pusieron condiciones periódicas en las direcciones  $x, y$ . En los ensambles  $NST$  y  $NPT$ , se fijó un número de partículas total,  $N = 300$ , bajo condiciones equimolares ( $N_A = N_B = N/2$ ). En el  $\mu ST$  se fijó el tamaño de la celda unitaria de tal manera de que el número de partículas se mantuviera del orden de 300, fijando  $\mu = \mu^A = \mu^B$ .

En todos los ensambles usados se hicieron desplazamientos de partículas individuales y de los complejos enlazados, como se ha descrito en la sección I.2.3. Consideramos que una simulación ha terminado cuando la energía promedio en  $NST$ , densidad promedio en  $NPT$  y fracciones de partículas enlazadas promedio en cualquier ensamble, no tengan fluctuaciones mayores al 5%. En el ensamble  $NPT$  las configuraciones iniciales se tomaron de las configuraciones en equilibrio de simulaciones a presiones más bajas o energías de asociación más bajas, con objeto de obtener más rápidamente el equilibrio del sistema. Para todas las densidades y todas las energías de enlace, el sistema fue equilibrado con  $2 \times 10^6$  configuraciones. Los promedios sobre los ensambles son acumulados sobre al menos  $10^7$  configuraciones. Las funciones de distribución de pares fueron evaluadas a partir de los histogramas actualizándolos cada  $10^3$  configuraciones con un paso de  $0.02\sigma$ .

Para el caso de vulcanización de especies, hemos considerado la región de estados termodinámicos lejanos a la transición de fase, coexistencia gas-líquido.

### II.1.2 Resultados de teoría y simulaciones para dimerización

Procediendo ahora con la descripción de los resultados obtenidos para el caso de dimerización  $A + B \rightleftharpoons AB$ .

La dependencia de la fracción de partículas no enlazadas obtenida a partir de las simulaciones y de la solución de las ecuaciones del tipo OZ con la cerradura de PY, para los valores de energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 2.0$  y  $\beta\epsilon_{as} = 5.0$ , se muestra en la tabla 3 y en la figura 11.

MC ensamble		$\rho$	$X_0^{MC}$	$X_0^{EI}$	$X_0^{BS}$
$\beta\epsilon_{as} = 2.0$					
(NPT)	$\beta P=0.1$	0.088	0.907	0.905	0.847
(NVT)		0.133	0.860	0.857	0.787
(NVT)		0.202	0.786	0.789	0.708
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-1$	0.323	0.659	0.681	0.590
(NPT)	$\beta P=0.5$	0.325	0.656	0.679	0.588
(NVT)		0.372	0.615	0.641	0.545
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=0$	0.494	0.488	0.553	0.440
(NPT)	$\beta P= 1.0$	0.522	0.460	0.535	0.416
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=1$	0.655	0.341	0.456	0.306
(NPT)	$\beta P= 3.0$	0.895	0.157	0.340	0.132
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=3$	0.898	0.157	0.339	0.130
(NPT)	$\beta P= 5.0$	1.050	0.068	0.279	0.051
$\beta\epsilon_{as} = 5.0$					
(NPT)	$\beta P=0.1$	0.093	0.473	0.473	0.373
(NVT)		0.130	0.419	0.413	0.322
(NVT)		0.203	0.335	0.336	0.257
(NPT)	$\beta P=0.5$	0.383	0.205	0.235	0.169
(NPT)	$\beta P=1.0$	0.600	0.120	0.170	0.102
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-1$	0.605	0.120	0.169	0.101
(NVT)		0.680	0.093	0.152	0.082
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=0$	0.833	0.064	0.124	0.048
(NPT)	$\beta P=3.0$	0.943	0.035	0.108	0.047

**Tabla 3.** Resultados MC y de EI para la condición de dímeros usando el modelo de asociación simétrica en 2D, ( $L = 0.4499, w = 0.1$ ); fracción de partículas no enlazadas  $X_0^{MC}$  de MC; lo mismo  $X_0^{EI}$  de la teoría de EI y  $X_0^{BS}$  usando el ajuste de acuerdo con la ecuación de estado de Ballance-Speedy (BS).

En ambas energías de asociación, observamos que la fracción de monómeros, *i.e.* las partículas que no están enlazadas, disminuye con el incremento de la densidad del fluido. Sólo para densidades bajas del fluido, los resultados de las ecuaciones de WOZ con la cerradura de PY coinciden suficientemente bien con los datos provenientes de las simulaciones. No siendo así para densidades altas e intermedias. Esta tendencia ha sido mencionada en el trabajo de Kalyuzhnyi, *et al*, para el caso de 3D [44], y se atribuye a las inexactitudes de la función de cavidades dentro de la coraza dura de las partículas bajo la aproximación de PY. Para mejorar la dependencia de la fracción de monómeros con respecto de la densidad, hemos aplicado el procedimiento que incluye la ecuación de estado de Ballance-Speedy (BS) para discos duros [47]. La idea atrás de esto, es la de usar una ecuación de estado exitosa para discos duros y calcular la función de cavidades, dentro de la coraza dura de las partículas, para la fracción de empacamiento efectivo de una mezcla de discos y mancuernas duras.

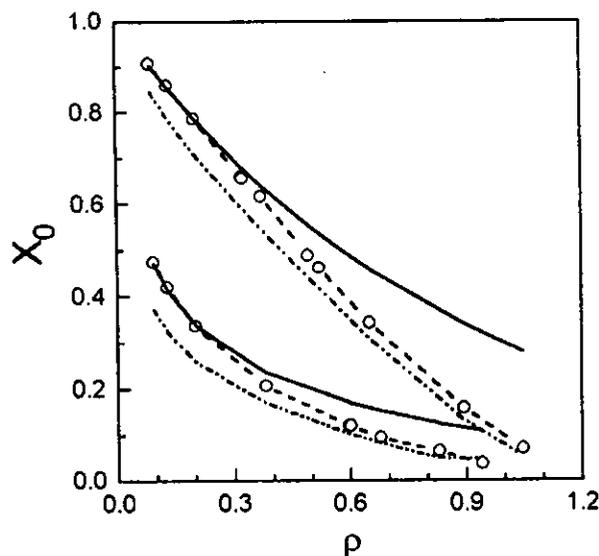


Figura 11: Dependencia de las partículas no enlazadas para el sistema de dimerización  $X_0$  con respecto de la densidad total del fluido  $\rho$ , obtenidas con PY (línea sólida) y con MC (círculos unidos con línea de guiones). La línea de puntos-guiones corresponde al ajuste de BS [47]. Las energías de asociación son  $\beta\epsilon_{as} = 2$  (conjunto líneas y símbolos superiores) y  $\beta\epsilon_{as} = 5$  (conjunto de líneas y símbolos inferiores). La longitud de enlace es  $L = 0.4499$  y  $w = 0.1$ .

Esta metodología se describe en detalle en la referencia [44]. Observamos que el ajuste de la función de cavidades, de acuerdo con esta aproximación, proporciona una mejora en el comportamiento de la fracción de monómeros en la región de altas densidades. No obstante, para la región de bajas densidades esta aproximación no es buena. Estas tendencias son muy similares a las observadas para el modelo en 3D [44]. Para concluir, podemos aplicar la ecuación integral del tipo OZ con la cerradura de PY para bajas densidades y ajustar la función de cavidades de acuerdo con una ecuación de estado razonable en la región de altas densidades. Posiblemente una ecuación de estado más exitosa que la de Ballance-Speedy, pudiese mejorar los resultados para la fracción de monómeros en toda la región de densidades. No obstante, esta opción no ha sido investigada. Debemos mencionar que las imprecisiones de las propiedades estructurales que se obtienen al usar la aproximación de WOZ-PY, son del mismo orden que las que se obtienen al ajustar la función de cavidades. La aproximación esférica promedio extendida, también puede ser útil para modelos en 2D, de manera similar al caso de 3D [44].

Para ilustrar las propiedades estructurales del modelo, presentamos las funciones de distribución de pares de especies,  $g^{ij}(r)$ , en la figura 12. Estas funciones de distribución, fueron obtenidas de las simulaciones y de las ecuaciones WOZ-PY. Podemos observar que para bajas densidades existe una gran similitud entre ambos resultados. Sin embargo para altas densidades y altas energías de asociación podemos observar que la imprecisión de la teoría es substancial.

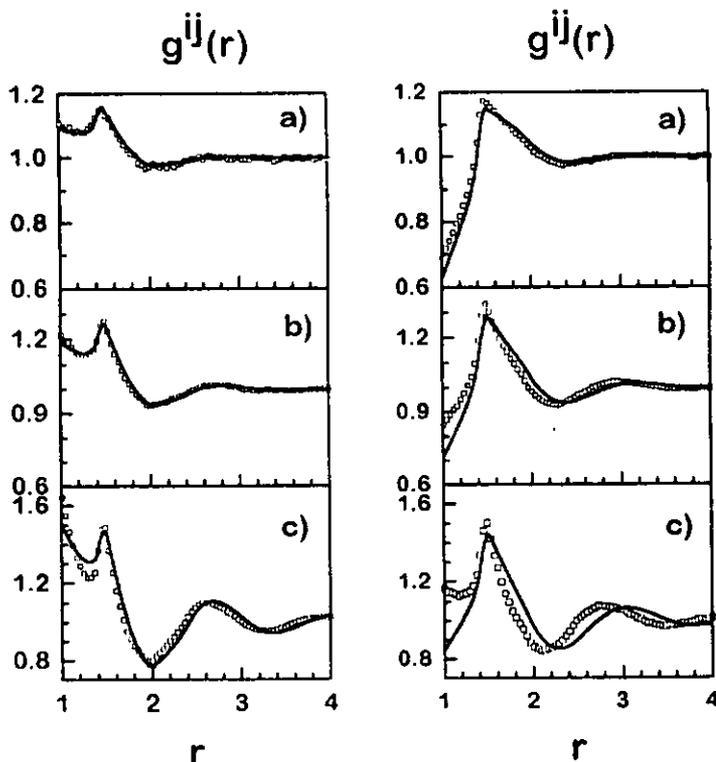


Figura 12: Parte intermolecular de las funciones de distribución de pares obtenidas teóricamente PY (línea sólida) y con MC (símbolos) para  $\beta\epsilon_{as} = 2$  panel izquierdo, para las densidades a) 0.325 b) 0.522 y c) 0.895 ; para  $\beta\epsilon_{as} = 5$  panel derecho, para las densidades a) 0.383 b) 0.600 y c) 0.833.

Sólo  $g^{AB}(r)$  tiene parte intramolecular, las funciones  $g^{AB}(r)$  y  $g^{AA}(r)$ , coinciden fuera de la parte intramolecular de  $g^{AB}(r)$ , *i.e.* para  $L - 0.5w < r < L + 0.5w$ . Los valores de contacto de  $g^{AB}(1^+) = g^{AA}(1^+) = g^{BB}(1^+)$ , se incrementan con la densidad del fluido para los valores de energía de asociación considerados. Para energías de asociación altas,  $\beta\epsilon_{as} = 5.0$ , el grado de dimerización de el fluido es alto para todas las densidades estudiadas. Esto refleja la baja probabilidad de que las partículas enlazadas estén en contacto con otras. Para  $\beta\epsilon_{as} = 2.0$ , este efecto no se observa. Un máximo en la función de distribución de pares en la región  $r \simeq 1 + L$  es mayor y más pronunciado para densidades altas, especialmente para valores altos de la energía de asociación. Como se discutirá más adelante, esto describe la probabilidad de contacto entre dímeros y monómeros. La estructura oscilatoria de las funciones de distribución de pares a distancias grandes entre las partículas se vuelve más pronunciada para densidades altas, inclusive para fluidos con alto grado de dimerización. Parece que a densidades similares y con alto grado de dimerización, las oscilaciones de las funciones de distribución de pares en el caso de dos dimensiones es más pronunciado que para el caso de tres dimensiones, ver referencia [44], esto puede ser debido a que el número de vecinos es menor que en el caso de tres dimensiones.

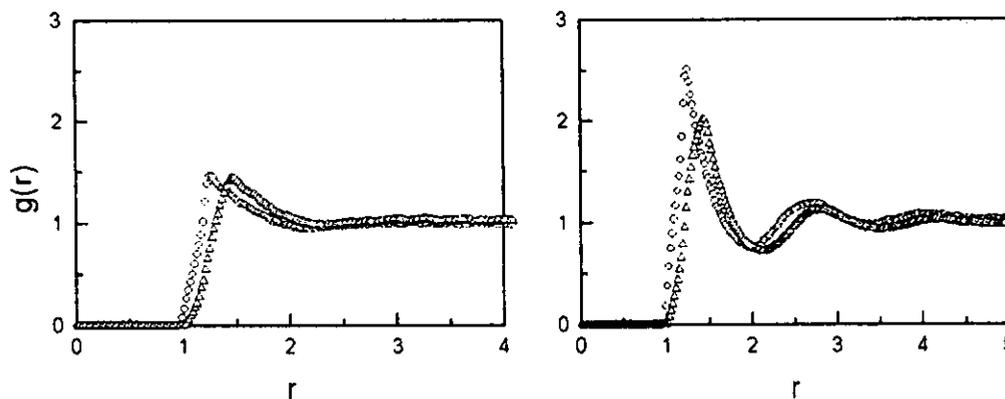


Figura 13: Función de distribución de pares  $g_{md}(r)$  monómero-dímero (círculos) y  $g_{dd}(r)$  dímero-dímero (triángulos), promediada orientacionalmente, para  $\beta\epsilon_{as} = 5$ ;  $\rho = a)$  0.383 y b) 0.831.

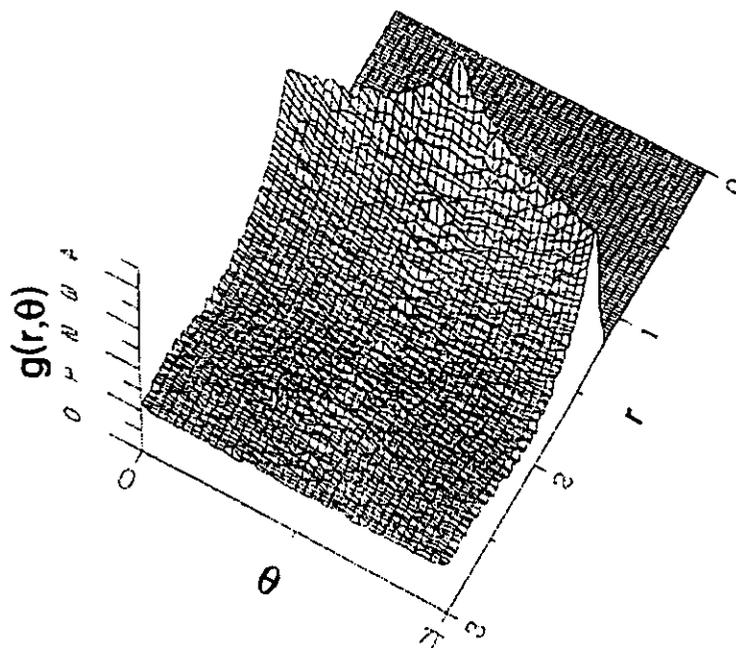


Figura 14: Función de distribución monómero-dímero dependiente del ángulo  $g_{md}(r, \theta)$  a  $\beta\epsilon_{as} = 5$  y  $\rho = 0.68$ . El ángulo  $\theta$  determina la orientación del dímero con respecto del eje formado entre el centro del monómero y el centro de masa del dímero.

El incremento del valor de contacto de las funciones de distribución de pares con el incremento de la densidad, observado en la figura 12, indica el incremento de la probabilidad de contacto entre monómeros y dímeros. Podemos observar esta tendencia, inspeccionando el primer máximo de la función de distribución monómero-dímero,  $g_{md}(r)$ , promediada orientacionalmente, figura 13. Para,  $\beta\epsilon_{as} = 5$ , la función de distribución promediada orientacionalmente entre centros de dímeros,  $g_{dd}(r)$ , junto con  $g_{md}(r)$ , muestran que a,  $\rho = 0.383$ , el contacto entre un dímero y un

monómero, tiene casi la misma probabilidad que para el contacto entre dos dímeros. No obstante, para mayor densidad,  $\rho = 0.831$ , la probabilidad de que un dímero este en contacto con otro dímero es ligeramente menor. Un ejemplo de la dependencia angular de la función de distribución dímero-monómero, se presenta en la figura 14. Los dímeros que están en contacto con un monómero y prefieren alinearse perpendicularmente al eje que va del monómero al centro del dímero.

### Comparación con SPT

Con objeto de hacer una comparación de nuestros resultados con algunas ecuaciones de estado disponibles en la literatura, es posible explotar el hecho de que el sistema que estamos estudiando es termodinámicamente equivalente al de una mezcla de discos duros con mancuernas planas, figura 15. Debido a ello, podemos comparar nuestros resultados con los provenientes de la teoría de partícula escalada (SPT), de manera análoga al ejemplo presentado en la sección I.4.

En la literatura es posible encontrar diversas ecuaciones de estado provenientes de (SPT) para discos duros y mancuernas planas. En particular Boublik, [40], ha investigado los coeficientes viriales y factor de compresibilidad de mancuernas planas duras, comparando con datos obtenidos por simulaciones [41]. El propuso una extensión de la ecuación de estado para cuerpos convexos duros de una componente, para el caso de mezclas. Sin embargo, debido a la ausencia de datos provenientes de simulaciones, no fue posible la verificación de la ecuación propuesta.

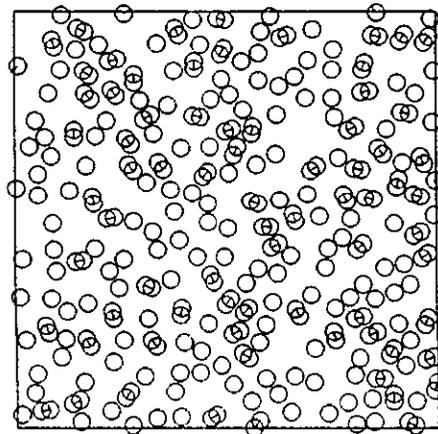


Figura 15: Ejemplo de una configuración en equilibrio, obtenida durante la parte productiva de la simulación, para el régimen de dimerización con  $\beta\epsilon_{as} = 5$ ,  $\beta P = 2$ .

Calculando la presión del sistema,  $\beta P$ , usando la ecuación del virial (I.1.16), que para el caso de mezclas en dos dimensiones toma la siguiente forma

$$\beta P = \rho - \frac{\beta}{4} \sum_{i,j} \rho^i \rho^j \int d\mathbf{r} r g^{ij}(r) \frac{\partial u^{ij}(r)}{\partial r}, \quad (\text{II.1.22})$$

debido a las condiciones del modelo es posible simplificar la ecuación de tal manera de poder usar los valores extrapolados de las funciones de distribución de pares,  $g^{AA}(\sigma^+)$ ,  $g^{AB}(L_{\min} = L - \frac{w}{2})$  y  $g^{AB}(L_{\max} = L + \frac{w}{2})$ , siendo estos los valores de contacto; sobre la superficie de la partícula, en la parte interna del pozo y la parte externa del pozo de las funciones de distribución de pares, respectivamente, figura 16. Obteniéndose de esta manera

$$\beta P = \rho + \frac{\pi}{2} \rho^2 \left[ \sigma^2 g^{AA}(\sigma^+) + \frac{1}{2} \left( g^{AB}(L_{\min}) L_{\min}^2 - g^{AB}(L_{\max}) L_{\max}^2 \right) \right]. \quad (\text{II.1.23})$$

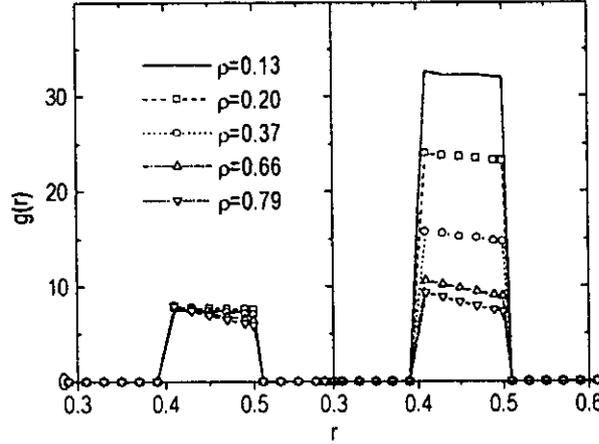


Figura 16: Función de distribución de pares para discos duros (AB) con asociación para las energías  $\beta\epsilon_{as} = 2.0$  (panel izquierdo) y  $\beta\epsilon_{as} = 5.0$  (panel derecho), para las densidades:  $\rho = 0.13$ ;  $0.20$ ;  $0.37$ ;  $0.66$ ;  $0.79$ . Solo la parte intramolecular es presentada.

Comparamos nuestros resultados de la simulación con la ecuación SPT1

$$P^* = 1/(1 - \eta)^2, \quad (\text{II.1.24})$$

que contiene los efectos de elongación de las mancuernas comparadas con discos sólo mediante la fracción de empacamiento  $\eta$ , y la ecuación SPT2

$$P^* = 1/(1 - \eta) + \gamma\eta/(1 - \eta)^2, \quad (\text{II.1.25})$$

que contiene el parámetro de no-esfericidad  $\gamma$  [40], y con la ecuación SPT3

$$P^* = 1/(1 - \eta) + \gamma\eta(1 + \gamma\eta/8)/(1 - \eta)^2, \quad (\text{II.1.26})$$

que será también usada en las siguientes comparaciones. Con  $P^* = \beta P/\rho_s$ , en todo lo anterior, con  $\rho_s$  la densidad del sistema compuesto de discos duros y mancuernas planas. En el caso de mezclas, el método para calcular el parámetro de no esfericidad  $\gamma$  se a tomado de [40]. Hemos calculado  $\gamma$  y  $\eta$  para el sistema compuesto de monómeros (discos duros) y dímeros (mancuernas planas) como propuso Boublik [40]:

$$\gamma = \pi \left( \sum_i x_i R_i \right)^2 / \sum_i x_i A_i, \quad \eta = \rho_s \sum_i x_i A_i, \quad (\text{II.1.27})$$

donde  $x_i$  ( $i = m, d$ ) es la fracción de monómeros o dímeros en el estado final del sistema simulado,  $R_i$  y  $A_i$  es el radio y área de la figura, respectivamente. Hemos aplicado la receta III de la Ref. [40] para determinar  $R_i$  y  $A_i$ ,

$$R_d = (1.5 - 2\alpha/\pi); A_d = 0.25[\pi + 4L\sqrt{1 - 0.25L^2}], \quad (\text{II.1.28})$$

donde ( $\cos \alpha = 0.5L$ ), con el cual se obtienen los mejores valores para el segundo y tercer coeficiente del virial para un modelo de una componente de mancuernas. El valor de la presión, que se obtuvo de las ecuaciones SPT1, SPT2 y SPT3 se muestra en la tabla 4. Los datos provenientes de la teoría SPT concuerdan bien con los datos de la simulación. Para ambas energías de asociación, se observan algunas discrepancias en la región de altas densidades.

$\rho$	$\beta P_{MC}$	$\beta P_{SPT1}$	$\beta P_{SPT2}$	$\beta P_{SPT3}$
$\beta \epsilon_{as} = 2.0$				
0.133	0.167	0.153	0.153	0.153
0.202	0.255	0.251	0.251	0.251
0.372	0.564	0.569	0.570	0.576
0.661	1.486	1.454	1.468	1.506
0.794	2.196	2.173	2.205	2.283
$\beta \epsilon_{as} = 5.0$				
0.130	0.114	0.111	0.111	0.112
0.203	0.188	0.182	0.183	0.183
0.367	0.405	0.392	0.395	0.398
0.655	1.101	1.085	1.104	1.129
0.792	1.737	1.740	1.780	1.840

**Tabla 4** Presión  $\beta P$ , obtenida de las simulaciones Monte Carlo y de SPT.

La tendencia general en el comportamiento de la presión es la siguiente. Los valores de  $\beta P$  se incrementan con el incremento de la densidad del fluido para ambas energías de asociación estudiadas. Para energías de asociación mayores y densidades similares aumenta la formación de dímeros en el sistema, consecuentemente el volumen excluido disminuye y los valores de  $\beta P$  disminuyen. A esto se debe que para  $\beta \epsilon_{as} = 5.0$ , los valores de  $\beta P$  sean menores, en comparación con  $\beta \epsilon_{as} = 2.0$ , para densidades similares. Esta tendencia coincide con el comportamiento de modelos en 3D [44,55,56].

### II.1.3 Resultados de teoría y simulaciones para cadenas (polimerización)

Procederemos ahora con la descripción de los resultados obtenidos para el caso de polimerización, *i.e.* formación de cadenas. Para este estudio se implemento el movimiento reptacional en las simulaciones, con objeto de obtener un muestreo adecuado en el espacio de configuraciones, como se indicó en la sección I.2.3.

En la tabla 5 y en la figura 17, se muestra la dependencia de las fracciones de partículas no enlazadas, con un solo enlace y doblemente enlazadas,  $X_0$ ,  $X_1$  y  $X_2$ , respectivamente, con respecto de la densidad del fluido.

MC ensamble/EI		$\rho$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$l$	$m_{MC}$	$m_{CI}$
$\beta\epsilon_{as} = 2.0$								
(NPT)	$\beta P=0.1$	0.088	0.894	0.105	0.001	0.531	1.057	1.059
EI		0.088	0.801	0.188	0.011			1.118
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-2$	0.182	0.785	0.211	0.005	0.544	1.123	1.134
EI		0.182	0.637	0.322	0.041			1.253
(NPT)	$\beta P=0.25$	0.193	0.769	0.225	0.006	0.546	1.134	1.146
EI		0.193	0.621	0.334	0.045			1.269
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-1.5$	0.253	0.701	0.289	0.010	0.557	1.183	1.206
EI		0.253	0.541	0.389	0.070			1.359
(NPT)	$\beta P=0.5$	0.335	0.608	0.373	0.019	0.574	1.259	1.307
EI		0.335	0.452	0.441	0.107			1.487
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-1$	0.337	0.607	0.374	0.019	0.574	1.260	1.308
EI		0.337	0.450	0.442	0.108			1.490
(NPT)	$\beta P=0.8$	0.474	0.462	0.494	0.044	0.613	1.410	1.535
EI		0.474	0.339	0.487	0.175			1.718
$\beta\epsilon_{as} = 5.0$								
(NPT)	$\beta P=0.1$	0.104	0.382	0.550	0.068	0.650	1.522	1.720
IE		0.104	0.190	0.492	0.319			2.295
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-3.5$	0.126	0.344	0.573	0.083	0.671	1.586	1.833
EI		0.126	0.162	0.481	0.357			2.483
( $\mu$ VT)	$\beta\mu=-3$	0.245	0.214	0.625	0.161	0.786	1.899	2.460
EI		0.245	0.088	0.417	0.496			3.377
(NPT)	$\beta P=0.25$	0.274	0.192	0.627	0.181	0.816	1.978	2.633
EI		0.274	0.078	0.403	0.519			3.580
(NPT)	$\beta P=0.5$	0.503	0.094	0.581	0.325	1.084	2.600	4.090
EI		0.503	0.038	0.314	0.649			5.136
(NPT)	$\beta P=0.8$	0.726	0.047	0.488	0.465	1.452	3.436	6.192
EI		0.726	0.022	0.254	0.724			6.706

**Tabla 5.** Resultados MC y de EI para la condición de polímeros, usando el modelo de asociación simétrico ( $L = 0.52, w = 0.1$ ); fracción de partículas con  $\alpha$ -enlaces  $X_\alpha$ ; distancia extremo-extremo promedio  $l$ ; longitud de la cadena promedio  $m_{MC}$ , longitud de la cadena promedio calculada de acuerdo con la aproximación de cadena ideal, usando la fracción de partículas no enlazadas y con un enlace provenientes de MC,  $m_{CI}$ .

Los resultados provenientes de las simulaciones se obtuvieron usando los ensambles isobárico-isotérmico y gran canónico. Por otra parte los resultados teóricos, se obtienen de la ecuación OZ-PY con la aproximación de cadena ideal, como se ha descrito anteriormente. Podemos ver de los datos provenientes de las simulaciones, figura 17, que para la energía de asociación baja,  $\beta\epsilon_{as} = 2$ , la fracción de especies no enlazadas disminuye con el incremento de la densidad, mientras que la fracción de especies con un enlace y con dos enlaces se incrementa monótonamente. En contraste con este comportamiento, para valores más altos de energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 5$ , la fracción de monómeros tiene un máximo a densidades intermedias del fluido. La fracción de especies con un enlace disminuye con el incremento de la densidad en todo el intervalo de densidades estudiadas.

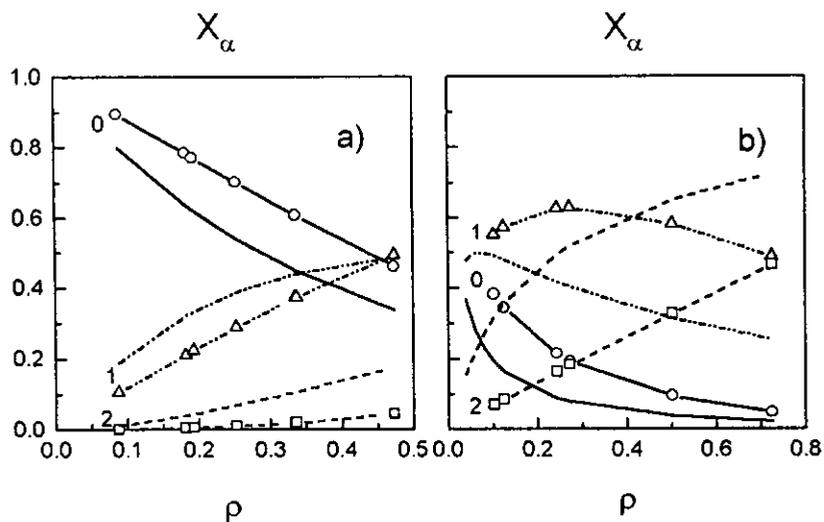


Figura 17: Fracciones de discos no ligados,  $X_0$ , con uno  $X_1$  y con dos  $X_2$  enlaces, de MC (símbolos) y de OZ-PY-CI (líneas). Las líneas sólidas y los círculos corresponden a  $X_0$ , las líneas con puntos-guiones y triángulos a  $X_1$  y las líneas de guiones y cuadros a  $X_2$ .  $L = 0.51$  y  $w = 0.1$ . Las partes a) y b) corresponden a las energías de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 2$  y  $\beta\epsilon_{as} = 5$ , respectivamente.

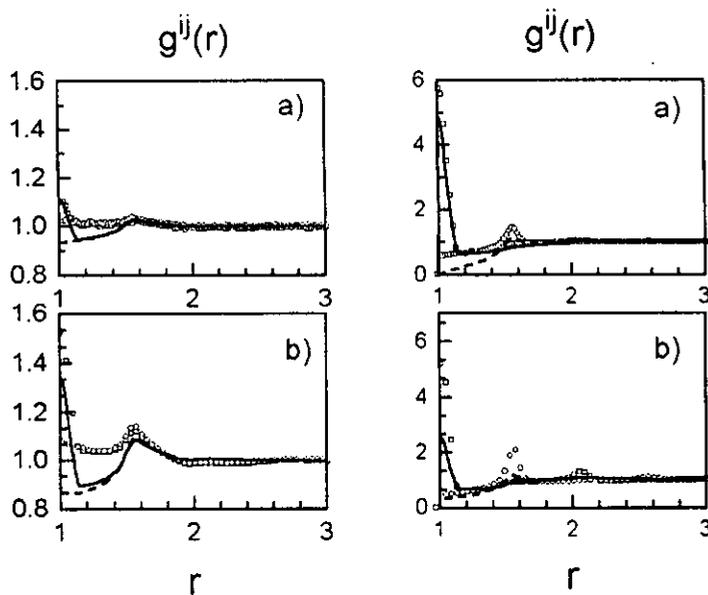


Figura 18: Parte intermolecular de las funciones de distribución de pares para la aproximación PY-CI (líneas) y de MC (símbolos). La energía de asociación es de  $\beta\epsilon_{as} = 2$  panel izquierdo, para las densidades a) 0.088 y b) 0.335; para la energía  $\beta\epsilon_{as} = 5$  panel derecho, para las densidades a) 0.1 y b) 0.503. La línea sólida y los cuadros pertenecen a  $g^{AA}$  (o  $g^{BB}$ ), mientras que la línea de guiones y círculos a  $g^{AB}$ .

Consecuentemente, la fracción de partículas doblemente enlazadas tiene un incremento casi lineal. Los resultados que se obtienen de la aplicación de las ecuaciones integrales siguen cualitativamente la misma tendencia. No obstante, para todas las densidades estudiadas, se observa gran discrepancia entre la teoría y las simulaciones, lo cual no es satisfactorio. ¿Cual es la razón del desacuerdo entre la teoría y la simulación?. La cerradura de PY y la aproximación de cadena ideal, son dos fuentes que contribuyen. Como puede verse de los datos presentados en la tabla 5, la longitud de la cadena promedio,  $m_{CI}$ , calculada con la ecuación (II.1.20), usando la fracción de monómeros y las especies con un solo enlace provenientes de MC, se acerca más al valor de los resultados teóricos. De manera que, posiblemente, la principal causa del desacuerdo entre la teoría y la simulaciones, se deba al uso de la aproximación de cadena ideal.

Las propiedades estructurales en términos de las funciones de distribución de pares se ilustran en la figura 18. Puede observarse que los resultados teóricos exhiben características cualitativas similares a los de la simulación, por lo que suponemos que sin el uso de la aproximación de cadena ideal, se obtendrían mejores resultados de solución de la ecuación integral del tipo OZ. No obstante, la precisión de las cerraduras para las ecuaciones del tipo OZ para el caso de polimerización debe ser estudiada con mayor detalle. Por lo que hasta el momento podemos concluir que las herramientas teóricas disponibles para el estudio de este modelo de asociación química en 2D, en el régimen de formación de cadenas, no son exitosas.

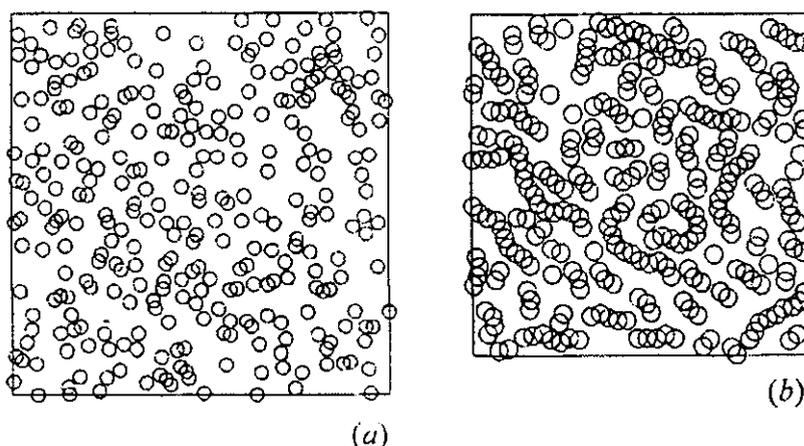


Figura 19: Configuración en equilibrio obtenida durante la parte productiva de la simulación, para la condición de cadenas, obtenidas para a)  $\beta\epsilon_{as} = 2$ ,  $\rho = 0.474$  y b)  $\beta\epsilon_{as} = 5$ ,  $\rho = 0.726$ .

Fijándonos en los resultados provenientes de las simulaciones, al observar únicamente las fracciones de partículas enlazadas,  $X_\alpha$ , es imposible distinguir si las partículas en dicho estado forman únicamente cadenas o anillos. Sin embargo, durante la simulación se verificó el número de enlaces de las partículas que pertenecen a cada cadena, de tal manera que si todas las partículas de dicha cadena tiene doble enlace, la cadena se encuentra cerrada formando un anillo. No obstante, para las energías y densidades estudiadas esto nunca ocurrió, un ejemplo de una configuración de las partículas para  $\beta\epsilon_{as} = 2.0$  y  $\beta\epsilon_{as} = 5.0$ , se presenta en la figura 19. Estas cadenas incluyen estructuras como trímeros, tetrámeros y cadenas con mayor número de discos. También podemos observar que para  $\beta\epsilon_{as} = 5.0$ , hay una estructura casi en forma de anillo. Lo cual nos indica que para energías de asociación mayores, con densidades semejantes, se puede esperar la aparición de

anillos. Esto se debe a que con el modelo que estamos usando, las cadenas formadas son un poco rígidas, debido a la longitud de enlace que permite la saturación estérica, por lo cual la formación de anillos se espera que ocurra para longitudes de cadenas relativamente largas *i.e.* mayores energías de asociación.

### II.1.4 Simulaciones en el caso de vulcanización de partículas

Como parte final de la investigación de este modelo, presentamos los resultados obtenidos para el caso de vulcanización de especies. Hasta donde tenemos conocimiento, este caso no ha sido estudiado nunca, debido a la dificultad que presenta. En la figura 20, se presentan los resultados obtenidos en el ensamble gran canónico, para las fracciones de especies enlazadas, para el modelo se fija  $L = 0.78$ ,  $w = 0.1$  con una energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 3$ , dependiente del potencial químico entre las especies. La geometría de interacción del modelo bajo las condiciones mencionadas, sólo permite a cada partícula tener cuatro vecinos. Sin embargo, para esta energía de asociación se observa que la fracción de 4 partículas enlazadas es despreciable, para toda la región de densidades que estudiamos.

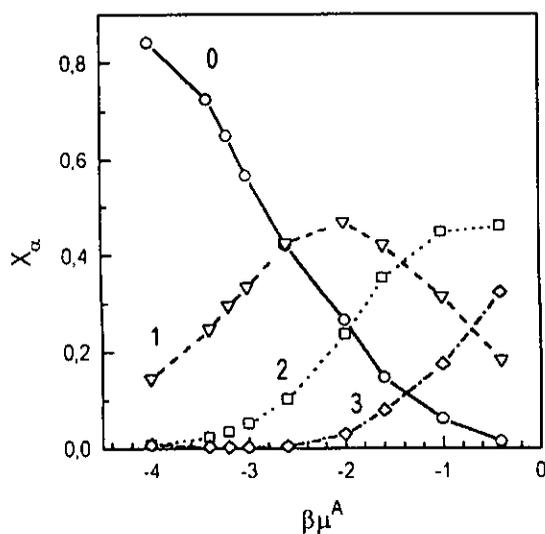


Figura 20: Fracción de discos con  $\alpha$ -enlaces,  $X_\alpha$ , obtenidos en un ensamble  $\mu ST$  para  $\beta\epsilon_{as} = 3$ , círculos, triángulos, cuadrados y diamantes corresponden a  $X_0$ ,  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ , respectivamente. La distancia de enlace es  $L = 0.78$  y  $w = 0.1$ , de tal modo que se permite la vulcanización por la geometría del modelo.

Podemos observar que la fracción de especies no enlazadas disminuye un tanto rápido con el incremento del potencial químico. La fracción de partículas con un solo enlace tiene un máximo para  $\beta\mu = -2$ .

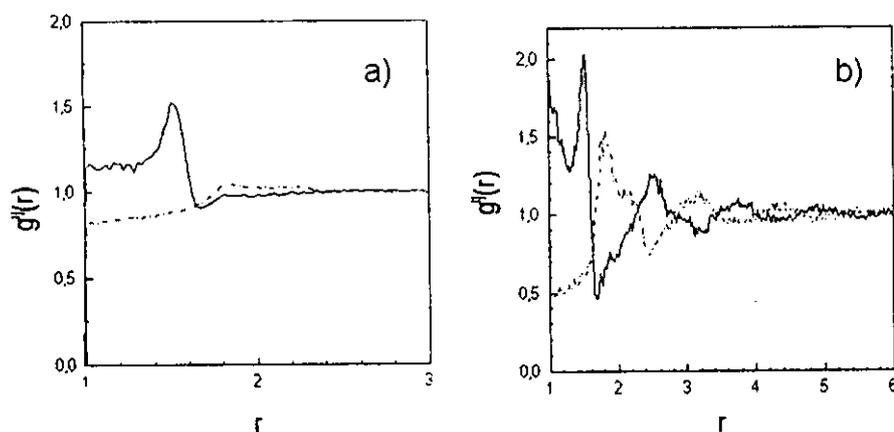


Figura 21: Parte intermolecular de las funciones de distribución de pares obtenidas con MC en un ensamble  $\mu ST$  para  $\beta\varepsilon_{as} = 3$ . El potencial químico y densidad correspondientes son  $\beta\mu = -3$ ,  $\rho = 0.113$  (parte a) y  $\beta\mu = -0.4$ ,  $\rho = 0.935$  (parte b). Las líneas con puntos y guiones corresponden a la función  $g^{AB}$  mientras que la sólida corresponde a  $g^{AA}$  (ó  $g^{BB}$ ). La distancia de enlace es  $L = 0.78$  y  $w = 0.1$ .

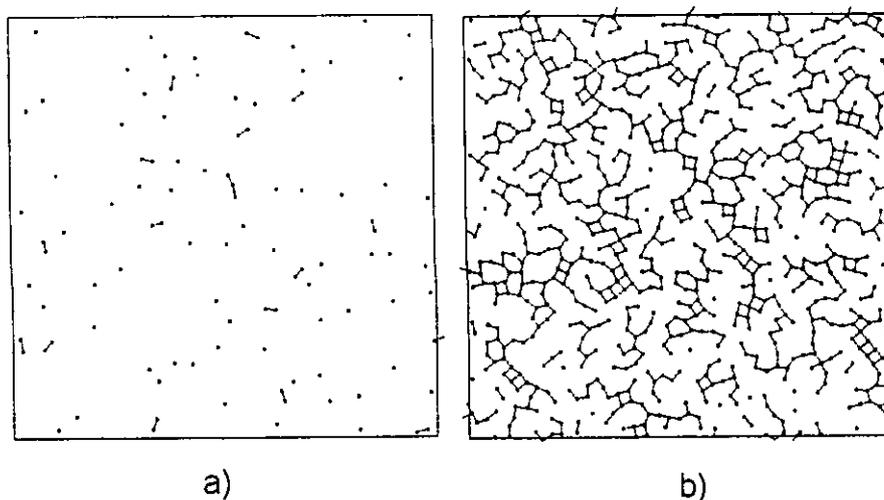


Figura 22: Configuraciones en equilibrio, correspondientes con los parámetros presentados en la figura 21, sólo se han dibujado los centros de las partículas y los enlaces objeto de permitir una mejor visualización de los arreglos formados.

La fracción de partículas doblemente enlazadas parece saturarse con el incremento del potencial de las especies. Solamente la fracción de especies triplemente enlazadas se incrementa monotonamente. Las funciones de distribución de pares de especies para valores pequeños de potencial químico,  $\beta\mu = -3$ , cuando la cantidad de monómeros es mayor que el de otras especies enlazadas, y a  $\beta\mu = -0.4$ , cuando la fracción de especies doblemente enlazadas prevalece, se muestran en la figura 21. Las oscilaciones antifase de las funciones de distribución de pares,  $g^{AA}(r)$  y  $g^{AB}(r)$ , manifiestan los efectos de ordenamiento químico en el modelo para el conjunto de parámetros de

interacción asociativa elegidos, esto puede verse en las configuraciones presentadas en la figura 22. Estos efectos de ordenamiento se desarrollan incluso para valores pequeños de energía de asociación, mientras el potencial químico (densidad) de especies se incrementa. Es muy interesante investigar en mayor detalle, si el modelo primitivo de asociación química exhibe transiciones gas-líquido, gas-sólido y punto triple. Este problema será considerado en futuros trabajos. Por otra parte, es de interés también intentar aplicar la teoría de Wertheim para enlaces múltiples en el modelo en cuestión, bajo la condición de multimerización [48,51-54].

### Conclusiones

En este capítulo hemos presentado un conjunto de datos obtenidos por simulaciones en diferentes ensambles para la contraparte bidimensional del modelo para asociación química propuesto por Cummings y Stell. El modelo permite la dimerización de especies para valores pequeños de la longitud de enlace; para valores un poco mayores de la longitud de enlace se puede generar la formación de cadenas, finalmente, si el traslape de monómeros es pequeño, regulado por la elección de una longitud de enlace, ocurre la vulcanización de especies. Por otra parte, hemos presentado la solución de Wertheim para la ecuación del tipo de Ornstein-Zernike para un fluido con dimerización y para un fluido con polimerización de discos duros. La extensión asociativa de la aproximación de Percus-Yevick ha sido usada para resolver las ecuaciones integrales. En el caso de polimerización de especies, la cerradura se ha suplementado con la aproximación de cadena ideal. Los resultados para las funciones de distribución de pares se han comparado con los datos de las simulaciones Monte Carlo. Se ha mostrado que la teoría, empleada en este estudio para el caso de dimerización trabaja bien para valores pequeños de la densidad del fluido. En la región de altas densidades la teoría reproduce los datos de las simulaciones sólo cualitativamente. Es evidente la necesidad de desarrollar un teoría más adecuada. Hemos intentado mejorar los resultados de WOZ-PY mediante el ajuste de la función de distribución de cavidades en la región de distancias pequeñas entre partículas. Esto se ha hecho usando la ecuación de estado de Ballance-Speedy para discos duros. De tal manera que los resultados para la fracción de especies no enlazadas se mejoran para la región de altas densidades. En general, la descripción de dimerización de discos, puede considerarse satisfactoria. No siendo así para el caso de polimerización de especies. Los resultados teóricos para la fracción de partículas en diferentes estados de enlace sólo se asemeja a las tendencias del comportamiento de estas fracciones obtenidas por simulación. La descripción de la estructura obtenida por la teoría es muy pobre. Sin embargo, del análisis de los datos de las simulaciones se sigue que el principal factor que propicia este desacuerdo es debido a la aproximación de cadena ideal. Esperamos que la descripción de este modelo pueda mejorarse si no se considera dicha aproximación CI. De hecho, esta aproximación se ha introducido para resolver modelos de polimerización analíticamente, si uno se enfoca en la solución numérica no hay necesidad de implementar dicha aproximación. Sólo deben resolverse algunas dificultades técnicas.

Regresando al caso de dimerización, el número de especies no enlazadas disminuye con el incremento de la densidad. A mayor energía de asociación produce un rápido decremento en el número de especies no enlazadas. La fracción de dímeros exhibe saturación a altas energías. Para densidades bajas las funciones de distribución de pares, tienen valores de contacto menores a la unidad. Todas estas tendencias son similares a las observadas en modelos similares en 3D [44]. La presión del sistema ha sido calculada a partir de los resultados de las simulaciones MC. Hemos mostrado que las ecuaciones de estado provenientes de SPT, concuerdan bien con los resultados MC. Sólo existen pequeñas diferencias para altas densidades. Para el modelo que permite la formación de cadenas, se han calculado los valores para la fracción de partículas no enlazadas, con un enlace,

y doblemente enlazadas. Se ha mostrado que el incremento de la energía de asociación y de la densidad del fluido incrementa el número y la longitud de las cadenas. Sin embargo, no se observa la formación de anillos. En este modelo la formación de anillos es poco probable, debido a la rigidez de las cadenas que se forman durante la asociación. Suponemos que la formación de anillos sería observada para valores de energías de asociación mayores.

Hemos presentado algunos datos de simulaciones para el modelo con vulcanización de especies. Los resultados más interesantes son sobre el ordenamiento químico que se desarrolla en el sistema mediante el incremento del potencial químico, de tal manera que las funciones de distribución de pares exhiben oscilaciones antifase. Es necesario hacer un estudio extensivo mediante el desarrollo de simulaciones computacionales para investigar la posible transición de fase en el modelo con vulcanización de especies. Lo cual se desarrollará en futuros trabajos.

## II.2. Modelo asociativo direccional con un sitio (dimerización)

### II.2.1 Teoría

En este capítulo iniciaremos con la descripción de los modelos asociativos direccionales en 2D. Por simplicidad consideramos el caso de dimerización, en el mismo marco en el que se desarrolló el estudio de la sección II.1. En este caso estudiamos el modelo bidimensional, correspondiente con el modelo de Wertheim en 3D, descrito en la sección I.1.3. El modelo consiste de un sistema de un solo componente de discos  $A$ , tales que  $A + A \rightleftharpoons A_2$ . La interacción es tomada para discos de diámetro unitario, mediante las ecuaciones (I.1.31-33). Todos los vectores se consideran en dos dimensiones. Los parámetros geométricos de la interacción deben elegirse de tal manera que  $L < 2d + a < L + (2 - \sqrt{3})d$ , para prevenir el doble enlace de un sitio de una molécula con dos sitios de otras dos moléculas, asegurándose la saturación estérica [8]. Para el presente trabajo se usaron los siguientes parámetros:  $L = 0.9$ ,  $d = 0.45$ , y  $a = 0.1$ .

La formulación de la teoría de Wertheim que usamos, ver sección I.3.2, requiere la función de Mayer,  $F_{as}^{or}(1, 2)$ , promediada orientacionalmente,  $F_{as}(r_{12})$ , obteniéndose

$$F_{as}(r_{12}) = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 F_{as}^{or}(1, 2) = \quad (II.2.1)$$

$$= \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \exp[-\beta u_{ref}(r_{12})] \{ \exp[-\beta u_{as}(x_{12})] - 1 \} = \quad (II.2.2)$$

$$= \begin{cases} \exp(\beta \epsilon_{as})(2a - 2d + r) \frac{(a+2d-r)^2}{24d^2r}, & L < r < 2d + a \\ 0, & \text{de otra forma} \end{cases},$$

donde  $\int d\Omega$  denota la integración normalizada sobre la orientación de las partículas en el espacio 2D.

La solución numérica del problema incluye la ecuación WOZ, (I.3.12), con los elementos de la matriz de densidades  $\rho_{\mu\nu}$ , definidos por la ecuación (I.3.13), complementados por una relación de cerradura para la cual se eligió, como hemos venido usando, la aproximación de PY asociativa, ec. (I.3.15) y la relación de autoconsistencia entre la densidad de discos y la densidad de partículas libres, ec. (I.3.14). El algoritmo numérico para resolver estas ecuaciones integrales para modelos 2D incluye la transformada de Bessel-Fourier, como se ha hecho de manera usual hemos seguido el método de Lado [38, 39].

La determinación de la densidad de partículas libres mediante la ecuación (I.3.14) incluye únicamente la función promediada orientacionalmente  $F_{as}(r)$ . Esto no significa que las correlaciones orientacionales de las partículas han despreciado en la teoría de Wertheim, estas se preservan implícitamente mediante las ecuaciones tipo convolución para las funciones de correlación y las relaciones de cerradura.

La función parcial de correlación de cavidades,  $y_{\alpha\beta}(r)$ , se relaciona con las funciones de distribución mediante la siguiente definición

$$\delta_{\alpha 0} \delta_{\beta 0} + h_{\alpha\beta}(r) = \exp(-\beta u_{ref}(r)) y_{\alpha\beta}(r) + F_{as}(r) y_{00}(r) (1 - \delta_{\alpha 0})(1 - \delta_{\beta 0}). \quad (II.2.3)$$

La función de distribución de pares,  $g(r)$ , se recupera a partir de las funciones de correlación parciales de la siguiente forma

$$\rho^2 g(r) = \rho^2 g_{00}(r) + \rho \rho_0 [g_{01}(r) + g_{10}(r)] + \rho_0^2 g_{11}(r), \quad (II.2.4)$$

con  $g_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha 0}\delta_{\beta 0} + h_{\alpha\beta}(r)$ . Las funciones de distribución de pares han sido obtenidas con la ecuación (II.2.3), al combinar las soluciones de WOZ-PY.

Para observar la precisión de la aproximación PY asociativa para la solución de las ecuaciones de WOZ (I.3.12) se desarrollaron algunas simulaciones computacionales en el ensamble  $NST$ . El procedimiento es similar al que hemos usado anteriormente en la sección II.1. La celda unitaria es un plano  $xy$  de longitudes  $L_x = L_y$ . El esquema de desplazamientos consiste en movimientos traslacionales y orientacionales de cada partícula. Los parámetros de todos los desplazamientos se han elegido de tal forma de obtener una tasa aceptación entre 20 – 40%. El sistema se ha equilibrado por al menos  $10^5$  pasos de simulación. Las corridas productivas, consisten de  $10^6$  pasos. Hemos verificado que los resultados obtenidos no dependan de las dimensiones de la celda, haciendo algunas corridas con celdas más grandes y número de partículas mayor, manteniendo la densidad de las partículas constante.

### II.2.2 Resultados de simulación y comparación con teoría

Discutiremos los resultados obtenidos de la aproximación WOZ-PYA, considerando el fluido asociativo a diferentes densidades  $\rho$ , y a diferentes energías de asociación  $\beta\epsilon_{as}$ .

$\rho$	$X_0^{MC}$	$X_0^{EI}$	$X_0^{EI-ESC}$
	$\beta\epsilon_{as} = 5.0$	$\beta\epsilon_{as} = 5.0$	$\beta\epsilon_{as} = 8.3$
0.05		0.999	
0.15	0.930	0.997	0.933
0.25	0.878	0.994	0.883
0.33	0.825	0.992	0.839
0.48	0.735		0.748
0.75	0.508		0.553
	$\beta\epsilon_{as} = 7.0$	$\beta\epsilon_{as} = 7.0$	$\beta\epsilon_{as} = 10.3$
0.05		0.994	
0.15	0.702	0.980	0.713
0.25	0.591	0.962	0.602
0.33	0.507	0.944	0.532
0.48	0.405		0.424
0.75	0.241		0.269
	$\beta\epsilon_{as} = 10.0$	$\beta\epsilon_{as} = 10.0$	$\beta\epsilon_{as} = 13.5$
0.05	0.396	0.902	0.391
0.15	0.247	0.759	0.237
0.25	0.174	0.653	0.177
0.33	0.156	0.582	0.147
0.48	0.129		0.108
0.75	0.060		0.062

**Tabla 6.** Resultados MC y de EI para dimerización usando el modelo de asociación direccional en 2D; concentración de partículas no enlazadas  $X_0^{MC}$  de MC; lo mismo  $X_0^{EI}$  de la teoría de EI y  $X_0^{EI-ESC}$  escalando la energía para EI.

En la figura 23 y en la tabla 6, presentamos los resultados para la fracción de discos no enlazados,  $X_0 = \rho_0/\rho$ . Las curvas son los resultados de las teorías y los símbolos son los de MC. Para el caso de  $\beta\epsilon_{as} = 2$ , la fracción de partículas no enlazadas es prácticamente constante  $\sim 0.99$  para densidades

entre 0.05 – 0.48, por eso no se muestran en los resultados. Este caso no es de gran importancia ya que los resultados son muy parecidos al caso de un fluido de discos duros, ver sección I.4, debido a la pequeña fracción de partículas dimerizadas.

Podemos observar que aún cuando se usaron bajas energías y bajas densidades existe gran desacuerdo entre los resultados obtenidos con MC comparados los de EI. *Grosso modo*, el modelo de discos con un sitio asociativo en cuestión, puede considerarse como un caso intermedio entre el modelo de discos duros estudiado en la sección I.4 y el modelo de discos con asociación simétrica de la sección II.1, en dichos modelos hemos observado que la teoría de EI comparada con los resultados de MC, en el primer caso es excelente y en el segundo sólo es satisfactoria. Por lo cual no hay razón para obtener un desacuerdo tan grande con este Modelo, fig. 23.

Sin embargo, si uno se fija en los resultados obtenidos para  $X_0$  con MC para alguna energía en particular y se escoge una energía diferente para el cálculo de  $X_0$  con EI, tal que dichos resultados coincidan con los de MC a la densidad más baja estudiada, el resto de los resultados de  $X_0$  obtenidos con EI, usando dicha energía *reescalada*, coinciden prácticamente para todas las densidades estudiadas. Más aún, este acuerdo se refleja en la comparación de las funciones de distribución de pares, figura 24. ¿Cuál es la razón de hacer el reescalamiento de energía? Por primera vez lo mencionaron Jackson *et al.* [49], en su estudio hecho con simulaciones, en este estudio también se hace comparación de dichos resultados con resultados teóricos, para el caso de modelos en 3D. En la teoría la densidad de partículas enlazadas, ec. (II.2.1-2), depende de un producto de la función que depende de energía de asociación y factores geométricos de la interacción en  $F_{as}(r)$ . Entonces diferentes combinaciones de parámetros geométricos y energía de asociación producen la misma fracción de partículas enlazadas.

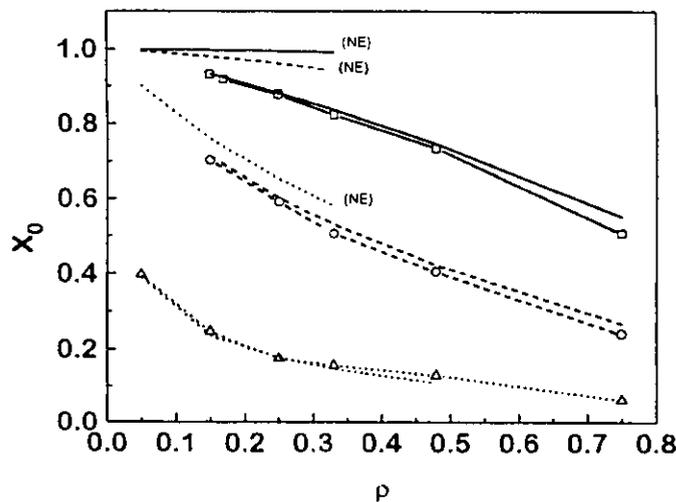


Figura 23: Dependencia de la fracción de partículas no enlazadas  $X_0$ , con respecto de la densidad total del fluido  $\rho$ , obtenidas con Ecuaciones Integrales (líneas) y con Monte Carlo (símbolos) para diferentes energías de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 5, 7, 10$  (línea sólida, línea cortada, línea punteada) y (cuadros, círculos, triángulos) respectivamente, los resultados para  $\beta\epsilon_{as} = 2$  no se presentan en la figura. Las líneas marcadas con (NE) no fueron escaladas y el tipo de línea corresponde a cada energía como antes.

El comportamiento de las funciones de distribución de pares, para energías de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 5$ , es muy parecido al observado para discos duros. Para energías más altas,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , el grado de dimerización aumenta, consecuentemente se observa la baja probabilidad de que las partículas enlazadas estén en contacto con otras, de manera análoga al caso de asociación simétrica.

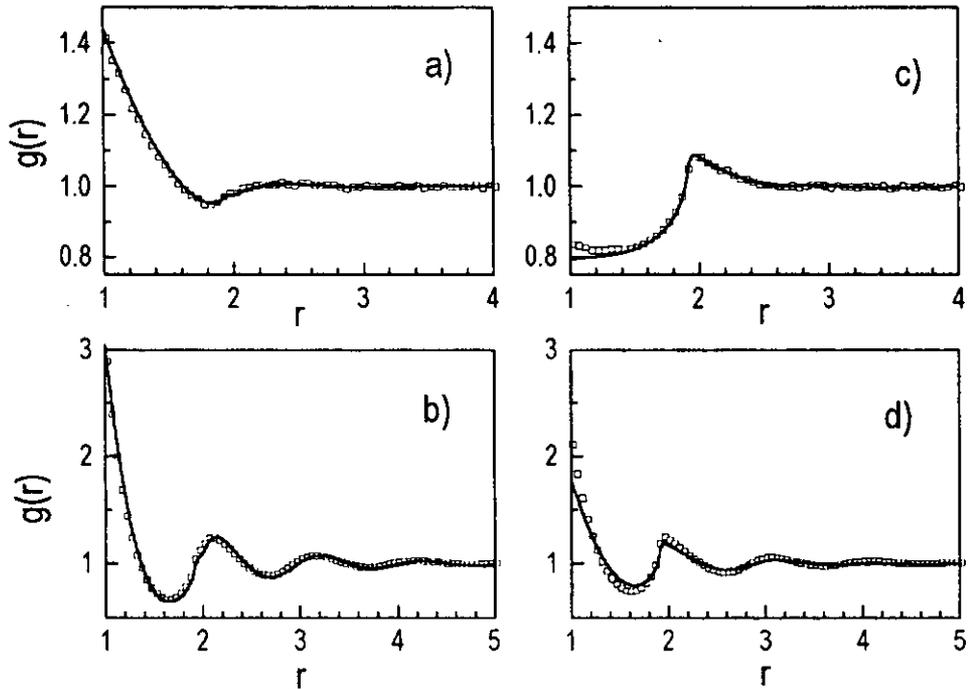


Figura 24: Funciones de distribución de pares para el sistema de dimerización direccional obtenidas teóricamente PY, con el escalamiento (línea sólida) y con MC (símbolos) para  $\beta\epsilon_{as} = 5$ ,  $\rho =$  a) 0.33, b) 0.75 y para  $\beta\epsilon_{as} = 10$ ; y para las densidades  $\rho =$  c) 0.33, d) 0.75.

## II.3 Modelo asociativo direccional con dos sitios (polimerización)

### II.3.1 Introducción

En esta sección extenderemos los estudios previos, para el caso de formación de cadenas, cuyas partículas interactúan en una dirección preferencial. Debemos mencionar que en la literatura se observa un considerable interés, en los estudios experimentales usando microscopía de efecto túnel sobre monocapas moleculares formadas con cadenas, [57-62]. A diferencia de la sección anterior el presente modelo incluye un sitio asociativo más, de manera que permite la formación de cadenas. Lo anterior corresponde a la contraparte en 2D del modelo propuesto por Wertheim para 3D [45], dicho modelo se ha discutido en la sección I.3 y está descrito por las ecuaciones (I.1.34-35). Cabe mencionar para el modelo en 3D, fue estudiado también por Chang y Sandler [46,63] y que se han desarrollado diversas simulaciones computacionales del mismo, [49,50, 64-67]. En contraste a los desarrollos teóricos mencionados, nosotros investigamos el modelo, en 2D, en el cual los sitios atractivos se mantienen fijos, uno respecto del otro en cada partícula, *i.e.* las partículas se caracterizan individualmente por tener un ángulo de "valencia"  $\alpha$ , definido por el ángulo entre los vectores  $\mathbf{d}(\Omega_A)$  y  $\mathbf{d}(\Omega_B)$ , en dirección contraria a las manecillas del reloj, ver ecuación (I.1.34). Los parámetros de interacción,  $L$ ,  $d$ , y  $a$ , se fijan de acuerdo con la condición  $L < 2d+a < L+(2-\sqrt{3})d$ , asegurándose así la saturación estérica. En este trabajo se eligió el siguiente conjunto de parámetros:  $L = 0.74$ ,  $d = 0.37$  y  $a = 0.1$ .

Para estudiar el modelo hemos desarrollado simulaciones computacionales usando el método de MC con un ensamble canónico  $NST$ . A diferencia de las simulaciones anteriores, se consideró una celda unitaria rectangular en el plano  $xy$ , con longitud  $l_x$  en la dirección  $x$  y longitud fija  $l_y = 20$  en la dirección  $y$ , usando condiciones periódicas únicamente para la frontera de la dirección  $y$ . Definiéndose de esta manera un "poro", con paredes impenetrables, *i.e.*

$$u(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0; x > l_x \\ 0, & \text{para otros valores de } x, \end{cases} \quad (\text{II.3.1})$$

donde  $x$  es la distancia entre la partícula y la pared. El esquema de desplazamientos aplicado, es el siguiente. Se han hecho desplazamientos traslacionales y orientacionales de cada partícula, así como también, de los complejos formados. El número de intentos hechos para desplazar un complejo depende del número de partículas que contenga. También se implementó el movimiento reptacional, sección I.2.3, para hacer un muestreo adecuado del espacio de configuraciones. Como es usual los parámetros se han ajustado para dar una tasa de aceptación alrededor de 20 – 40%. Es muy importante hacer el desplazamiento de los complejos debido a que de otra forma, para valores de energía de asociación grandes, los complejos se "congelan" en una sola posición, de manera que es imposible obtener un muestreo razonable. Lo anterior propicia que los perfiles de densidad  $\rho(x)$ , no sean simétricos con respecto al centro de la celda, en la dirección  $x$ , no importando lo largo de la simulación. El sistema se ha equilibrado al menos por  $4 \times 10^4$  iteraciones. Cada iteración incluye intentos para desplazar todas las partículas en el sistema, así como también todos los complejos formados. Una corrida productiva consiste de al menos  $10^5$  pasos. El conjunto de criterios usados para determinar el equilibrio del sistema, son: evaluar el grado de simetría de los perfiles de densidad  $\rho(x)$ , la estabilidad de la densidad promedio en bulto de corrida en corrida y las fluctuaciones de la energía promedio por partícula, las cuales deben ser menores del 5%. Las funciones de distribución de pares, el análisis de las configuraciones de las partículas enlazadas y todos los promedios que caracterizan al fluido de cadenas en bulto, se han obtenido, eligiendo una

región de la parte central de la celda de simulación, donde se considera que las interacciones con la pared ya no tienen efecto, para lo cual se han elegido longitudes  $l_x$ , lo suficientemente grandes. Esta parte ha sido determinada, como se ha mencionado anteriormente, evaluando la región de los perfiles de densidad  $\rho(x)$ , de tal manera que dicha densidad sea constante, hasta el límite de fluctuaciones. El número de partículas que se usaron fue de 380, se reguló la densidad eligiendo el tamaño  $l_x$  de la celda. También se verificó la independencia de los resultados con respecto a la variación de la longitud de la celda y del número de partículas, manteniendo la densidad constante.

### II.3.2 Resultados de la simulación

Iniciaremos la discusión de los resultados obtenidos para el modelo con un ángulo de valencia  $\alpha = 135^\circ$ . Se desarrollaron simulaciones para tres densidades diferentes,  $\rho = 0.25$ ,  $\rho = 0.4$  y  $\rho = 0.6$ , con dos diferentes valores de energías de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 6$  y  $\beta\epsilon_{as} = 10$ . Los resultados para las simulaciones se presentan en la tabla 7.

	$\beta\epsilon_{as} = 6.0$			$\beta\epsilon_{as} = 10.0$		
	$\rho = 0.25$	$\rho = 0.4$	$\rho = 0.6$	$\rho = 0.25$	$\rho = 0.4$	$\rho = 0.6$
$\langle -E_b/N_b \rangle$	2.25	3.02	4.5	8.47	8.74	9.36
$\langle \rho_b \rangle$	0.251	0.392	0.593	0.254	0.399	0.594
$\langle X_1 \rangle$	0.386	0.415	0.29	0.260	0.222	0.107
$\langle X_2 \rangle$	0.186	0.297	0.6	0.716	0.764	0.886
$\langle n_{ca} \rangle$	19.4	32.54	34.8	13.2	17.7	12.7
$\langle n_{an} \rangle$	0.071	0.43	3.1	0.87	2.18	21.0
$\langle m_{ca} \rangle$	2.94	3.33	5.57	6.9	8.0	7.2
$\langle m_{an} \rangle$	7.0	8.0	6.1	9.3	7.23	6.92
$\langle r_{ce}^2 \rangle$	1.7	2.15	3.50	3.87	4.32	3.36
$\langle R_G^2 \rangle$	2.68	3.61	4.7	5.7	6.12	5.3
$\langle l_p \rangle$	1.16	1.11	0.73	0.5	0.39	0.37
$\beta P$	0.24	0.42	0.61	0.065	0.135	0.337

Tabla 7. Resultados MC para discos asociativos con un ángulo de valencia  $\alpha = 135^\circ$ .

Hemos considerado  $N$  partículas en una caja rectangular. El número de partículas en la región de bulto se ha denotado por  $N_b$ . Las densidades total y de bulto son  $\rho$  y  $\rho_b$ , respectivamente. La densidad  $\rho_b$ , ha sido estimada observando el valor asintótico de los perfiles de densidad en el región en bulto. Como puede observarse en la tabla 7, la diferencia entre  $\rho$  y  $\rho_b$ , es muy pequeña para todos los casos considerados. En la región en bulto, hemos calculado las concentraciones promedio de las partículas con uno y dos enlaces,  $X_1 = N_1/N_b$  y  $X_2 = N_2/N_b$  (donde  $N_i$ ,  $i = 1, 2$ , es el número de partículas con  $i$ -enlaces en la región de bulto).

Para la energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , puede verse que la concentración de las partículas con un enlace  $X_1$ , se incrementa, alcanza un máximo y disminuye con el aumento de la densidad. En contraste con este comportamiento, la concentración de partículas doblemente enlazadas  $X_2$ , se incrementa permanentemente con el aumento de la densidad. Para la energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ ,  $X_1$  disminuye lentamente, mientras que  $X_2$  se incrementa. La fracción de monómeros no se muestra en la tabla, debido a que ésta puede determinarse directamente a partir de los resultados para  $X_1$  y  $X_2$ . La presión del fluido se calculó usando "el teorema de contacto", [68],

$$\beta P = \rho(x=0) = \rho(x=l_x), \quad (\text{II.3.2})$$

para lo cual se usaron los perfiles de densidad  $\rho(x)$ , evaluados en las paredes de las celdas de simulación, esta forma de obtener la presión es muy simple para el modelo en cuestión. Como se esperaba la presión se incrementa con el aumento de la densidad del fluido. Para una densidad fija, los valores obtenidos para la presión son menores con el aumento de la energía de asociación.

Procederemos ahora con una descripción cuantitativa de los complejos asociados que se forman en la región de bulto del sistema, dependiendo de la densidad y de la energía de asociación. El ángulo de valencia elegido,  $\alpha = 135^\circ$ , permite la formación de cadenas y de anillos por la asociación de partículas en el sistema. Al número de cadenas y de anillos formados en la región de bulto, lo hemos denotado  $n_{ca}$  y  $n_{an}$ , respectivamente. Las cadenas y los anillos contienen  $m_{ca}$  y  $m_{an}$  partículas, respectivamente. El número promedio de cada tipo de complejos y el número promedio de unidades monoméricas pertenecientes a el, se reporta en la tabla 7, los monómeros libres han sido excluidos del cálculo de  $m_{ca}$ . Para las tres densidades estudiadas con la energía de asociación baja,  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , el número promedio de cadenas es siempre mayor que el número promedio de anillos.

Fijando la energía de asociación, el número de cadenas y de anillos se incrementa con el aumento de la densidad, esto se debe a que la separación promedio entre las partículas disminuye. La formación de anillos siempre ocurre para altas densidades, en particular para mayores energías de asociación. Es interesante mencionar que para la energía de asociación alta,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , el número de cadenas se incrementa con la densidad, alcanza un valor máximo y posteriormente decrece con la densidad, favoreciendo la formación de anillos. Se observa un cruce en la dependencia con la densidad de los números promedio de cadenas y de anillos para  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , entre el intervalo  $\rho = 0.4$  y  $\rho = 0.6$ .

Con el incremento de la densidad el número de participantes en cada tipo de complejo asociado,  $m_{ca}$  y  $m_{an}$ , cambia de diferente manera, en comparación con  $n_{ca}$  y  $n_{an}$ . Para la energía de asociación más baja,  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , observamos que  $m_{ca}$  se incrementa con la densidad. El número de participantes en anillos es prácticamente estable. En promedio observamos anillos hechos de siete y ocho monómeros para  $\rho = 0.25$  y  $\rho = 0.4$ , respectivamente, no obstante el número de anillos es muy pequeño. Para la densidad mayor,  $\rho = 0.6$ , el número promedio de monómeros por anillo es de aproximadamente seis. La tendencia a formar anillos pequeños es causada por la preferencia a la formación de cadenas.

Para la energía de asociación mayor,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , la tendencia a formar cadenas y anillos con el incremento de la densidad es diferente. El número promedio de monómeros por anillo se incrementa con el aumento la densidad de  $\rho = 0.25$  a  $\rho = 0.4$ . Sin embargo, para densidades altas observamos la formación de cadenas más cortas. A esta energía de asociación el número promedio de monómeros por anillo disminuye con el incremento de la densidad. Si la densidad cambia de  $\rho = 0.4$  a  $\rho = 0.6$ , el número de anillos se incrementa drásticamente. Es evidente, que la dependencia de la longitud y del tamaño de las cadenas con la densidad y con la energía se relaciona con el número de complejos formados.

Para describir a las cadenas hemos definido la distancia extremo-extremo cuadrática media,

$$r_{ee}^2 = \frac{1}{n_{ca}} \sum_{1 < i < n_{ca}} (r_1^i - r_n^i)^2, \quad (\text{II.3.3})$$

donde  $r_1^i$  y  $r_n^i$  son las coordenadas de la primer partícula de la cadena  $i$ , y la última, respectivamente. Los valores promedio de  $r_{ee}^2$ ,  $\langle r_{ee}^2 \rangle$ , se presentan en la tabla 7. Para la energía baja,  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , la concentración de cadenas es mucho mayor que la concentración de anillos, consecuentemente  $\langle r_{ee}^2 \rangle$  se incrementa con el incremento de la densidad. Sin embargo, para  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , el comportamiento

de  $\langle r_{ee}^2 \rangle$  es diferente,  $\langle r_{ee}^2 \rangle$  se incrementa para densidades donde el efecto de la formación de cadenas continúa. Como se esperaba para altas densidades, debido a la preferencia por la formación de anillos,  $\langle r_{ee}^2 \rangle$  disminuye.

Ahora, definiremos el radio de giro cuadrático promedio, suponiendo que todas las partículas pertenecientes a las cadenas o anillos tienen igual masa  $\mu$ ,  $\mu = 1$ . El radio de giro cuadrático promedio se define como

$$R_G^2 = \frac{1}{(n_{ca} + n_{an})} \left[ \sum_{1 < j < n_{ca}} \frac{1}{m_{ca}^j} \sum_{1 < i < m_{ca}^j} (r_i^j - R_c^j)^2 \right. \\ \left. + \sum_{1 < j < n_{an}} \frac{1}{m_{an}^j} \sum_{1 < i < m_{an}^j} (r_i^j - R_c^j)^2 \right], \quad (\text{II.3.4})$$

donde  $R_c^j$  denota las coordenadas del centro de masa de la cadena o el anillo  $j$ . En la tabla 7, se presentan los valores de  $\langle R_G^2 \rangle$ . El comportamiento de  $\langle R_G^2 \rangle$  es cualitativamente similar al observado para  $\langle r_{ee}^2 \rangle$ . Con el valor de energía de asociación bajo  $\langle R_G^2 \rangle$  se incrementa con la densidad, mientras que para la energía alta,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ ,  $\langle R_G^2 \rangle$  exhibe saturación a densidades intermedias, con una subsecuente disminución para densidades mayores.

Finalmente definamos la longitud de persistencia  $l_p$ , para los complejos formados debido a la asociación, los cuales incluyen cadenas y anillos, de la siguiente manera

$$l_p = \frac{1}{(n_{ca} + n_{an})} \left[ \sum_{1 < j < n_{ca}} \sum_{1 < i < m_{ca}^j - 1} \mathbf{b}_i^j \cdot \mathbf{b}_{i+1}^j |\mathbf{b}_i^j| \right. \\ \left. + \sum_{1 < j < n_{an}} \sum_{1 < i < m_{an}^j - 1} \mathbf{b}_i^j \cdot \mathbf{b}_{i+1}^j |\mathbf{b}_i^j| \right], \quad (\text{II.3.5})$$

donde  $\mathbf{b}_i^j = \mathbf{r}_i^j - \mathbf{r}_{i+1}^j$  es el vector que define la orientación del  $i$ -ésimo enlace en el complejo  $j$ . Los valores de la longitud de persistencia promedio,  $\langle l_p \rangle$  se muestran en la tabla 7. Para ambos valores de energías de asociación estudiados, se observa una ligera disminución de dicha longitud con la densidad. El fuerte efecto de la formación de anillos produce pequeños valores de la longitud.

Procediendo ahora con la descripción de las propiedades estructurales del modelo. Esta se hizo en términos de los perfiles de densidad de las partículas cercanas a una de las paredes y de las funciones de distribución de pares. Los perfiles de densidad para ambas energías de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 6$  y  $10$ , y a baja densidad  $\rho = 0.25$ , se presentan en la figura 25. Como se esperaba, para la densidad en cuestión, observamos una ligera disminución del perfil cerca de la pared. Esta tendencia es debida primordialmente a la distribución de las partículas doblemente ligadas, las cuales prefieren localizarse lejos de la pared. La distribución de las partículas con un solo enlace, también manifiesta disminución cerca de la pared, no obstante, la magnitud de este efecto es menor. Para la energía de asociación alta,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , la longitud de la cadena promedio  $\langle m_{ca} \rangle$  es 6.9 (tabla 7). El perfil muestra un máximo alrededor de  $x \approx 3.0$  (Fig. 25b), por lo anterior, este máximo no es debido a la longitud de la cadena. Las cadenas formadas debido a la asociación prefieren alinearse casi paralelamente con la pared.

En la Figura 26, presentamos los perfiles de densidad para las mismas energías de asociación de la Fig. 25, pero para una densidad de  $\rho = 0.6$ . Análogamente al caso anterior, figura 25, podemos observar una disminución en el perfil de densidad, para distancias cercanas a la pared con el incremento de la energía de asociación.

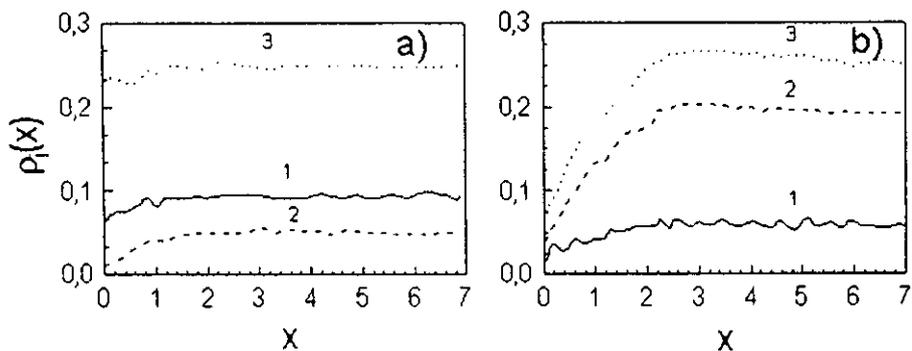


Figura 25: Perfiles de densidad cerca de la pared dura  $\rho(x)$ , para el modelo estudiado con  $\alpha = 135^\circ$  y una densidad de  $\rho = 0.25$ . La energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 6$  a) y 10 b). Las curvas numeradas como 1, 2 y 3 corresponden a los perfiles para partículas con un enlace, doblemente enlazadas y el perfil total, respectivamente.

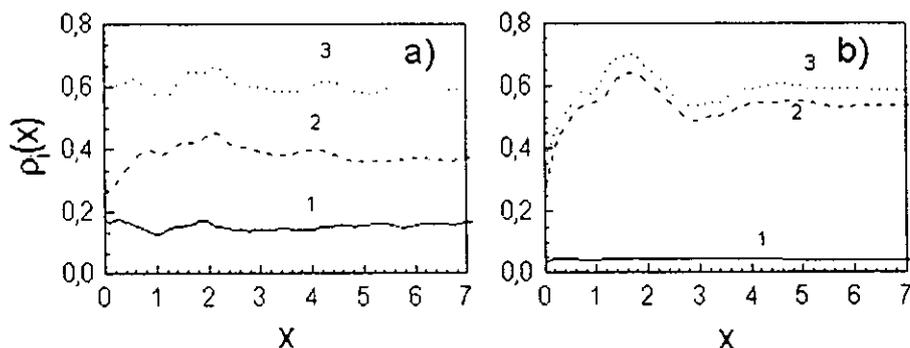


Figura 26: Lo mismo que en la figura 25 pero para una densidad de  $\rho = 0.6$ .

La formación de capas en el fluido es más pronunciada para altas densidades, como puede verse al comparar las figuras 25 y 26. Aún para altas energías de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , la extensión de las correlaciones en la dirección  $x$ , no es muy grande, a pesar de que la longitud de la cadena promedio es suficientemente larga y del mayor número de elementos participantes en un anillo. La mayor parte de los efectos producidos por la influencia de la pared ocurren para valores pequeños de  $x$ . El máximo formado en los perfiles de densidad para  $x \approx L$ , reflejan los efectos de las especies enlazadas, el primer máximo de los perfiles de densidad manifiestan la localización más probable de la primera capa de discos adyacentes a la pared.

Procediendo ahora con la descripción de las funciones de distribución de pares,  $g(r)$ . Presentamos sólo la parte intermolecular, debido a que la parte intramolecular corresponde con las fracciones de partículas enlazadas que ya han sido discutidas. En la figura 27, mostramos los resultados para las funciones de distribución de pares, para dos energías de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 6$  y  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , para tres densidades,  $\rho = 0.25$ ,  $\rho = 0.4$  y  $\rho = 0.6$ . Una observación interesante es que para el caso de,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , el primer máximo intermolecular de  $g(r)$ , disminuye con el incremento de la densidad, mientras que para  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , ocurre lo contrario. Para densidades bajas e intermedias, el primer máximo se localiza a una distancia un poco menor de  $r = 2$ . Sin embargo, para  $\rho = 0.6$  observamos

un corrimiento sustancial de la posición del primer máximo hacia menores separaciones entre las partículas, esto es un reflejo de la formación y el incremento de la concentración de anillos con respecto a las cadenas. Esta tendencia se observa para ambos valores de la energía de asociación. Para la energía menor,  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , a  $\rho = 0.25$  y  $\rho = 0.4$ , casi no hay estructura en  $g(r)$ , más allá del primer máximo discutido anteriormente. Sólo para  $\rho = 0.6$ , aparece un segundo máximo, que puede ser atribuible a la formación de cadenas. En contraste para  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , para densidades bajas e intermedias  $\rho = 0.25$  y  $\rho = 0.4$ , observamos la presencia de un segundo y tercer máximo en  $g(r)$ . El conjunto de máximos reflejan la preferencia de los discos para formar cadenas. Por otra parte para la densidad más alta  $\rho = 0.6$  y la energía de asociación en cuestión, es preferente la formación de anillos más que la de cadenas. Es posible observar el corrimiento de segundo máximo hacia menores distancias de separación, lo cual es consecuencia de la formación de anillos. Esta explicación proviene del análisis cuantitativo hecho con la tabla 7.

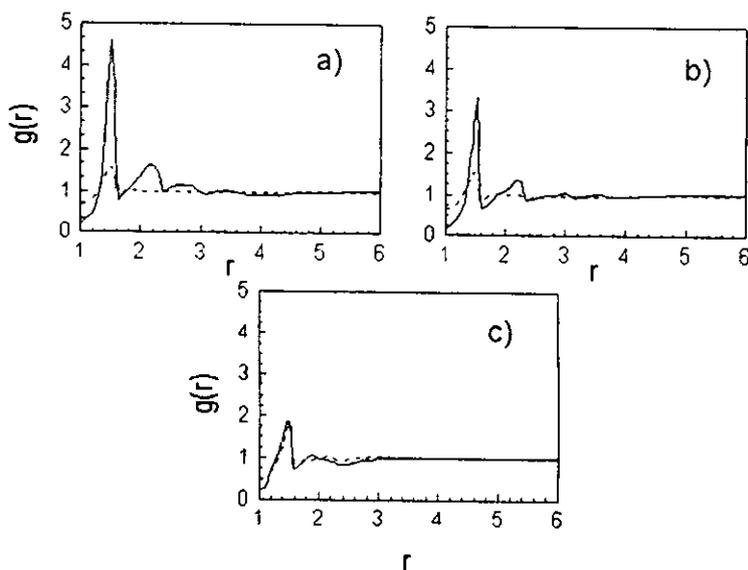


Figura 27: Funciones de distribución de pares para  $\beta\epsilon_{as} = 6$  (línea punteada) y  $\beta\epsilon_{as} = 10$  (línea sólida), para  $\rho = 0.25$  a),  $\rho = 0.4$  b) y  $\rho = 0.6$  c);  $\alpha = 135^\circ$ .

La figura 28 muestra la configuración final obtenida para las partículas en bulto de la caja de simulación para  $\rho = 0.6$  y  $\beta\epsilon_{as} = 10$ . En muchos casos las partículas forman no sólo anillos sino estructuras enrolladas, sin cerrarse. Este balance entre la formación de anillos y de estructuras enrolladas y los cambios con la densidad y la energía de asociación es de interés para algunas áreas de química macrocíclica.

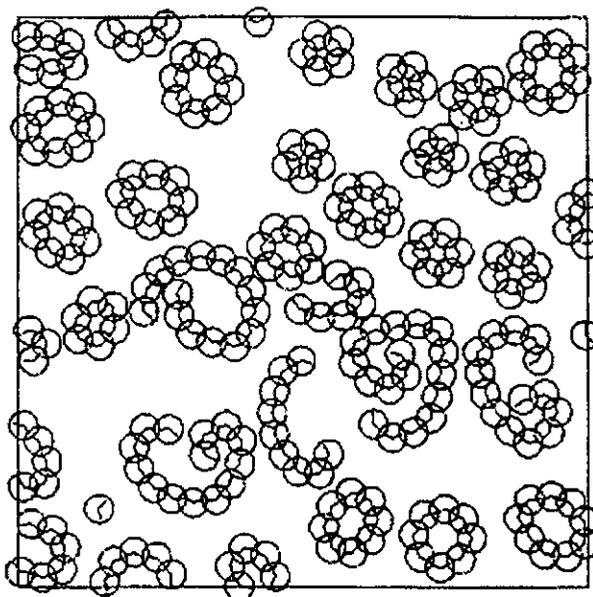


Figura 28: Ejemplo de una configuración en equilibrio, obtenida en la parte productiva de la simulación de los discos en la región en bulto de la caja de simulación  $\rho = 0.4$  y  $\epsilon_{as} = 10$ ;  $\alpha = 135^\circ$ .

El ángulo de valencia  $\alpha$ , es uno de los parámetros importantes del modelo; esperamos que con cambios en  $\alpha$ , la estructura y la termodinámica de un fluido asociativo cambie significativamente. Para verificar esta hipótesis, desarrollamos simulaciones para el modelo con  $\alpha = 180^\circ$ . En este caso sólo se espera la formación de cadenas. No obstante, existe la probabilidad de la formación de anillos muy largos.

Procediendo ahora con la discusión para esta condición del modelo. Se consideraron para una energía de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 4$ ,  $\rho = 0.4$  y  $\beta\epsilon_{as} = 6$ ,  $\rho = 0.25$  y  $\rho = 0.4$ .

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 8. Para la densidad  $\rho = 0.4$  con ambas energías de asociación, la fracción de partículas de uno y dos enlaces se incrementa conforme se aumenta la energía de asociación. Los valores de  $X_2$  se incrementan drásticamente con la energía, los números de promedio  $\langle n_{ca} \rangle$  y  $\langle m_{ca} \rangle$ , también se incrementan. En comparación con el caso  $\beta\epsilon_{as} = 4$ , para  $\rho = 0.4$  se observan valores más grandes de  $\langle r_{cc}^2 \rangle$ , de  $\langle R_G^2 \rangle$  y de  $\langle l_p \rangle$  para una energía de asociación de  $\beta\epsilon_{as} = 6$ . Estas tendencias demuestran que con el incremento de la energía de asociación se obtienen sólo cadenas. No obstante, la tendencia al incremento de cadenas es menor que el incremento del número promedio de participantes por cadena. Por lo tanto, la presión calculada para energías de asociación altas es mucho menor que para energías de asociación bajas.

	$\beta\epsilon_{as} = 4.0$	$\beta\epsilon_{as} = 6.0$	
	$\rho = 0.4$	$\rho = 0.25$	$\rho = 0.4$
$\langle -E_b/N_b \rangle$	0.52	1.82	3.6
$\langle \rho_b \rangle$	0.392	0.249	0.398
$\langle X_1 \rangle$	0.224	0.385	0.32
$\langle X_2 \rangle$	0.03	0.112	0.48
$\langle n_{ca} \rangle$	17.6	19.14	24.0
$\langle n_{an} \rangle$	—	—	—
$\langle m_{ca} \rangle$	2.3	2.58	5.10
$\langle m_{an} \rangle$	—	—	—
$\langle r_{ee}^2 \rangle$	1.24	2.01	12.1
$\langle R_G^2 \rangle$	4.0	4.8	5.4
$\langle l_p \rangle$	1.21	1.4	2.21
$\beta P$	0.703	0.272	0.32

**Tabla 8.** Resultados MC para discos asociativos con un ángulo de valencia  $\alpha = 180^\circ$ .

En la figura 29 mostramos los perfiles de densidad para todos los estados considerados del modelo. Podemos observar de la figura 29a, que el perfil de densidad no presenta disminución para valores cercanos a la pared a  $\beta\epsilon_{as} = 4$  y la densidad  $\rho = 0.4$ . La mayor contribución a los perfiles proviene de las partículas no enlazadas. En contraste para  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , la principal contribución proviene de las partículas doblemente enlazadas. Consecuentemente, estos perfiles presentan la disminución observada para distancias cercanas a la pared.

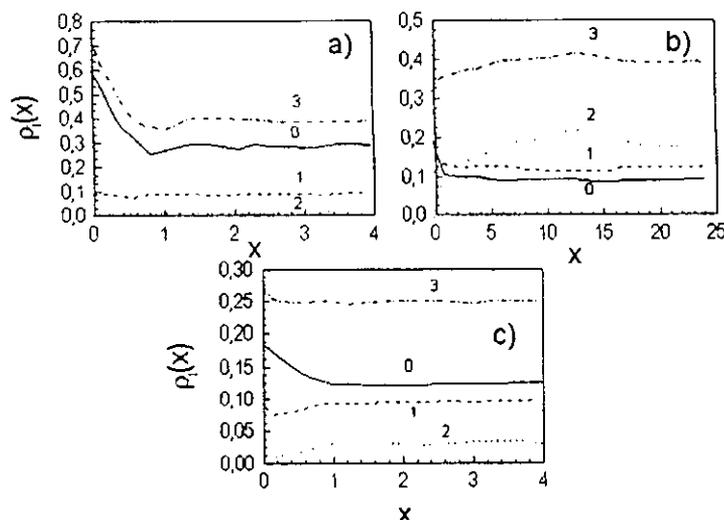


Figura 29: Perfiles de densidad cerca de la pared dura,  $\rho(x)$ , para el modelo estudiado con  $\alpha = 180^\circ$  y una densidad de  $\rho = 0.4$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 4$  a),  $\rho = 0.4$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 6$  b) y  $\rho = 0.25$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 6$  c). Las curvas numeradas como 0, 1, 2 y 3 corresponden a los perfiles para partículas libres, con un enlace, doblemente enlazadas y el perfil total, respectivamente.

Es curioso observar la siguiente comparación para  $\langle m_{ca} \rangle$ , para las mismas condiciones de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 6$  y densidad  $\rho = 0.4$ :  $\langle m_{ca} \rangle = 2.94$  con  $\alpha = 135^\circ$  y  $\langle m_{ca} \rangle = 2.58$  con

$\alpha = 180^\circ$ . Es decir, bajo estas condiciones la formación de cadenas es mayor para ángulos de valencia menores. Lo anterior puede ser consecuencia de un efecto de entropía.

En la figura 30, presentamos una comparación de las funciones de distribución de pares, para los ángulos de valencia  $\alpha = 135^\circ$  y  $\alpha = 180^\circ$ , observándose un corrimiento del primer máximo. El segundo máximo muy pronunciado para el caso de  $\alpha = 180^\circ$ , cambia su forma, transformándose en un montículo plano para distancias menores. Para  $\alpha = 135^\circ$  las correlaciones desaparecen a mayores distancias, mientras que para  $\alpha = 180^\circ$ , se aún observa otro máximo en  $r \approx 3$ .

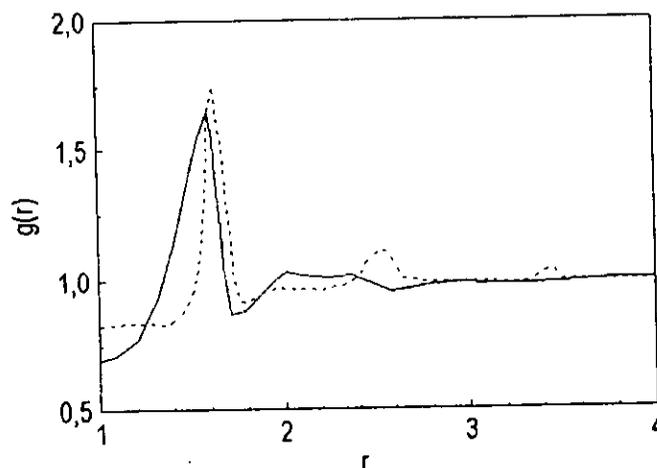


Figura 30: Funciones de distribución de pares para a)  $\rho = 0.25$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 6$  para  $\alpha = 135^\circ$  (línea sólida) y  $\alpha = 180^\circ$  (línea punteada).

En la figura 31 presentamos una configuración en equilibrio de las partículas para el modelo a  $\alpha = 180^\circ$  a  $\beta\epsilon_{as} = 6$  y una densidad  $\rho = 0.4$ . Se observa la presencia de algunas cadenas un poco alargadas, en comparación con las estructuras obtenidas anteriormente para  $\alpha = 135^\circ$ , figura 28. Es evidente que para energías de asociación mayores se obtendrán cadenas más largas, por lo que se necesitan celdas de simulación más grandes para obtener una descripción razonable de los perfiles de densidad.

### Conclusiones

Hemos hecho un estudio del modelo con asociación direccional con dos sitios, para diferentes valores del ángulo de valencia  $\alpha$ , usando simulaciones MC en un ensamble *NST*. Este ángulo es un parámetro importante que determina el tipo y la distribución de los productos de la polimerización. Para  $\alpha = 135^\circ$ , se forman anillos y cadenas, mientras que para  $\alpha = 180^\circ$ , únicamente cadenas. La densidad y la energía de asociación influyen cuantitativamente en la distribución de los discos y en los valores de la distancia extremo-extremo, el radio de giro y la longitud de persistencia. Se desarrolló un análisis cuantitativo de las propiedades estructurales en términos de las funciones de distribución de pares, en conjunto con las propiedades mencionadas.

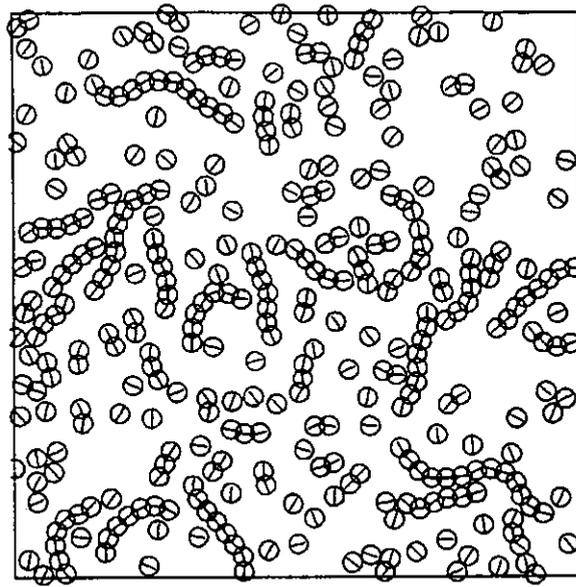


Figura 31: Ejemplo de una configuración en equilibrio, de las partículas para  $\rho = 0.4$  y  $\beta\epsilon_{as} = 6$ , para el modelo con  $\alpha = 180^\circ$ .

Se ha observado que para  $\alpha = 135^\circ$ , con densidades altas y energías de asociación altas predomina la formación de anillos. Estos anillos son polidispersos (diferentes tamaños). Aún cuando se pueden observar algunas cadenas, estas tienden a enrollarse, manteniendo una distancia entre extremos pequeña. En contraste con el modelo con  $\alpha = 180^\circ$ , la formación de cadenas largas es mucho mayor. La comparación de las funciones de distribución de pares para ambos ángulos de valencia, muestra que la formación de cadenas promueve el desplazamiento de los dos primeros máximos y destruye la correlación para distancias mayores.

El desarrollo de las simulaciones usando el teorema de contacto nos permitió evaluar la presión del sistema directamente. La presión de sistema se incrementa con el incremento de la densidad pero disminuye con el incremento de la energía de asociación. Sin embargo depende del tipo de complejos formados. Estos datos son importantes para el desarrollo de una teoría de fluidos asociativos en 2D. No obstante la simplicidad del modelo, se espera que la adición de una superficie heterogénea sea útil para la interpretación de las imágenes de capas monomoleculares poliméricas obtenidas con microscopía de efecto túnel [69].

## II.4 Modelo asociativo direccional con 6 sitios (formación de complejos)

En los modelos en 3D, con dos, tres y cuatro sitios atractivos, que se mencionaron en la sección I.1.3, pueden observarse fenómenos de ordenamiento muy diferentes para cada modelo específico. Lo cual hemos podido verificar, para modelos en 2D, en nuestros estudios presentados en secciones anteriores. En esta sección se proponen dos modelos de asociación direccional con 6 sitios, inspirados en los fenómenos de ordenamiento que se observan experimentalmente con las moléculas llamadas hexametilpararosanilina, cuyo nombre comercial es *Crystal Violet* (CV), [70]. Los estudios experimentales que muestran dicho ordenamiento, hacen uso del método de microscopía con tunelaje electrónico de barrido (MTB). Para el estudio de nuestros modelos, hemos usado la técnica de simulación de Monte Carlo con el ensamble canónico. Se evalúan algunas características estructurales, incluyendo funciones de distribución de pares, la fracción de partículas con cierto estado de enlace, el número de complejos formados y su tamaño promedio. Debe mencionarse que las técnicas de dinámica molecular y Monte Carlo ya han sido aplicadas para investigar los arreglos que forman las partículas de una monocapa [62,71]. Antes de proceder con la descripción de los modelos propuestos, se presenta una descripción de las observaciones experimentales que dieron pie a la proposición de los mismos.

### II.4.1 Desarrollo experimental disponible

Durante mucho tiempo la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies bien definidas ha sido de gran interés para la ciencia de superficies, ver *e.g.* [72] y referencias ahí citadas. Actualmente existe un gran interés en el estudio de la formación de monocapas moleculares orgánicas, altamente ordenadas, producidas por la adsorción sobre superficies cristalinas, ya sean aislantes, semiconductores o superficies metálicas. Se espera que con el control en la formación de dichas monocapas, auto-organizadas, así como también el de otros arreglos microscópicos, se fomente el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en artefactos electrónicos moleculares [73-76]. La importancia práctica de las monocapas de CV es su posible utilización como aditivo empleado en plateados metálicos [77-80].

Gracias al progreso de la electroquímica de superficies se ha logrado resolver el problema de depositar moléculas orgánicas "grandes" sobre superficies bien definidas, ver *e.g.* [81-83]. Los estudios experimentales de capas monomoleculares orgánicas adsorbidas han avanzado mucho debido a la aplicación de la MTB [83-90], la cual permite una visualización detallada de la estructura de las capas adsorbidas sobre diferentes sustratos, hasta resolución molecular o atómica [84,85]. Un estudio microscópico profundo sobre el concepto de auto-organización requiere del modelado de dichas capas adsorbidas en términos de las interacciones entre partículas y el desarrollo de herramientas teóricas adecuadas. En la figura 32 se muestran las imágenes de las monocapas adsorbidas de CV, en ambos casos (a y b), las imágenes se han obtenido con MTB *in-situ* por deposición electroquímica sobre un plano mono-cristalino de Au (111) cubierto de yodo, [70]. A partir de las imágenes mencionadas puede observarse que las moléculas forman dos tipos de arreglos moleculares perfectamente ordenados, uno paralelo a) y otro antiparalelo b) [70]. Las imágenes MTB sólo pueden obtenerse para grandes coberturas de las monocapas. En ellas puede verse la estructura de las moléculas individualmente, así como también su orientación mutua.

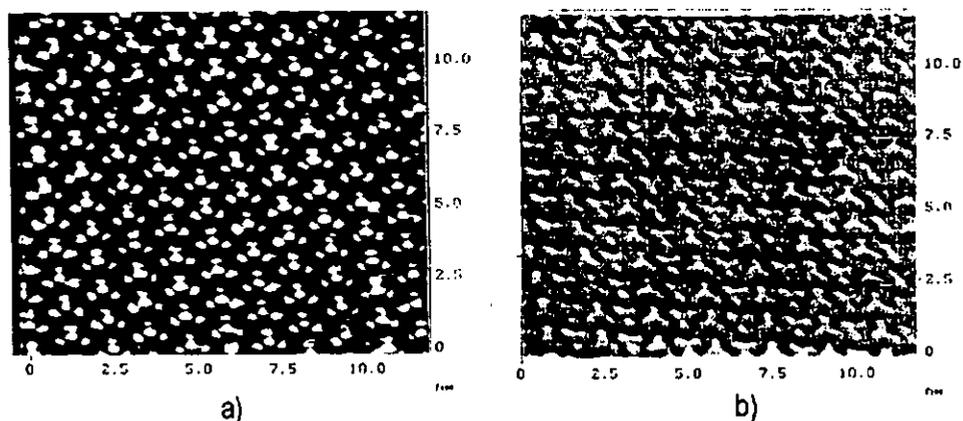


Figura 32: Imágenes de alta resolución obtenidas mediante MTB del arreglo de moléculas de CV sobre un electrodo de I/Au(111) y una interface de solución electrolítica de / 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Las moléculas de CV pueden reconocerse fácilmente en el arreglo debido a su geometría. Organización paralela (a) y organización antiparalela (b). Ambas figuras han sido obtenidas por el Dr. Nikola Batina [86].

La molécula de CV tiene forma de la propela de un barco con 3 aspas Fig. 33a. Las aspas son en realidad anillos de benceno y un grupo dimetilamino. Cada anillo de benceno se localiza en las ápices de un triángulo que los une, Fig. 33b, formando ángulos de 120° entre ellos. A partir de cálculos hechos con mecánica molecular se muestra que la distancia promedio entre el centro de la molécula y alguno de los grupos terminales cualquiera, es de aproximadamente 8 Å. *Grosso modo* es posible considerar la geometría en equilibrio de la molécula esencialmente plana.

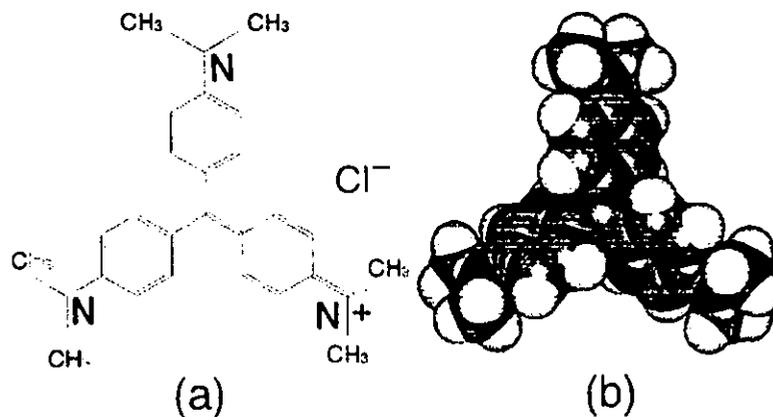


Figura 33: Molécula de cristal violeta: fórmula química (a) y representación de mecánica molecular - modelo *space filling* (b).

Hasta donde sabemos no existen intentos previos de desarrollar alguna fundamentación teórica de los resultados obtenidos experimentalmente para este sistema en particular. Un modelado teórico realista del fenómeno observado, es muy complicado. Uno de los principales inconvenientes es la

falta de datos confiables sobre las interacciones entre las moléculas orgánicas, tanto en solución como en las capas ya formadas, así como también entre estas y los átomos de la superficie cristalina. Aún cuando se disponga de un modelo razonable, el problema sería el de como resolverlo. Como se ha mencionado, la adsorción de las moléculas de CV y la formación de arreglos ordenados ha sido considerada sobre una superficie cristalina de Au (111) cubierta con iodo. Con la ausencia de la capa de iodo los experimentos muestran que no se produce la formación de estructuras ordenadas a larga escala. Posiblemente, el ordenamiento es obstaculizado por las fuertes interacciones (*i.e.* quimiosorción) entre los átomos de nitrógeno con sustratos metálicos. No obstante, los experimentos efectuados no contestan hasta que grado los movimientos orientacionales y traslacionales son suprimidos por la presencia de sitios específicos de quimiosorción o por un estado intermedio de quimiosorción y una fuerte adsorción física (fisiosorción). En contraste, en los sustratos modificados con iodo, las moléculas de CV se ordenan fácilmente [70]. No obstante, no se conoce precisamente la manera en la que la capa de iodo, que se deposita sobre la superficie de Au (111), influye en el tipo de ordenamiento de las moléculas de CV. Es difícil discutir, aún aproximadamente, sobre la estabilidad y el comportamiento de las fases de las monocapas sobre la superficie cubierta de iodo en cuestión.

Suponiendo que la capa de iodo "apantalle" la superficie metálica lo suficiente no habrá quimiosorción. Debido a que las moléculas de CV son aproximadamente tres veces más grandes que los átomos de Au o Iodo, es poco probable que las moléculas sientan la corrugación de la superficie, siendo razonable considerar un plano ideal, *i.e.* energéticamente homogéneo, para un estudio teórico como una aproximación inicial para modelo del sustrato, enfocándonos por el momento sólo en la estructura y en los fenómenos de ordenamiento para modelos que toman en cuenta las características básicas de las interacciones entre las partículas. Es decir, debido a que tomaremos en cuenta un sustrato "ideal" para las monocapas moleculares auto-organizadas [70, 91,92], pretendemos deducir las interacciones asociativas entre las partículas que producen el ordenamiento observado en las imágenes de MTB, de monocapas moleculares de CV sobre superficies cristalinas modificadas con iodo. Ahora bien, como se ha mencionado es bastante complejo hacer una descripción precisa de las interacciones que hay entre las moléculas de CV (orgánica y no polar). De acuerdo con la densidad electrónica que envuelve y forma "el cuerpo" de la molécula, ésta no permite la interpenetración (repulsión de la coraza), así como también puede suponerse una atracción del tipo van der Waals. Sin embargo, por el momento, despreciaremos cualquier interacción no asociativa entre las moléculas, enfocando nuestra atención, en los mecanismos de asociación química entre las moléculas de CV.

Las imágenes de la figura 32 muestran que las moléculas adsorbidas son casi planas, desafortunadamente, estas imágenes no responden o posiblemente no respondan a lo que ocurre si la capa adsorbida de CV es incompleta, *i.e.* cuando éstas se comportan como un fluido en 2D. Sólo se puede observar, en el experimento, que en la fase en la que se inician a depositar de las moléculas de CV en solución, el ordenamiento de la monocapa se desarrolla a partir de la formación de pequeñas islas (dominios), en las cuales las moléculas se ordenan de la misma manera que en la capa completa final. Formalmente la teoría puede, en principio, resolver estos problemas pero como un paso inicial se requiere de un modelado adecuado.

Con este estudio, pretendemos iniciar una investigación sistemática de las propiedades de los modelos simples para capas monomoleculares de moléculas orgánicas. Para ello, proponemos los modelos de especies adsorbidas, que poseen intrínsecamente las propiedades de ordenamiento similares a las observadas en las imágenes de MTB de las monocapas de CV. Ambos modelos se

basan sólo en la intuición y son examinadas usando simulaciones computacionales con el método de Monte Carlo. Los efectos de la heterogeneidad energética del substrato cristalino son despreciados, tampoco se han incluido sitios específicos de quimiosorción, para lo cual se requiere de otros estudios.

## II.4.2 Modelo paralelo y resultados de las simulaciones

Consideremos un fluido de un componente que consiste de  $N$  discos, cada uno de los cuales posee seis sitios atractivos dentro de la coraza del disco. El diámetro del disco  $\sigma$ , es elegido de longitud unitaria,  $\sigma = 1$ . Denotaremos los sitios en el disco  $m$ ,  $m = 1, 2, \dots, N$ , como  $\alpha_i$  y  $\beta_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . La posición de los sitios dentro de la coraza son definidos por los vectores  $\mathbf{d}_{\alpha_i}^m$  y  $\mathbf{d}_{\beta_i}^m$ , con  $|\mathbf{d}_{\alpha_i}^m| = |\mathbf{d}_{\beta_i}^m| = d$ , suponiendo que todos los vectores están en 2D. Los sitios en la molécula se alternan uno después de otro en sentido contrario a las manecillas del reloj, *i.e.* la secuencia de sitios es  $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \dots, \beta_3$ . Cada molécula se caracteriza por el ángulo  $\theta$ ,  $\theta = 60^\circ$ , definido como el ángulo entre dos sitios  $\alpha$  y  $\beta$  consecutivos, en sentido contrario a las manecillas del reloj. El sitio es considerado como un círculo de diámetro  $a$ . La distancia de enlace entre los centros de dos discos es  $L$ . Suponiendo que un par de discos, por ejemplo 1 y 2 no se enciman, entonces estos no interactúan.

$$U(r_{12}) = 0, \quad r_{12} > 1, \quad (\text{II.4.1})$$

donde  $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$ , es la distancia centro-centro. La interacción para las configuraciones de los discos traslapados dependerá sólo de la orientación entre los sitios de la siguiente manera

$$U(r_{12}) = \begin{cases} -\varepsilon_{as}, & L < r_{12} < 2d + a \quad y \\ & |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_{\alpha_i}^1 - \mathbf{d}_{\beta_j}^2| < a \quad \text{ó} \quad |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_{\beta_i}^1 - \mathbf{d}_{\alpha_j}^2| < a, \\ \infty, & \text{de otra forma} \end{cases}, \quad (\text{II.4.2})$$

donde  $\varepsilon_{as}$  es la energía de asociación. La ecuación (II.4.2) implica que todos los sitios que poseen etiquetas opuestas si interactúan, sólo si ellos están adecuadamente orientados. Por simplicidad supondremos que la energía asociativa de interacción de cualquier sitio  $\alpha$  en alguna molécula y cualquier sitio  $\beta$  en alguna otra molécula serán iguales. Los parámetros geométricos de la interacción asociativa,  $L$ ,  $d$  y  $a$ , se eligen de acuerdo con la condición  $L < 2d + a < L + (2 - \sqrt{3})d$ , para prevenir el doble enlace de un sitio de manera usual. En este trabajo hemos elegido los siguientes parámetros:  $L = 0.9$ ,  $d = 0.45$  y  $a = 0.1$ . Es posible elegir otros parámetros, de acuerdo con las observaciones experimentales.

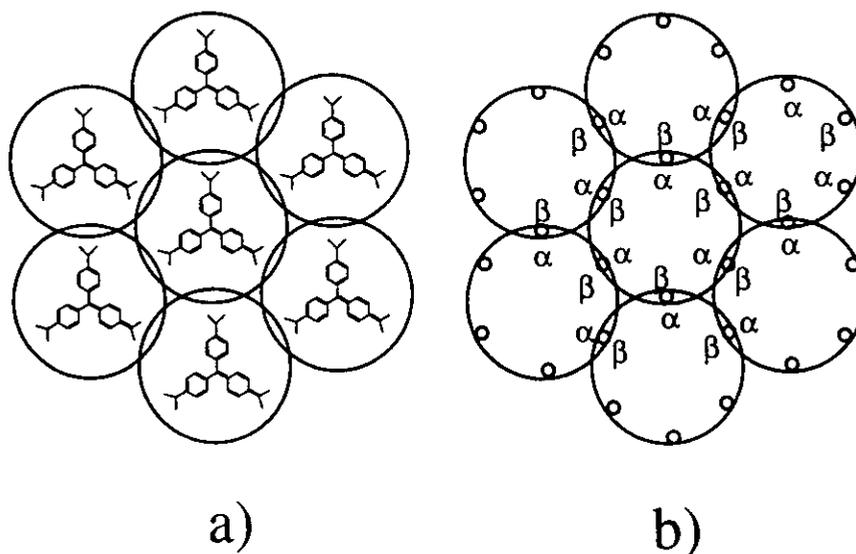


Figura 34: Se muestra una representación esquemática del modelo con asociación paralelo.

Para estudiar el modelo, hemos desarrollado simulaciones usando el método de Metropolis Monte Carlo para obtener promedios canónicos sobre la energía y distribuciones espaciales. La celda unitaria para la simulación en el plano  $xy$  es cuadrada con longitudes  $l = 30$ ,  $l = 20$  y  $l = 19$  para las tres densidades estudiadas,  $\rho = 0.33$ ,  $\rho = 0.75$  y  $\rho = 0.83$ , respectivamente. En todas nuestras simulaciones usaremos 300 partículas. En algunos casos hemos desarrollado simulaciones con 1200 discos para verificar que los resultados obtenidos no son influenciados por el número de partículas. Se han usado condiciones periódicas en las direcciones  $x$  e  $y$ .

El esquema de desplazamientos aplicados aquí es una combinación de los usados previamente. Este consiste en la traslación y orientación de cada partícula, si un complejo es formado se intenta la traslación aleatoria de todo el complejo. Es necesario proveer de un muestreo adecuado del espacio fase en el caso de la formación de complejos grandes. El número de intentos de desplazar un complejo depende de su tamaño, *i.e.* el número de partículas que constituyen un complejo. Estos desplazamientos de complejos se han realizado de la siguiente manera. Identificando las partículas individuales que pertenecen a un complejo mediante una lista de miembros y entonces se hace una serie de intentos para mover un complejo completo, el número de intentos es igual al número de partículas participantes. Este proceso termina con la aceptación de una nueva configuración de los complejos. El desplazamiento de los complejos es un paso crucial del procedimiento, especialmente para valores grandes de energías de asociación. Sin estos desplazamientos es imposible obtener un muestreo razonable del espacio fase, debido a que los complejos una vez formados se "congelan" en su posición, este problema puede acentuarse para densidades grandes, como en los estudios anteriores.

Por consiguiente, para cada densidad hemos desarrollado simulaciones en las cuales gradualmente se incrementa la energía de asociación, en donde para cada simulación de mayor energía se han aprovechado las configuraciones finales de la simulación precedente (de menor energía). Lamentablemente para estudiar la cristalización de las monocapas formadas por partículas que interactúan mediante el potencial asociativo elegido en este trabajo se requeriría de un algoritmo más sofisticado.

Los parámetros de todos los desplazamientos se han elegido de tal manera que la tasa de

aceptación total se mantenga entre 20 – 40%. Los sistemas se equilibran por al menos  $3 \times 10^4$  pasos de simulación. Cada paso incluye los intentos por desplazamiento de todas las partículas en el sistema, también como todos los complejos formados. La corrida productiva durante la cual se evalúan se han obtenido los promedios, consiste de al menos  $6 \times 10^4$  pasos. Los criterios que se han usado para determinar si se ha obtenido el equilibrio, ha sido la obtención de una densidad homogénea promedio en la celda de simulación, se evalúan las fluctuaciones de la energía por partícula la corrida se supone que ha terminado, si la energía promedio por partícula se mantiene estable y las fluctuaciones son menores de 5%. Las restantes características del sistema relacionadas con los complejos (número de enlaces, fracción de partículas enlazadas, etc.) se mantienen estables a lo largo de las corridas productivas.

Para este modelo se han desarrollado simulaciones para tres densidades,  $\rho = 0.33$  (densidad baja) y densidades altas,  $\rho = 0.75$  y  $\rho = 0.83$ . El fenómeno de ordenamiento será estudiado para diferentes parámetros de densidades y energías de asociación. Primero consideramos el caso de baja densidad  $\rho = 0.33$ . A esta densidad hemos investigado valores de energía de asociación en un intervalo entre  $\beta\epsilon_{as} = 2.5$  a  $\beta\epsilon_{as} = 3.0$ . Discutiremos las dependencias de las fracciones de discos no ligados (monómeros) y con uno, dos,... y seis enlaces, con la energía de asociación, Fig. 35. Estas fracciones son definidas como:  $X_i = N_i/N$ ,  $i = 0, 1, \dots, 6$  para monómeros y discos con uno, dos,... y seis enlaces, respectivamente. La fracción  $X_1$  es mucho mayor que las otras, para todas las energías estudiadas. Mientras que las fracciones de tres enlaces y mayores se incrementan con la energía, sólo  $X_1$  disminuye con la energía. La fracción de partículas con dos enlaces  $X_2$ , permanece casi constante, sólo disminuye un poco para energías grandes. La fracción de moléculas asociadas con seis enlaces es despreciable, lo cual significa que los complejos formados para estas energías sólo contienen pocas partículas, debido a que las partículas con seis enlaces sólo pueden localizarse en el interior de los complejos. Únicamente en el intervalo entre 2.9 y 3.0 se observa que  $X_6$  se incrementa, dando lugar a los núcleos de los complejos.

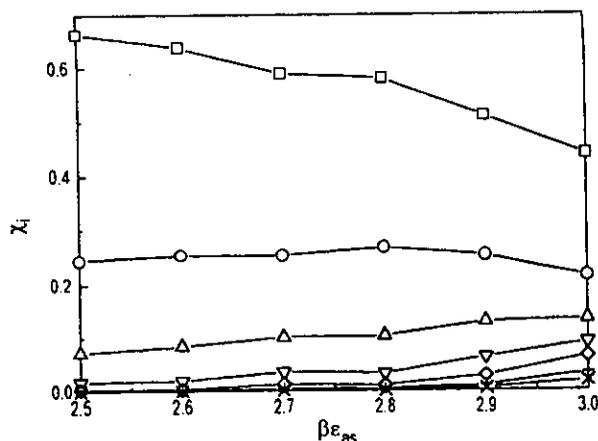


Figura 35: Dependencia de la fracción de discos libres, uno, dos,..., seis enlaces  $X_0, X_1, \dots, X_6$  (de arriba hacia abajo para la energía menor) con la energía de asociación  $\beta\epsilon_{as}$ , para el modelo de seis sitios a la densidad de discos,  $\rho = 0.33$ .

En la Fig. 36 presentamos datos similares para las densidades  $\rho = 0.75$  y  $\rho = 0.83$ , en estos casos se analizan los intervalos de energía de 1.3 a 2.1 (Fig. 36a) y de 1.0 a 1.8 (Fig. 36b), respectivamente.

Evidentemente, la fracción de partículas con un enlace  $X_1$ , es mucho menor para altas densidades, en comparación con el caso de baja densidad, también las fracciones de partículas participantes en un mayor número de enlaces es mayor. Sin embargo, todos los casos estudiados aquí son restringidos a fracciones de partículas participantes en 6 enlaces. De esta manera estamos investigando el "crecimiento" de complejos asociados, como pequeñas islas en el fluido, *i.e.* el estado inicial de la formación de estructuras ordenadas, como se observa experimentalmente.

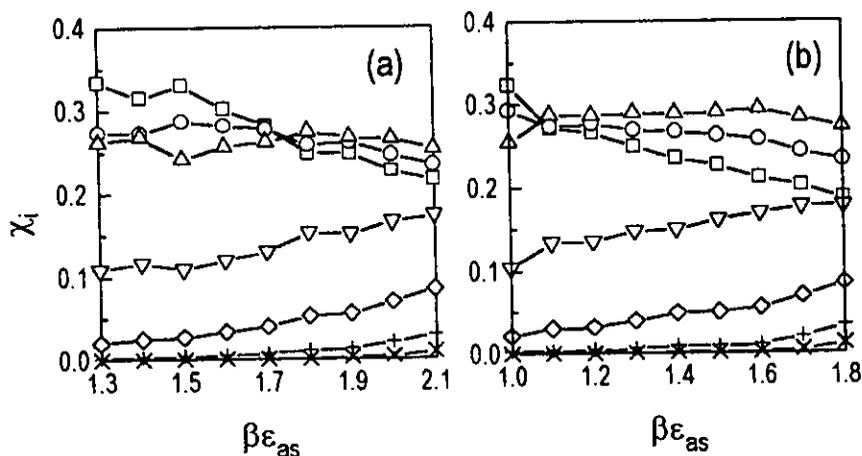


Figura 36. Lo mismo que en la Fig. 35 pero a  $\rho = 0.75$  (parte a) y a  $\rho = 0.83$  (parte b).

Los datos provenientes de la simulación de Monte Carlo que evaluamos nos proporcionan el tamaño promedio de los complejos formados,  $M_{pr}$ , para la energía de asociación dada, *i.e.* el número de partículas promedio pertenecientes a un complejo, el mayor complejo obtenido durante la simulación,  $M_{max}$ , y el número promedio de complejos,  $N_c$ , se muestran en la tabla 9. Los promedios son obtenidos a lo largo de la corrida productiva. La definición de un complejo que hemos usado, incluye a los dímeros como complejos, *i.e.* cada partícula que tiene al menos un sitio asociativo enlazado, es considerada como miembro de un complejo. Esta definición es usada para calcular el número promedio de complejos. Antes de discutir la distribución de complejos obtenida de acuerdo a su tamaño, analizaremos los datos mostrados en la tabla 9. La tendencia del comportamiento general de las propiedades del sistema presentado en la tabla 9 es el siguiente. En la mayoría de los casos observamos que para cada densidad, el número promedio de partículas en un complejo,  $M_{pr}$ , se incrementa con la energía de asociación,  $\beta\epsilon_{as}$ . Se observa que  $M_{pr}$  se incrementa la energía de asociación para cada densidad en cuestión. El número promedio de complejos en el sistema disminuye con el incremento del tamaño promedio de un complejo. Es interesante mencionar que el número de participantes en el complejo máximo contiene aproximadamente la mitad de las partículas en la caja. También en la tabla 9, se presenta la energía interna por partícula  $E$ , ésta no exhibe cambios drásticos con el incremento de la energía de asociación.

$\rho$	$\beta\epsilon_{as}$	$E$	$M_{pr}$	$N_c$	$M_{max}$
0.33	2.5	-0.566	2.688	37.563	23
	2.6	-0.643	2.778	39.059	23
	2.7	-0.878	3.112	39.600	49
	2.8	-0.883	2.994	41.918	29
	2.9	-1.290	3.750	39.084	74
	3.0	-1.946	5.104	32.893	87
0.75	1.3	-0.794	6.677	29.969	101
	1.4	-0.891	6.906	29.765	98
	1.5	-0.922	5.845	34.380	78
	1.6	-1.058	6.420	32.645	116
	1.7	-1.187	6.832	31.558	103
	1.8	-1.387	8.403	26.820	160
	1.9	-1.477	7.911	28.506	147
	2.0	-1.683	9.058	25.591	189
	2.1	-1.891	9.741	24.137	187
0.83	1.0	-0.608	6.025	33.707	96
	1.1	-0.764	8.071	27.078	128
	1.2	-0.842	7.842	28.070	129
	1.3	-0.960	8.525	26.429	145
	1.4	-1.079	8.615	26.618	131
	1.5	-1.182	8.978	25.847	178
	1.6	-1.310	9.651	24.512	164
	1.7	-1.483	10.470	22.852	208
	1.8	-1.703	11.803	20.685	204

**Tabla 9** Energía interna por partícula promedio,  $E$ , tamaño promedio de complejos,  $M_{pr}$ , número de complejos promedio,  $N_c$ , y tamaño de complejos máximo,  $M_{max}$ , obtenidos a lo largo de las corridas productivas a diferentes densidades  $\rho$ , y energías de asociación,  $\beta\epsilon_{as}$ .

Para este estudio es de interés obtener información sobre la polidispersidad de los complejos formados y seguir como es que la distribución de los complejos cambia con el incremento de la energía de asociación. En la Fig. 37 mostramos la distribución de los complejos a baja densidad,  $\rho = 0.33$ , de acuerdo a su "tamaño", i.e. la fracción de partículas que pertenecen a un complejo con  $n$  miembros, normalizada por el total de partículas, contra  $n$ , para dos energías de asociación,

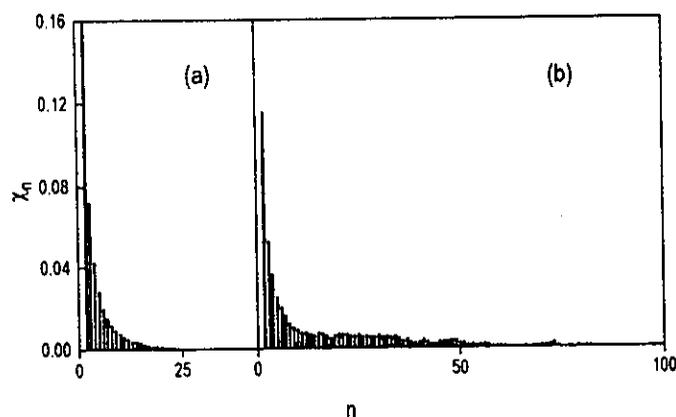


Figura 37: Histograma de la fracción de partículas,  $\chi_n$ , pertenecientes a un complejo de  $n$  partículas contra  $n$ , para el modelo a  $\rho = 0.33$  y a  $\beta\epsilon_{as} = 2.7$  (parte a) y  $\beta\epsilon_{as} = 3.0$  (parte b).

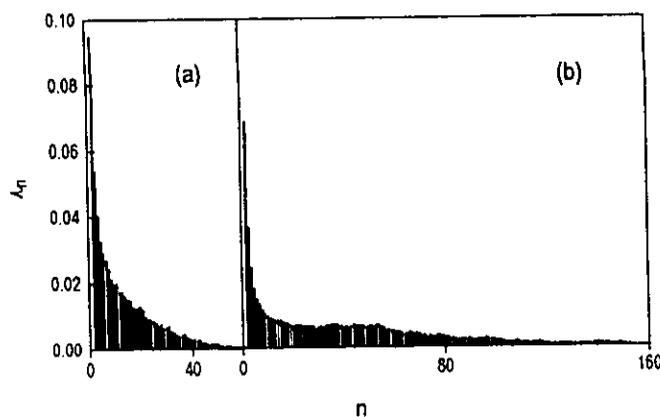


Figura 38: Lo mismo que en la Fig. 37 pero a  $\rho = 0.75$ ;  $\beta\epsilon_{as} = 1.5$  (parte a) y  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$  (parte b).

De estos histogramas puede verse que el número de dímeros, trímeros y otros complejos decrece con el incremento de la energía de asociación mientras que el número de complejos grandes se hace mayor. Ocurriendo lo mismo para densidades mayores  $\rho = 0.75$  y  $\rho = 0.83$ , ver Figs. 38 y 39, respectivamente. Concluimos que sólo para valores de energía de asociación grandes y para una

cobertura suficientemente alta de moléculas adsorbidas (alta densidad), se esperaría la formación de islas grandes de moléculas altamente ordenadas sobre la superficie.

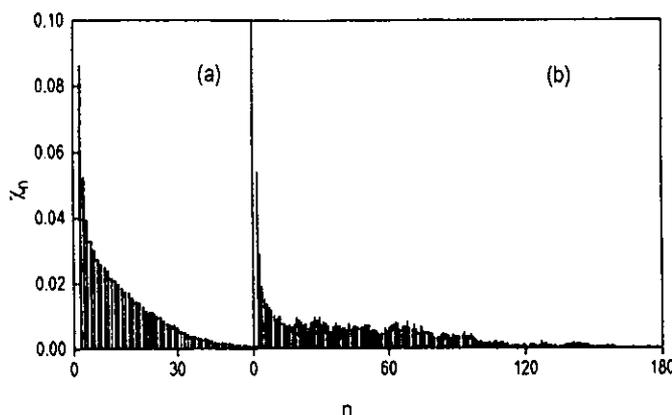


Figura 39: Lo mismo que en la Fig. 37 pero a  $\rho = 0.83$ ;  $\beta\epsilon_{as} = 1.0$  (parte a) y  $\beta\epsilon_{as} = 1.3$  (parte b).

En la Fig. 40 se muestran, para una mejor visualización, las configuraciones de las partículas pertenecientes a un complejo con seis o más miembros, para las densidades estudiadas y a diferentes energías de asociación. Estas configuraciones han sido tomadas arbitrariamente de alguna parte de la simulación correspondiente a la corrida productiva en cada caso, *i.e.* después de que el sistema ha alcanzado el equilibrio térmico. Como se esperaba las islas de estructura orientacional ordenada son visibles en estas configuraciones, para densidades y energías de asociación altas.

Una mejor visualización puede obtenerse de las ilustraciones mostradas en la figura 41. En ellas se muestran la configuración "máxima" de partículas especialmente elegidas durante la simulación para las corridas a  $\rho = 0.75$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$  y a  $\rho = 0.83$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 1.8$ , ver Figs. 41a y 41b, respectivamente. La configuración "máxima" significa que han sido escogidas durante las simulaciones de tal manera que el número de partículas con seis enlaces sea máximo. Sólo los monómeros han sido excluidos de las figuras para proveer de una mejor visualización de las partículas enlazadas. Estas figuras corresponden con los resultados presentados anteriormente para las fracciones de especies enlazadas.

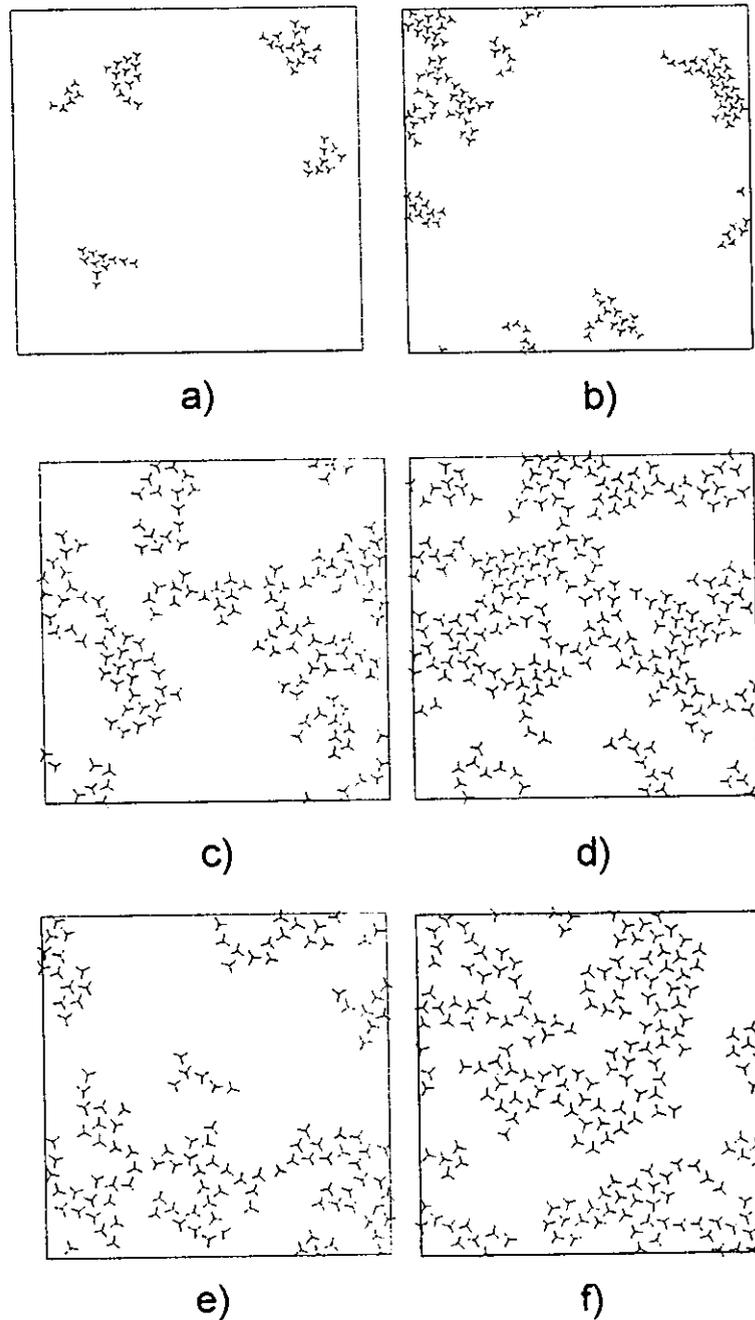


Figura 40: Configuración en equilibrio de partículas pertenecientes a un complejo de seis y más partículas para el modelo paralelo a diferentes densidades y para diferentes energías de asociación:  $\rho = 0.33$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 2.5$  (a),  $\beta\epsilon_{as} = 2.7$  (b);  $\rho = 0.75$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 1.5$  (c),  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$  (d);  $\rho = 0.83$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 1.0$  (e),  $\beta\epsilon_{as} = 1.3$  (f).

Los cambios de la densidad y de la energía producen cambios interesantes en las funciones de distribución de pares. Presentaremos las funciones de distribución centro-centro,  $g(r)$ , y sito-sito,  $g_{\alpha\alpha}(r)$ ,  $g_{\alpha\beta}(r)$ , en diferentes estados. Para el caso de baja densidad, es interesante comparar los resultados obtenidos para diferentes energías  $\beta\epsilon_{as} = 2.7, 2.9$  y  $3.0$ , Fig. 42. A menor energía, las funciones de distribución centro-centro casi no tienen estructura para  $r > 2$ , mientras que para  $\beta\epsilon_{as} = 2.9$ , se desarrollan diferentes máximos a mayores distancias. Para separaciones pequeñas se observa que el primer máximo se incrementa con la energía, ocurre lo mismo para el doble pico de la región entre  $r = 1.5$  y  $2$ . Para  $\beta\epsilon_{as} = 3.0$ , este comportamiento es más pronunciado, se observa estructura hasta regiones  $r > 3$ . Las funciones de distribución sitio-sito también cambian con la energía. El primer y los subsecuentes máximos de la función de distribución  $g_{\alpha\beta}(r)$ , se incrementan con la energía, la función  $g_{\alpha\alpha}(r)$ , también desarrolla mayor estructura. Sin embargo, las funciones de distribución sitio-sito tienden a la unidad más rápidamente que las funciones centro-centro  $g(r)$ .

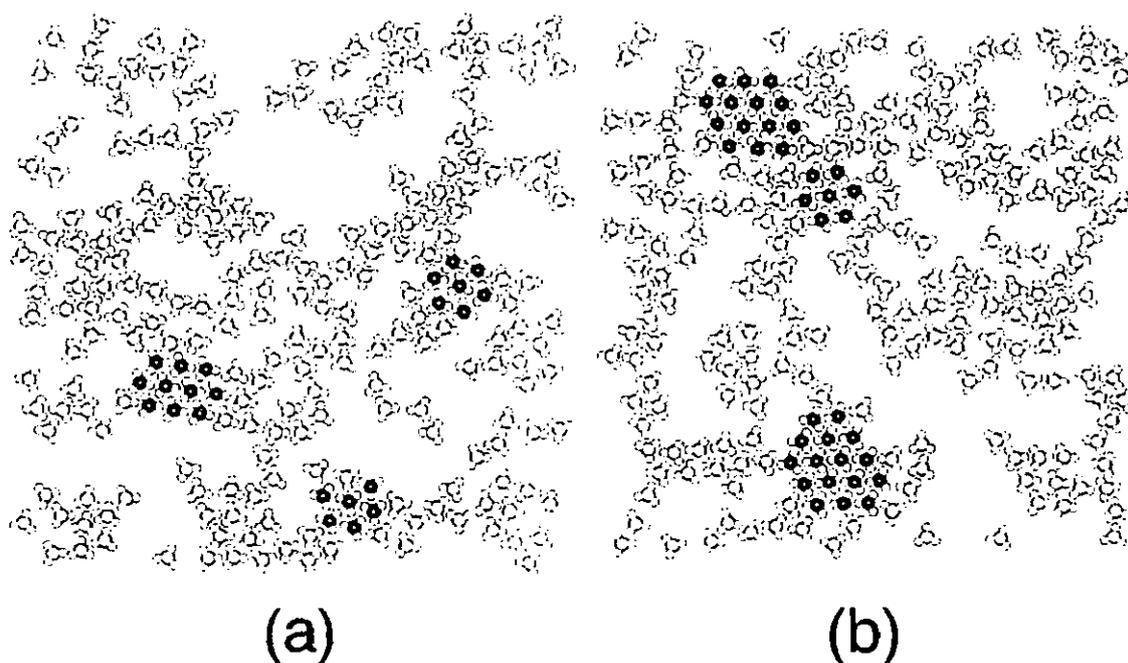


Figura 41: Configuraciones “máximas” en equilibrio de partículas, obtenidas durante la parte productiva, para  $\rho = 0.75$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$  y para  $\rho = 0.83$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 1.8$ , (a y b, respectivamente). Las moléculas participantes en 6 enlaces con sus vecinos, con 5, 4 y 3 enlaces se muestran en un tono más oscuro. Otras moléculas en diferentes estados de enlace se muestran en un tono más claro. Los monómeros son excluidos para una mejor visualización de las especies. Los sitios de tipo  $\alpha$  se muestran como círculos en todos los casos.

En la Fig. 43 a y b, presentamos las funciones de distribución para  $\rho = 0.75$ , con el incremento de la energía de asociación se observan cambios en la estructura de la monocapa. Con el aumento de la energía de asociación de  $\beta\epsilon_{as} = 1.5$  a  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$ , el máximo intermolecular correspondiente a la función de distribución de pares  $g(r)$  se incrementa mientras que el valor de contacto, i.e. a  $r = 1^+$  decrece. La función  $g(r)$  se hace más estructurada en la región de  $r = 1.5$  a  $2.0$  y para el caso  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$ , se observa estructura a regiones mayores, en comparación con  $\beta\epsilon_{as} = 1.5$ . A estas energías, sin embargo, no se observa tampoco mucha estructura de la función  $g(r)$  en la región de  $r = 2$  a  $3$ , en contraste con el caso  $\rho = 0.33$  a energías de asociación altas. Se observa un comportamiento semejante para  $\rho = 0.83$ , Fig. 43 c y d. En los fluidos simples las oscilaciones de las funciones de distribución se desarrollan y se extienden a distancias mayores con el incremento de la densidad. Para fluidos asociativos, sin embargo, se observa en las Figs. 42 y 43, que las funciones de distribución no muestran mucha estructura para distancias grandes. El máximo debido a la parte intermolecular de las funciones de distribución y el valor de contacto, revela cambios en el número de coordinación de las partículas. Sin embargo, aunque pequeños cambios de las funciones de distribución a distancias correspondientes a la tercera y cuarta capa de coordinación de una partícula correspondiente a energías de asociación grandes, indican la formación de complejos grandes. Estos pequeños cambios obtenidos producen grandes dificultades para evaluar exactamente el factor de estructura a pequeños valores de los vectores de onda ( $k$ ), y consecuentemente de algunas propiedades termodinámicas, como es la compresibilidad de monocapa, por ejemplo.

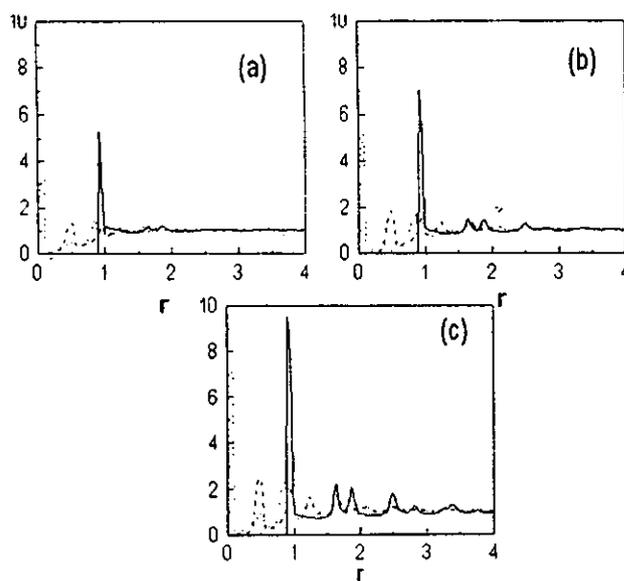
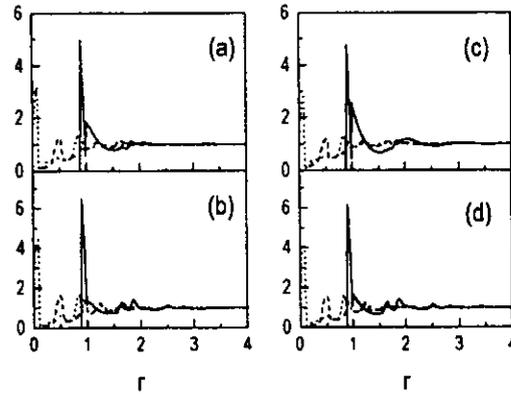


Figura 42: Función de distribución de pares para el modelo de seis sitios  $g(r)$ , centro-centro, (línea continua) y sitio-sitio  $g_{\alpha\alpha}(r)$ , (línea de guiones),  $g_{\alpha\beta}(r)$ , (línea punteada), para las densidades  $\rho = 0.33$  y a  $\beta\epsilon_{as} = 2.7$  (parte a),  $\beta\epsilon_{as} = 2.9$  (parte b) y  $\beta\epsilon_{as} = 3.0$  (parte c).



Figuras 43: Lo mismo que en la Fig. 42 pero el caso de alta densidad,  $\rho = 0.75$ , lado izq. para  $\beta\epsilon_{as} = 1.5$  (a), y  $\beta\epsilon_{as} = 2.1$  (b). Para el caso de alta densidad,  $\rho = 0.83$ , lado derecho. para  $\beta\epsilon_{as} = 1.0$  (c), y  $\beta\epsilon_{as} = 1.8$  (d).

### II.4.3 Modelo antiparalelo y resultados de las simulaciones

En esta sección presentamos el modelo antiparalelo que proponemos para reproducir la estructura observada en la figura 32b, obtenida con MTB, la cual es otra posibilidad de organización de las moléculas adsorbidas sobre una superficie cristalina. El modelo es semejante al anterior, sólo se modifican los sitios de la molécula de la siguiente manera:  $\alpha, \beta_1, \gamma_1, \delta, \gamma_2, \beta_2$ . De manera análoga al modelo anterior, para un disco  $m$ , las posiciones de los sitios dentro de la coraza son definidos por los vectores  $\mathbf{d}_\alpha^m, \mathbf{d}_{\beta_i}^m, \mathbf{d}_{\gamma_i}^m, \mathbf{d}_\delta^m$ , donde  $i = 1, 2$ , tomando la magnitud  $d = |\mathbf{d}_\alpha^m| = |\mathbf{d}_{\beta_i}^m| = |\mathbf{d}_{\gamma_i}^m| = |\mathbf{d}_\delta^m|$ . Suponiendo que todos los vectores están en 2D. El ángulo entre dos sitios consecutivos, tomados en sentido contrario a las manecillas del reloj es  $\theta$ ,  $\theta = 60^\circ$ . El sitio es considerado como un círculo de diámetro  $a$ . La distancia de enlace entre los centros de dos discos es  $L$ . Suponiendo que si un par de discos, por ejemplo 1 y 2 no se enciman, entonces estos no interactúan.

$$U(r_{12}) = 0, \quad r_{12} > 1, \quad (\text{II.4.3})$$

donde  $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$ , es la distancia centro-centro. La interacción para configuraciones de discos encimados sólo depende de la orientación mutua entre los sitios de la siguiente manera

$$U(r_{12}) = \begin{cases} -\epsilon_{\alpha\delta}, & L < r_{12} < 2d + a \quad y \\ & |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_\alpha^1 - \mathbf{d}_\delta^2| < a \quad \text{ó} \quad |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_\alpha^1 - \mathbf{d}_\delta^1| < a \\ -\epsilon_{\beta\beta}, & L < r_{12} < 2d + a \quad y \\ & |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_{\beta_1}^1 - \mathbf{d}_{\beta_2}^2| < a \quad \text{ó} \quad |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_{\beta_2}^1 - \mathbf{d}_{\beta_1}^2| < a, \\ -\epsilon_{\gamma\gamma}, & L < r_{12} < 2d + a \quad y \\ & |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_{\gamma_1}^1 - \mathbf{d}_{\gamma_2}^2| < a \quad \text{ó} \quad |\mathbf{r}_{12} + \mathbf{d}_{\gamma_2}^1 - \mathbf{d}_{\gamma_1}^2| < a \\ \infty, & \text{de otra forma} \end{cases}, \quad (\text{II.4.4})$$

donde  $\epsilon_{\alpha\delta}$ ,  $\epsilon_{\beta\beta}$  y  $\epsilon_{\gamma\gamma}$  son las energías de asociación entre los sitios indicados. La ecuación (II.4.4) implica que la energía de interacción entre sitios depende del tipo de sitio del que se trate y que

sólo se asocian si ellos están orientados adecuadamente. Una representación esquemática de este modelo se presenta en la figura 44.

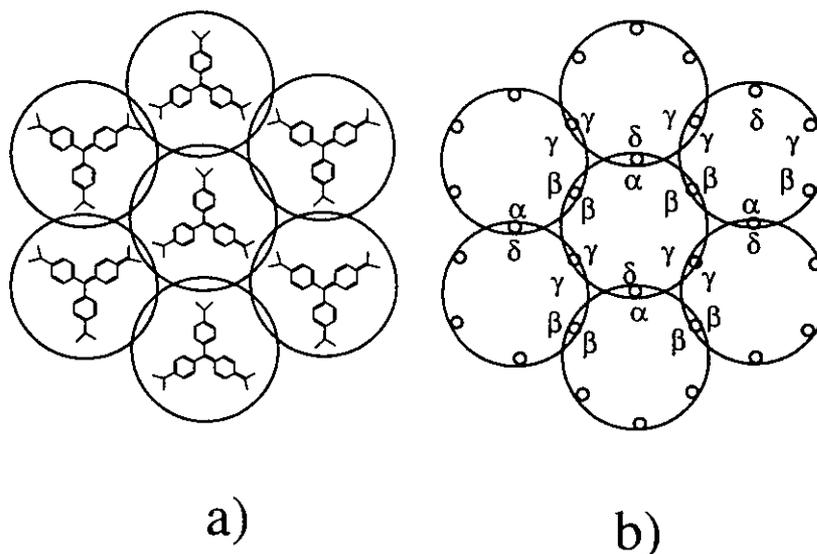


Figura 44: Representación esquemática del modelo antiparalelo.

Los parámetros geométricos de la interacción asociativa, son  $L = 0.9$ ,  $d = 0.45$  y  $a = 0.1$ , con la condición  $L < 2d + a < L - (2 - \sqrt{3})d$ .

Para este modelo sólo se han obtenido algunas funciones de distribución de pares centro-centro, para  $\rho = 0.75$  y  $\beta\epsilon_{\alpha\delta} = 3$ , variando el valor de  $\beta\epsilon_{\beta\beta} = \beta\epsilon_{\gamma\gamma} = \beta\epsilon$ , con objeto de observar el comportamiento en cierta dirección preferencial.

En la figura 45, puede observarse el incremento de estructura para energías de asociación  $\beta\epsilon$ , mayores. Las funciones de distribución para  $\beta\epsilon = 0, 2$  son muy semejantes, sólo se presenta un pequeño incremento para todos los máximos.

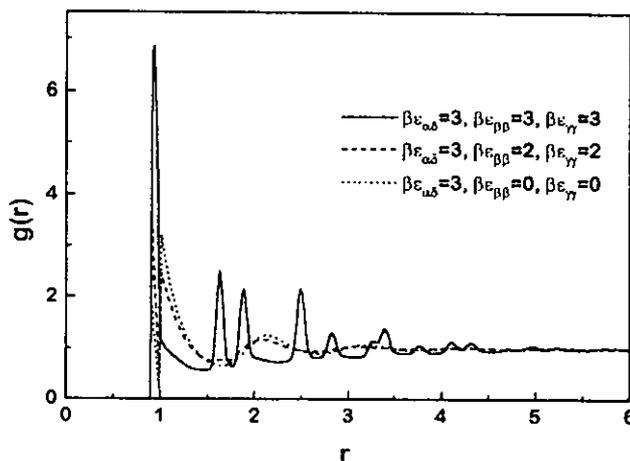


Figura 45: Funciones de distribución de pares para  $\rho = 0.75$ . y las energías de asociación indicadas.

En la figura 46, se presentan configuraciones en equilibrio correspondientes con los parámetros presentados en la figura 45. Estas configuraciones muestran el tipo de ordenamiento observado en las imágenes de la figura 32b.

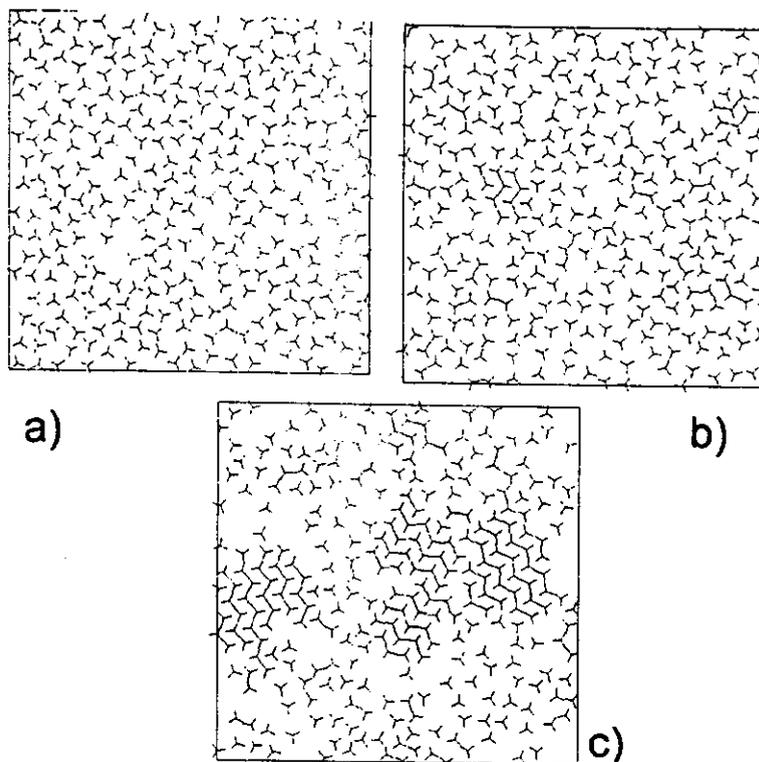


Figura 46: Configuraciones en equilibrio, para el modelo antiparalelo, para  $\rho = 0.75$  y  $\beta\epsilon_{\alpha\delta} = 3, \beta\epsilon_{\beta\beta} = \beta\epsilon_{\gamma\gamma} = 0$  (a);  $\beta\epsilon_{\alpha\delta} = 3, \beta\epsilon_{\beta\beta} = \beta\epsilon_{\gamma\gamma} = 2$  (b) y  $\beta\epsilon_{\alpha\delta} = 3, \beta\epsilon_{\beta\beta} = \beta\epsilon_{\gamma\gamma} = 3$  (c), respectivamente.

Estos resultados se ampliarán en futuros estudios. Cabe mencionar, que el modelo presentado en esta sección puede reproducir el ordenamiento paralelo, si sólo se permite la asociación de los sitios  $\alpha - \delta$  y  $\beta - \gamma$ , impidiéndose la asociación entre sitios iguales, esta posibilidad será considerada en futuros estudios, y comparada con el modelo antiparalelo.

### Conclusiones

Para obtener una nueva visión del fenómeno organización molecular de las monocapas adsorbidas de CV sobre un sustrato metálico cubierto de yodo, se han propuesto dos modelos de discos duros con seis sitios asociativos y se ha estudiado su comportamiento mediante el método de simulación de Monte Carlo. Los modelos reflejan las formas geométricas de la molécula y promueven la asociación específica entre moléculas. Hemos obtenido que para valores grandes de energía de asociación sitio-sitio las partículas forman diferentes complejos, la orientación y el orden de las partículas en los complejos reflejan el orden previamente observado en las imágenes de MTB de las monocapas de CV sobre un plano cristalino de Au(111) cubierto de yodo. Aún cuando los modelos son muy simplificados en comparación con la situación experimental, creemos que la sofisticación de las interacciones entre las partículas pueden mejorar los modelos acercándose más a las observaciones

experimentales. Diferentes extensiones al respecto son necesarias. Planeamos incluir el efecto de heterogeneidad del substrato así como también investigar la quimiosorción de los sitios en el plano adsorbente. Esperamos que estas investigaciones futuras serán auxiliares para el estudio de fenómenos de transición de fases en monocapas formadas de moléculas orgánicas usando nuestros modelos y sus versiones refinadas. Lo más importante por el momento para nosotros, es mostrar que las ideas de asociación química en fluidos pueden ser auxiliares en la generación de ordenamientos orientacionales y traslacionales en las capas adsorbidas similarmente a los observados en estudios experimentales de capas mono-moleculares de moléculas orgánicas.

### III. Estudio de las propiedades de fluidos con asociatividad química sobre superficies cristalinas

#### III.1 Modelo con asociación simétrica (dimerización), sobre una superficie cristalina (100)

El interés por el estudio de los arreglos formados por las partículas adsorbidas sobre superficies cristalinas exige una sofisticación del modelo que permita añadir realismo a los modelos estudiados. Como se ha mencionado en la sección I.1.4, las interacciones entre las partículas del fluido con una superficie cristalina ha sido profundamente investigada por Steele, quien ha propuesto expresiones analíticas para los potenciales sólido-fluido. Estos potenciales provienen de sumar las interacciones Lennard-Jones entre una partícula del fluido y un conjunto infinito de partículas que conforman el sólido cristalino. Steele ha mostrado que las contribuciones más importantes provenientes del sólido son debidas a la capa de partículas más cercana al fluido. Con objeto de obtener una primera aproximación del efecto causado por la presencia de una superficie cristalina, hemos usado la contraparte bidimensional del modelo de Cummins-Stell para el caso de dimerización usado en la sección II.1.2, al cual se le ha añadido la interacción propuesta por Steele con una superficie cristalina (100). Para simplificar el modelo hemos considerado que el plano donde se encuentran los átomos del sólido está localizado en  $z = 0$ . También, se han fijado los diámetros de las partículas del sólido iguales a los del fluido de tal manera que  $\sigma_{ss} = \sigma_{sf} = \sigma_{ff} = \sigma = 1$ . Más aún, usando los resultados propuestos por Steele, para el potencial sólido-fluido, se ha elegido el plano para la investigación de los efectos de la dimerización causada por la interacción entre las partículas del fluido, a una distancia  $z = 2\frac{1}{6}\sigma$ , con objeto de añadir heterogeneidad energética en dicho plano. De esta manera las interacciones entre las partículas del fluido y los átomos del sólido están determinadas por las ecuaciones I.1.40-41 y las interacciones entre las partículas por las ecuaciones II.1.1-4.

##### III.1.1 Resultados de la simulación por computadora

El esquema de desplazamientos aplicado es el mismo que el usado en la sección II.1.2, añadiendo un movimiento traslacional el cual da oportunidad tanto a los discos no enlazados como a los dímeros de cambiar de celda unitaria, mediante una traslación aleatoria en posiciones equivalentes pero en distintas celdas, este movimiento permite hacer un muestreo homogéneo y evita que las partículas se "congelen" en ciertas celdas unitarias.

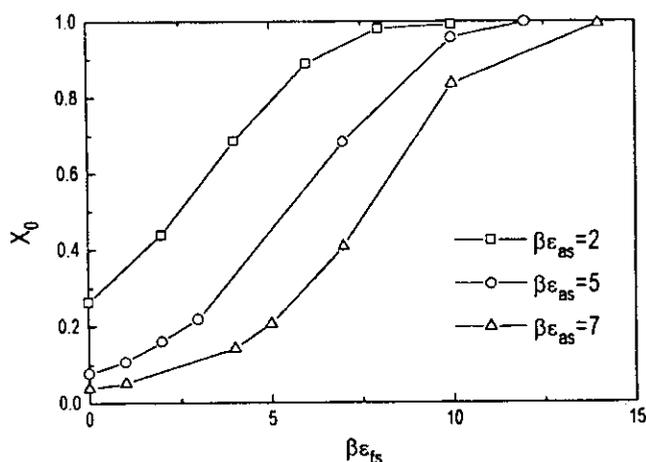


Figura 47. Fracción de monómeros para las energías de asociación,  $AB$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 2, 5, 7$  para una densidad fija  $\rho = 0.75$ , como función de la energía de interacción entre fluido y sólido,  $\beta\epsilon_{fs}$ .

En la figura 47 se muestran los resultados obtenidos para la fracción de partículas no enlazadas, dependiendo del parámetro  $\beta\epsilon_{fs}$ , para las energías de asociación del fluido  $\beta\epsilon_{as} = 2, 5, 7$ , con una densidad fija  $\rho = 0.75$ . Podemos observar que el número de monómeros se incrementa conforme aumentamos la interacción con el sólido, esto es debido a que la heterogeneidad producida por la geometría de las partículas del sólido, produce un mínimo de potencial, esto es la posición  $s$  de la figura 6a, el cual no favorece la formación de las partículas dimerizadas. Sin embargo, como podemos ver en las funciones de distribución de pares presentadas en la figura 48, la correlación aumenta conforme se aumenta el parámetro  $\beta\epsilon_{fs}$ , esto se debe a que los discos tienden a distribuirse en las posiciones  $s$  y para el caso de energías intermedias, cuando la formación de dímeros es posible, una partícula del dímero se localiza en la posición 's' y la otra en la 'sp', ver figura 6a, produciendo orientaciones del dímero, paralelas y perpendiculares a las direcciones  $x$  e  $y$  de la celda unitaria. Para valores grandes del parámetro  $\beta\epsilon_{fs}$ , se incrementa la heterogeneidad de la superficie, produciendo una atracción de los discos hacia los sitios 's', por lo que la formación de dímeros es prácticamente imposible y, como podemos ver en las funciones de correlación, figura 48, las partículas se fijan prácticamente en dichos sitios, formándose una estructura esencialmente cristalina. Lo anterior puede verse claramente en las configuraciones en equilibrio, obtenidas durante la parte productiva de la simulación en la figura 49. En la figura 50 se muestra la densidad de partículas promediada durante la parte productiva de la simulación dentro de una celda unitaria, podemos observar que para el caso de  $\beta\epsilon_{fs} = 0$ , la densidad permanece constante. Conforme se incrementa el parámetro  $\beta\epsilon_{fs}$ , la densidad de partículas aumenta en el punto 's' de la celda, no obstante pueden verse los efectos de la asociación en los puntos 'sp'. Este efecto desaparece para valores grandes del parámetro  $\beta\epsilon_{fs}$ .

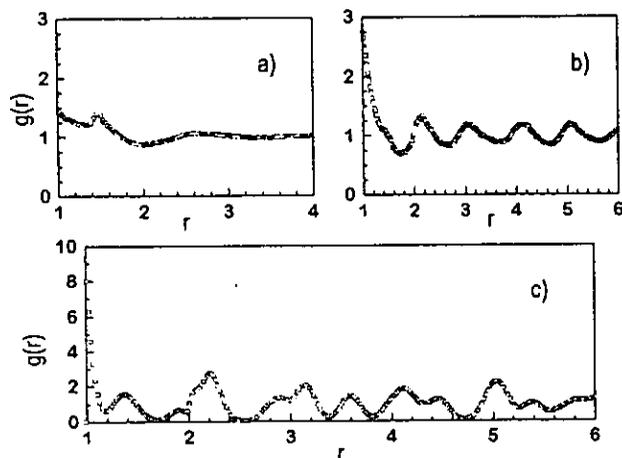


Figura 48. Funciones de distribución de pares del sistema con asociación simétrica para  $\rho = 0.75$ , y una energía de asociación,  $AB$ ,  $\beta\epsilon_{as} = 2$ , y diferentes energías de interacción entre el fluido y el sólido  $\beta\epsilon_{fs} = 0, 5, 10$ . a), b) y c), respectivamente.

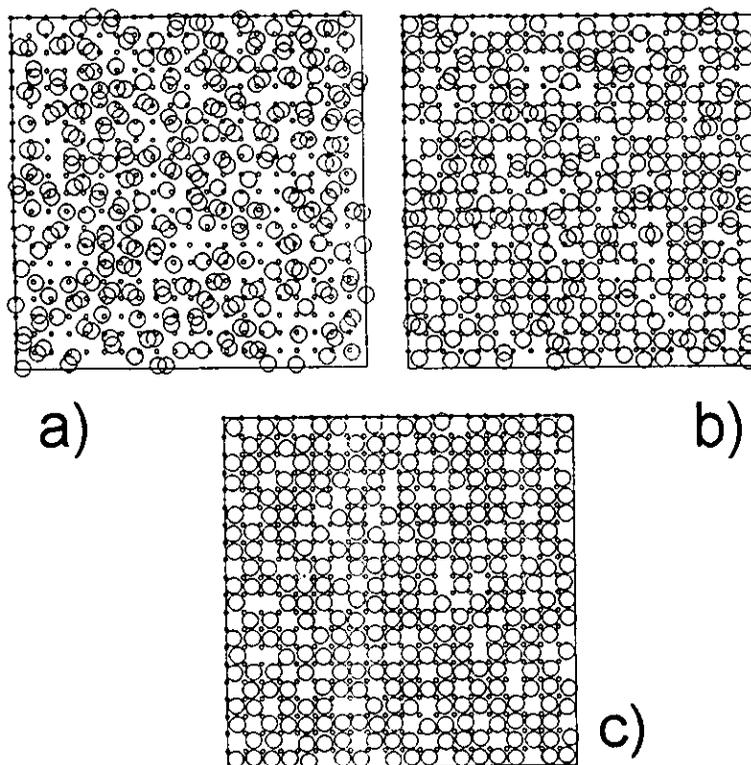


Figura 49: Configuraciones de las partículas en equilibrio, obtenidas en la parte productiva de la simulación, para las mismas condiciones de la figura 48.

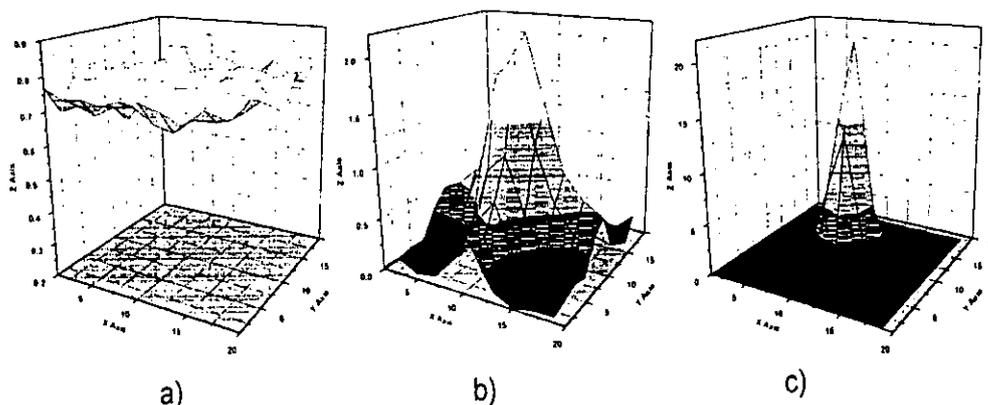


Figura 50: Densidad total de las partículas (A y B) sobre una celda unitaria, promediada en la parte productiva de las simulaciones para las mismas condiciones de la figura 48.

### Conclusiones

Hemos considerado un sistema de discos dimerizantes que interactúan con una superficie sólida 100, el diámetro de las partículas coincide con la distancia entre los primeros vecinos de los átomos del sólido. Se observa que el incremento de la heterogeneidad de la superficie energética de la interacción sólido-fluido, produce la disminución de la formación de dímeros, así también los orienta de forma paralela o perpendicular a las direcciones  $x$  e  $y$ . Este tipo de estudios se extenderán para diferentes tamaños de las celda unitaria del sólido y para diferentes condiciones del modelo 2D de Cummings-Stell, *i.e.* formación de cadenas y complejos.

## IV. Adsorción del fluido asociativo sobre superficies cristalinas. Aplicación del método de funcionales de la densidad

### IV.1 Elementos de la teoría

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés por el uso del método de funcionales de la densidad aplicado a los fluidos clásicos no homogéneos, [96].

Nuestro desarrollo previo ha sido restringido a sistemas bidimensionales en modelos que describen del comportamiento de fluidos en monocapas. Los modelos bidimensionales proporcionan información importante de los sistemas confinados, en donde una dimensión se desprecia o se remueve comparando con los fluidos en bulto. Esto representa un confinamiento severo y no permite aplicar las herramientas teóricas para películas delgadas o gruesas. Entonces para un confinamiento más suave que 2D, *e.g.* para fluidos entre paredes planas o en otra geometría se debe usar otro modelado y una teoría un poco diferente. El modelado debe mantener sus características 3D y también debe involucrar potenciales con fronteras externas del fluido. Evidentemente el comportamiento de la materia suavemente condensada (líquidos, por ejemplo) es diferente bajo las condiciones de confinamiento comparando con el bulto. Debido a las fronteras externas, los fluidos confinados son no homogéneos por lo cual su densidad no es uniforme como la de los fluidos en bulto. Estos fluidos se caracterizan por la distribución no homogénea de la densidad, *e.g.* la función de distribución de pares es inhomogénea.

El confinamiento produce el rompimiento de simetría traslacional. Los estados en equilibrio del sistema con un Hamiltoniano traslacionalmente invariante son traslacionalmente invariantes. En presencia de campos externos en el Hamiltoniano los estados en equilibrio del sistema dependen de la inhomogeneidad. Un fundamento de gran importancia en la teoría de fluidos no homogéneos ha sido dada por Mermin, [97], e implica que el perfil de distribución de densidad en el fluido bajo la influencia de un campo externo de un solo cuerpo, es determinado únicamente por este campo. Al campo externo le pueden tocar diferentes papeles en la determinación de las propiedades del sistema. Primero el campo externo define la geometría interfacial (*e.g.* el tamaño del poro se define por el potencial entre el fluido y las paredes). Segundo el potencial de interacción entre el fluido y las paredes controla la estructura microscópica de la interface debido a parámetros, como son la energía y alcance del potencial.

El equilibrio entre el fluido confinado y el bulto ocurre de manera general bajo temperatura y potencial químico constantes. Estos dos parámetros externos se tratan como campos termodinámicos que actúan sobre el sistema. El Hamiltoniano (sin la energía cinética) del fluido no homogéneo bajo influencia del campo externo es

$$H_N = \sum_{i,j} u(ij) + \sum_{i=1}^N v(i). \quad (\text{IV.1.1})$$

La función de partición en el conjunto gran canónico es

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \prod_{i=1}^N di \exp\left(\frac{-H_n + \mu N}{kT}\right), \quad (\text{IV.1.2})$$

y determina el gran potencial termodinámico

$$\Omega = -kT \ln \Xi. \quad (\text{IV.1.3})$$

Las funciones de distribución se determinan por jerarquía de las derivadas funcionales del gran potencial termodinámico

$$\rho(i) = - \left( \frac{\delta \Omega}{\delta [\mu - v(i)]} \right)_T. \quad (\text{IV.1.4})$$

El potencial termodinámico es funcional del campo de un cuerpo,  $\mu - v(i)$ . Pero podemos considerar  $\Omega$ , como funcional del perfil de densidad  $\rho(i)$ , porque con  $T$  y  $\mu$  fijos, sabemos que  $\rho(i)$  se determina de manera única por el campo externo  $v(i)$ , de acuerdo con Mermin. Además el potencial  $\Omega$  en el conjunto gran canónico está relacionado con la energía libre  $A$  de manera directa. Entonces de la ecuación (IV.1.4), podemos escribir  $\Omega$  dependiendo del perfil de densidad de la siguiente forma

$$\Omega[\rho] = A[\rho] - \int di \rho(i) [\mu - v(i)], \quad (\text{IV.1.5})$$

donde la energía libre consiste de la parte ideal y el exceso

$$A[\rho] = A_{ex}[\rho] + kT \int di \rho(i) \{ \ln[\Lambda^3 \rho(i)] - 1 \}. \quad (\text{IV.1.6})$$

Cualquier implementación práctica de la teoría de funcionales de la densidad, requiere una aproximación para la funcional energía libre. Si esta aproximación ya está dada, el perfil de densidad en equilibrio  $\rho(i)$  y el gran potencial  $\Omega$  se han determinado para  $T, \mu$  y campo externo  $v(i)$  específicos. Solamente el perfil de densidad en el equilibrio minimiza el potencial termodinámico  $\Omega$  de tal manera que

$$\frac{\delta \Omega[\bar{\rho}]}{\delta \bar{\rho}(\mathbf{r})} = 0, \quad (\text{IV.1.7})$$

si  $\bar{\rho} = \rho$  en equilibrio.

A partir del conocimiento de esta funcional  $\Omega[\bar{\rho}]$ , todas las funciones termodinámicas relevantes pueden calcularse, de tal manera que es posible obtener por ejemplo: la tensión para problemas de interfaces, pueden determinarse las fuerzas de solvatación para líquidos confinados y pueden investigarse las transiciones de fase en varios tipos de inhomogeneidades. Más aún, las derivadas de la funcional determinan las funciones de distribución que describen la estructura microscópica de los fluidos inhomogéneos.

Las aplicaciones del método de funcionales de la densidad a los fluidos simples en contacto con superficies ideales (sin estructura alguna), fueron presentadas en muchos trabajos, una descripción breve de los fundamentos y aplicaciones más importantes fue hecha por Evans en [96]. Las extensiones de la teoría de funcionales de densidad a las superficies cristalinas han sido pocas. Por otra parte solamente en los últimos años se han hecho intentos por desarrollar el método para fluidos asociativos.

La estructura y termodinámica de los fluidos simples en contacto con superficies cristalinas ha sido objeto de muchos estudios aplicando las ecuaciones integrales. El comportamiento de los fluidos asociativos en contacto con sólidos perfectos en este método también ha sido estudiado. Estas aplicaciones comprenden las ecuaciones integrales del comúnmente llamado primer orden, similares a las ecuaciones de Henderson-Abraham-Barker, para fluidos simples en contacto con las superficies ideales impermeables [98]. Existen algunos trabajos hechos con esta metodología para superficies cristalinas [98-102] que incluyen los desarrollos de Steele para un fluido simple, interactuando con un sólido cristalino [25]. Sin embargo, los estudios desarrollados sólo se han limitado a modelos que permiten la dimerización.

Lo más importante es que por construcción las ecuaciones integrales de primer orden, son incapaces de describir las transiciones de fase producidas por la presencia de constricciones geométricas en fluidos inhomogéneos simples y asociativos [103]. Esta es una de las razones más importantes para el desarrollo del método de funcionales de la densidad. Por otra parte las ecuaciones de segundo orden de Wertheim del tipo de Ornstein-Zernike, se han desarrollado y aplicado para fluidos dimerizantes inhomogéneos, sólo para el caso de paredes ideales duras [104,105]. Estas ecuaciones, formalmente, son capaces de describir el mojado y otros fenómenos de superficie, pero requieren un trabajo numérico muy intenso y son prácticamente imposibles de implementar para superficies cristalinas, aún con las facilidades computacionales actuales.

Consecuentemente, es urgente desarrollar una teoría más simple y más poderosa (como lo es la de funcionales de densidad) para estudiar dichos comportamientos, incluyendo las propiedades estructurales y toda la termodinámica de los fluidos asociativos en contacto con superficies cristalinas. Las aplicaciones de la teoría de funcionales de la densidad para superficies cristalinas es más difícil comparando con las superficies ideales. Por otra parte, la metodología de funcionales de la densidad se ha extendido para el estudio de fluidos asociativos en presencia de campos externos por Kierlik y Rosinberg [106,107]. Su método, no obstante, concierne el límite de asociatividad completa, es decir, todos los monómeros se unen para formar moléculas poliatómicas. Recientemente la dependencia de la asociatividad de las especies con la temperatura, ha sido considerada en la aproximación de funcionales de la densidad por Segura *et al.* [108].

Tomando en cuenta la importancia del desarrollo de las funcionales de densidad para superficies cristalinas y los fluidos asociativos, el objetivo principal en esta sección es extender la metodología desarrollada por Segura *et al.* [108] para fluidos con asociatividad en contacto con superficies cristalinas. Hicimos los cálculos explícitos de las propiedades estructurales del fluido asociativo con cuatro sitios atractivos, similarmente a [108], para el fluido delimitado por un plano cristalino con simetría (100). Sin embargo, una descripción detallada de los resultados, junto con una simulación computacional se desarrollará posteriormente.

El modelo con cuatro sitios fue discutido recientemente en una revisión de Nezbeda y Slovak [109] y también en la sección I.1.3. Lo más importante de este modelo, es que permite la formación de una red de enlaces de manera parecida a la formada por el agua o el metanol.

## IV.2 Modelo asociativo con 4 sitios para un fluido de Lennard-Jones interactuando con superficie cristalina

Al modelo descrito en las ecuaciones I.1.36-38, hemos agregado una interacción de Lennard-Jones, de la siguiente manera. Consideramos un sistema de partículas que interactúa mediante el siguiente potencial por pares [20]

$$u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = u_{LJ}(r) + \sum_A \sum_{A'} u_{AA'}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2), \quad (\text{IV.1.8})$$

donde  $r$  es la magnitud del vector  $\mathbf{r}$  que conecta los centros de las moléculas 1 y 2, y  $\omega_i$ ,  $i = 1, 2$ , son las orientaciones de las moléculas 1 y 2 relativas al vector  $\mathbf{r}$ . La doble suma se hace sobre todos los sitios de asociación en cada molécula;  $u_{LJ}$  es el potencial de Lennard-Jones

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon_{ff}[(\sigma_{ff}/r)^{12} - (\sigma_{ff}/r)^6]. \quad (\text{IV.1.9})$$

El potencial asociativo entre un sitio  $A$  en la molécula 1 y un sitio  $A'$  en la molécula 2 se representa

por  $u_{AA'}$ ,

$$u_{AA'}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = \begin{cases} -\varepsilon_{AA'} & r < r_c, \theta_{A1} < \theta_c, \theta_{A'2} < \theta_c \\ 0 & \text{otro,} \end{cases} \quad (\text{IV.1.10})$$

donde  $\theta_{Xi}$ ,  $X = A, A'$ ,  $i = 1, 2$  es el ángulo formado por el vector que va del centro de la molécula  $i$  al sitio  $X$  y el vector  $\mathbf{r}$ .

De manera similar a [108], hemos considerado un modelo con cuatro sitios  $A, A' = S_1, S_2, S_3, S_4$ , localizados con simetría tetraédrica alrededor de una coraza esférica,  $\theta_c = 27^\circ$ . Sólo se permite el enlace de los sitios  $S_1S_3, S_2S_3, S_1S_4$  y  $S_2S_4$  entre diferentes moléculas y la profundidad del pozo es constante e igual a  $\varepsilon_{as}$ . El límite radial del pozo atractivo se localiza a  $r_c = 1.05\sigma_{ff}$ .

Las partículas interactúan con un plano cristalino infinito de átomos localizados en un arreglo (100) con un vector unitario de la celda  $\mathbf{a}_1$ . La interacción de una partícula del fluido con la superficie es dada mediante la suma entre átomos del potencial de Lennard-Jones

$$v(\mathbf{r}) = 4\varepsilon_{fs} \sum_k \left\{ [\sigma_{fs}/(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|)]^{12} - [\sigma_{fs}/(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|)]^6 \right\}. \quad (\text{IV.1.11})$$

La suma de la Ec. (IV.1.11) se hace sobre todos los átomos del cristal, para el cual  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|$  es menor que la distancia de corte,  $r_{cut}$ . Para nuestros cálculos se ha tomado  $r_{cut} = 9a_1$ , tal que algunas capas debajo de la primera capa del cristal son incluidas.

La teoría que hemos empleado ha sido descrita en detalle en la referencia [106]. A continuación se describirán sus principales elementos. Como en cualquier otro método de funcionales de la densidad [96], la teoría proporciona una aproximación para el exceso de la funcional de energía libre

$$A^{ex} = \int \rho(\mathbf{r}) f^{ex}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{IV.1.12})$$

donde  $f^{ex}$  es la densidad del exceso de la energía libre (densidad por partícula) y donde la densidad promediada (o suavizada) esta definida como

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \tilde{\rho}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}', \quad (\text{IV.1.13})$$

donde  $w$  es la función de peso de Tarazona [110].

Ahora, dividiremos la funcional en tres partes, de la siguiente manera:  $f_{hs}^{ex}$  que corresponde a esferas duras (parte repulsiva de potencial),  $f_{atr}^{ex}(\rho)$  es la parte atractiva (aproximación del tipo de campo promedio) y finalmente  $f_{as}^{ex}(\tilde{\rho})$ , la contribución que proviene de las interacciones asociativas,

$$f^{ex}(\tilde{\rho}) = f_{hs}^{ex}(\tilde{\rho}) + f_{atr}^{ex}(\rho) + f_{as}^{ex}(\tilde{\rho}). \quad (\text{IV.1.14})$$

Esta bien establecido que la ecuación de Carnahan-Starling es buena para evaluar el término de esferas duras

$$f_{hs}^{ex}(\tilde{\rho})/kT = 2/(1 - \tilde{\eta}) + 1/(1 - \tilde{\eta})^2 - 2, \quad (\text{IV.1.15})$$

donde  $\tilde{\eta} = \pi\tilde{\rho}^3/6$ . La contribución que proviene de las fuerzas atractivas entre partículas esta dada por

$$f_{att}^{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' u_{LJ,a}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}'), \quad (\text{IV.1.16})$$

donde  $u_{LJ,a}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  es la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones.

El término asociativo se escribe de manera muy parecida a los fluidos asociativos en bulto, usando la teoría de perturbaciones termodinámicas. Entonces esta parte es similar al caso del fluido en bulto, sustituyendo únicamente la densidad de las partículas por el perfil de densidad [108]

$$f_{as}^{ex}(\bar{\rho})/kT = \sum_{A=1,M} [\ln \chi_A(\bar{\rho}) - \chi_A(\bar{\rho})/2 + 0.5], \quad (IV.1.17)$$

donde  $\chi_A$  es la fracción de moléculas no enlazadas al sitio  $A$ , mientras que  $M$  es el número de sitios disponibles para enlace. De acuerdo con [48, 49, 108], los  $\chi_A(\bar{\rho})$ 's se obtienen a partir de la ecuación similar al modelo en bulto, *i.e.*,

$$\chi_A(\bar{\rho}) = \frac{1}{1 + \sum_{A'=1}^{N_A} \bar{\rho} \chi_{A'} \Delta_{AA'}(\bar{\rho})}, \quad (IV.1.18)$$

donde  $N_A$  es el número de sitios que pueden formar enlaces con el sitio  $A$ , y  $\Delta_{AA'}(\bar{\rho})$  se aproxima por

$$\Delta_{AA'}(\bar{\rho}) \approx \int g_{hs}(r_{12}) f_{AA'}(12) d(12) \approx 4\pi g_{hs}(r = \sigma; \bar{\rho}) F_{AA'} K_{AA'}. \quad (IV.1.19)$$

Aquí se introdujo la notación,  $g_{hs}(r = \sigma; \bar{\rho})$  para el valor de contacto de la función de distribución radial para esferas duras a una densidad  $\bar{\rho}$ ,  $f_{AA'}(12) = \exp[-u_{AA'}(\mathbf{r}_{12}, \omega_1, \omega_2)/kT]$ ,  $d(12)$  denota un promedio sobre las orientaciones y la integración sobre las separaciones de las moléculas 1 y 2;  $F_{AA'} = \exp(-\varepsilon_{AA'}/kT)$  y  $K_{AA'}$  es una constante que mide el volumen disponible para el enlace de los sitios  $A$  y  $A'$  pertenecientes a las moléculas 1 y 2. Segura *et al.* [108] han usado  $K_{AA'} = 0.25(1 - \cos \theta_c)^2 \sigma^2 (r_c - \sigma)$  y han supuesto que todos los sitios son disponibles para enlazarse, a pesar de la distancia con la superficie de adsorción. Aunque esta es una aproximación la usaremos para iniciar el estudio del presente modelo, el cual es bastante complicado debido a la presencia de la superficie cristalina. En equilibrio  $\delta\Omega/\delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ , y entonces se obtiene la ecuación para el perfil de densidad

$$-\ln[\rho(\mathbf{r})]/kT = v(\mathbf{r}) + f^{ex}[\bar{\rho}(\mathbf{r})] - f^{ex}(\rho_b) + \int \frac{\delta\bar{\rho}(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} f^{ex'}[\bar{\rho}(\mathbf{r}')] \rho(\mathbf{r}') dz' - \rho_b f^{ex'}(\rho_b), \quad (IV.1.20)$$

donde  $f^{ex'}$  es el exceso de la energía libre, derivada con respecto a la densidad y  $\rho_b$  es la densidad en bulto (referencia), que corresponde al potencial químico  $\mu$ .

La teoría permite evaluar la fracción de partículas no enlazadas en el sistema,  $\chi_0(\mathbf{r})$ , y las fracciones de partículas con diferentes enlaces. La fracción de monómeros (especies no enlazadas) ha sido calculada a partir de  $\chi_0(\mathbf{r}) = \bar{\chi}(\mathbf{r})^4$ , donde  $\bar{\chi}(\mathbf{r})$  se obtiene de la solución iterativa de la ecuación, [108],

$$\bar{\chi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + 8\pi K_{AA'} g_{hs}(r = \sigma; \rho_b) F_{AA'} \int g_{hs}(r = \sigma; \bar{\rho}(\mathbf{r}')) \rho(\mathbf{r}') \bar{\chi}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}. \quad (IV.1.21)$$

La solución de la ecuación para el perfil de densidad ecuación (IV.1.20) y (IV.1.21) ha sido obtenida en una malla de tamaño  $\Delta \times \Delta \times \Delta$ , ( $\Delta = 0.025$ ) tomando en cuenta la simetría de la estructura de la superficie. Para un plano (100) hemos calculado los perfiles de densidad sobre un fragmento triangular de la celda unitaria delimitado por las posiciones de los átomos vecinos ( $a$ ), punto silla ( $sp$ ) y el sitio de adsorción ( $s$ ), formando los vértices del triángulo. Entonces los

perfiles de densidad sobre esta parte de la celda unitaria se copian de acuerdo con la simetría, para producir los perfiles de densidad sobre toda la celda unitaria. De tal manera que se debe resolver un sistema de 200 ecuaciones no lineales. Siendo este un problema adecuado para resolverse en paralelo, por lo que nuestros cálculos se resolvieron aproximadamente 50 ecuaciones por procesador usando simultáneamente 4 procesadores en la computadora Origin 2000 *Cray-Silicon Graphics* de la UNAM.

#### IV.2.1 Resultados obtenidos aplicando la teoría de funcionales de la densidad

Procediendo con la descripción de los resultados obtenidos. El diámetro de las partículas del fluido se escoge como unidad de longitud,  $\sigma_{ff} = 1$ . Por simplicidad consideramos que la celda unitaria es del mismo tamaño  $a_1 = a_2 = \sigma_s = 1$ , donde  $\sigma_s$  es el tamaño de los átomos del sólido. Esta simplificación no es necesaria, en el desarrollo futuro planeamos considerar diferentes variantes para la relación del diámetro de las partículas del fluido con el del sólido. Usamos también la regla combinatoria para la interacción entre el fluido y el sólido, de tal modo que  $\sigma_{fs} = 1$ . Definimos la temperatura reducida usando la interacción de Lennard-Jones entre partículas del fluido  $T^* = kT/\epsilon_{ff}$ , en este estudio inicial del modelo trabajamos con un solo valor de temperatura,  $T^* = 2$ , con objeto de usar temperaturas más altas comparando con la temperatura crítica del fluido de Lennard-Jones en bulto. Nos fijamos en dos valores de energía de interacción entre el fluido y el sólido  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 0.5$  y 1, de tal manera que la atracción entre el fluido y el sólido es más débil o igual a la atracción entre partículas del fluido. Consideramos dos diferentes valores de la energía de asociación  $\beta\epsilon_{as} = 1$  y 10. El primer caso nos da el fluido casi sin asociación y en el segundo caso pretendemos obtener una red de enlaces entre las partículas del fluido.

Estamos interesados en los perfiles de densidad y los perfiles de las partículas que participan en enlaces del modelo, dependiendo de la densidad y de la energía de asociación. Las isothermas de adsorción del fluido sobre superficie se pueden obtener de los perfiles de densidad directamente.

En la figura 51 mostramos los resultados obtenidos para una densidad en bulto de  $\rho_b = 0.2$ . En la parte a de la fig. 51, se presentan los perfiles de densidad de las partículas del fluido promediado sobre toda la celda unitaria, el lado izquierdo corresponde a  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 0.5$  y el derecho a  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 1$ . En ambos casos los perfiles de densidad tienen oscilaciones cerca de la superficie cristalina y reflejan la formación de capas de las partículas. Podemos observar que para ambos valores de las energías de interacción con la superficie cristalina  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 0.5$  y 1, los máximos de los perfiles, localizados aproximadamente en  $z = 1.5$  y 2, crecen con el aumento de la energía de asociación  $\beta\epsilon_{as}$ , reflejando el aumento de las correlaciones entre las partículas en diferentes capas en la vecindad con la superficie. Así también, se presenta la aparición de un tercer máximo para  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 1$ . Podemos observar también que para bajas energías de asociación,  $\beta\epsilon_{as} = 1$ , los perfiles de densidad decaen rápidamente a la densidad en bulto, sin embargo, para energías de asociación más altas,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , este decaimiento se extiende para mayores distancias. Este efecto es más notorio para  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 1$ , como se esperaba.

Las fracciones de partículas que participan en diferentes estados de enlace,  $\chi_n$ , como función de  $z$ , se muestran en la parte b) de la figura 51. Para energías de asociación bajas, *i.e.*  $\beta\epsilon_{as} = 1$ , las fracciones de partículas enlazadas son prácticamente nulas y consecuentemente la fracción de partículas libres es del orden de 1, para todos los valores de  $z$ , debido a ello las fracciones no se presentan en la figura. Lo anterior nos indica que el segundo máximo observado en los perfiles de distribución, correspondientes con  $\beta\epsilon_{as} = 1$ , para ambos valores de  $\epsilon_{sf}/\epsilon_{ff} = 0.5$  y 1, es debido principalmente a las interacciones de Lennard-Jones entre las partículas del fluido. Para valores de la energía de asociación mayores,  $\beta\epsilon_{as} = 10$ , y dos valores del parámetro de interacción con la



fuertemente de la densidad del fluido. La parte a) corresponde a los perfiles de densidad obtenidos para las densidades  $\rho_b = 0.1$  y  $0.2$ , con  $\varepsilon_{sf}/\varepsilon_{ff} = 0.5$ ,  $\beta\varepsilon_{as} = 10$ . Para la densidad baja,  $\rho_b = 0.1$ , no se observa la formación de la multicapa, sin embargo para,  $\rho_b = 0.2$ , la capa se forma y se extiende hasta  $z \simeq 8$ . El aumento de las fracciones de partículas enlazadas con el aumento de la densidad es notorio, figura 52b, y concuerda con la formación de la multicapa.

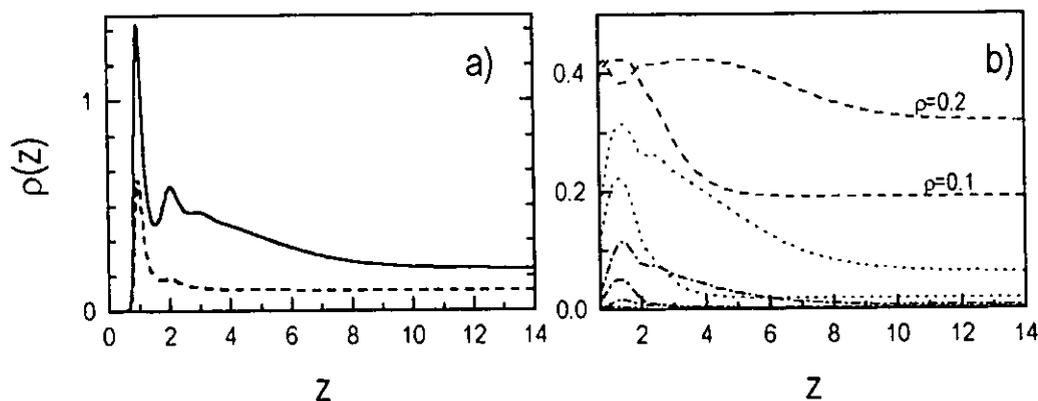


Figura 52: Comparación de los perfiles de densidad (parte a), para densidad  $\rho = 0.1$  (línea con guiones) y  $0.2$  (línea continua), con  $\varepsilon_{sf}/\varepsilon_{ff} = 0.5$ ,  $\beta\varepsilon_{as} = 10$ ; Fracciones de las partículas que participan en diferentes enlaces (parte b), para las mismas condiciones. La nomenclatura de las líneas en la parte b) es igual a la usada en la figura 51, se ha suprimido  $\chi_0$  para dar mayor claridad, ésta puede determinarse directamente a partir de los resultados presentados. En todos estos casos,  $\rho = 0.2$ , corresponde a la línea superior y  $\rho = 0.1$  a la inferior.

Para concluir, hemos presentado nuestros resultados preliminares para la distribución de la densidad del modelo asociativo de 4 sitios cerca de una superficie plana cristalina (100) obtenidas usando la metodología de funcionales de la densidad. En contraste con el desarrollo original y las aplicaciones del método de funcionales de la densidad para este modelo asociativo (el cual no incluye interacción fluido-fluido de Lennard-Jones) en contacto con una pared dura [111], hemos incluido explícitamente las interacciones entre las partículas del fluido y los átomos del sólido. Las fuerzas atractivas entre las partículas del fluido se han considerado con la aproximación de campo medio. Observamos la formación de una multicapa del fluido adsorbido sobre la superficie cristalina. Su formación esta caracterizada por la alta densidad del fluido cerca de la superficie comparando con la densidad en bulto. El número de monómeros en la vecindad de la superficie es menor que en el bulto y la presencia de especies enlazadas en la región donde la densidad del fluido aumenta, respecto a la de bulto. Esperamos obtener información más detallada analizando los perfiles para las posiciones  $s$ ,  $sp$  y  $a$ . La corrugación de la superficie cristalina evidentemente puede influir sobre las transiciones de fase interfaciales. Este problema será considerado en el trabajo futuro.

## Conclusiones Generales

De acuerdo con el objetivo principal y las metas particulares de este trabajo de tesis, hemos estudiado las propiedades termodinámicas y estructurales de los fluidos que presentan asociatividad, usando un conjunto de modelos de asociatividad química descritos en la sección I.1. La metodología utilizada en el trabajo es la simulación por computadora con el método de Monte Carlo en diferentes ensambles. En las secciones I.4, II.1.2, II.1.3 y II.2, este método se complementó por la solución de las ecuaciones integrales del tipo Ornstein-Zernike. Ambos métodos han demostrado su potencialidad ya que se basan en la mecánica estadística de fluidos en equilibrio, descrita brevemente en las secciones I.1-3.

El desarrollo del ejemplo para fluidos simples (*i.e.* discos duros), presentado en la sección I.4, fue útil para escribir y probar los códigos iniciales, tanto de simulación como de ecuaciones integrales, *i.e.* estos códigos se generalizaron para estudiar los modelos con asociatividad. Nos hemos enfocado en los modelos en 2D, debido a que la reducción a dos dimensiones comparada con tres permite el manejo computacional más eficiente (desde el punto de vista de ahorro de tiempo de cómputo) que los modelos en 3D, y permiten una visualización más sencilla, lo cual fue de gran ayuda para este primer paso del desarrollo de códigos. Por otra parte los sistemas en 2D con asociatividad casi no han sido reportados en la literatura, por lo que se encuentra un terreno fértil para la investigación de dichos modelos.

Debo recalcar que los modelos en 2D tienen gran importancia tanto para la ciencia básica como para la aplicada, *e.g.* la ciencia de interfaces y superficies. Estos modelos y metodología tiene interés para el estudio de sistemas biológicos; está bien establecido que las moléculas que conforman las membranas celulares en forma de bicapa, se comportan como un fluido bidimensional [7]. Los modelos bidimensionales son útiles también para aplicaciones tecnológicas. No obstante, pretendemos generalizar nuestros estudios para sistemas en 3D, en futuros trabajos.

Hemos estudiado dos modelos para la dimerización de partículas que forman monocapas, uno simétrico y otro direccional. Las reacciones químicas que ocurren entre dos partículas adsorbidas sobre una superficie en forma de monocapa con la formación de dímeros son comunes en ciencia de interfaces. La comparación de los resultados provenientes de las ecuaciones integrales y de las simulaciones MC, mostró ser bastante buena y a veces satisfactoria para dimerización, ya sea simétrica y direccional, secciones II.1.2 y II.2, respectivamente. En el caso de asociación direccional fue necesario hacer un escalamiento de la energía debido a la imprecisión de algunas funciones de correlación dentro de la coraza de las partículas y también debido a que no existe un potencial único para verificar la exactitud de la teoría de Wertheim. En esta teoría la fracción de las partículas enlazadas depende de un producto de la función de energía de asociación y también del volumen de los sitios atractivos que se traslapan.

Para el régimen de polimerización los resultados de la teoría de ecuaciones integrales mostró ser satisfactoria. Pero en algunos casos las imprecisiones pueden atribuirse a la aproximación de cadena ideal usada. Es posible prescindir de esta aproximación para futuros estudios, con objeto de mejorar el acuerdo entre la teoría y las simulaciones. Es necesario ampliar la gama de aproximaciones diferentes de las de PY con CI, y comparar con simulaciones con objeto de verificar su exactitud, tanto para los sistemas en 2D como para 3D.

Para el estudio de ambos regímenes, dimerización y polimerización, del modelo simétrico, se aplicaron los ensambles *NST*, *NPT* y  $\mu ST$ , fijando diferentes condiciones externas para verificar independientemente los resultados obtenidos. Esperamos que la aplicación de los diferentes en-

sambles para el régimen de vulcanización de partículas sea útil para el estudio de la transición de fase gas-líquido que ocurre en este modelo, ampliando las posibilidades de estudio del sistema para diferentes condiciones del mismo.

Otro aspecto que siempre es muy importante en el trabajo teórico es la comparación con observaciones y resultados experimentales. En las secciones II.3 y II.4, se desarrollaron simulaciones MC, con objeto de compararse con observaciones experimentales. En la sección II.3, se estudio la contraparte 2D del modelo de Wertheim con dos sitios, en donde se puede observar la dependencia de las estructuras formadas con el ángulo de valencia que caracteriza la posición de los sitios atractivos en las partículas. Hasta este momento sólo se ha tomando en cuenta el interés tecnológico por la formación de monocapas hechas con cadenas moleculares reflejado en las referencias [57-61]. Esperamos que la sofisticación de este modelo permita la comparación directa con algunos resultados experimentales hechos con MTB. Por otra parte, en la sección II.4 se propusieron dos modelos con asociación direccional que imitan los arreglos de las moléculas CV (*Crystal Violet*) adsorbidas sobre sustratos metálicos cubiertos con yodo. Este estudio se hizo con el fin de dar pie al estudio teórico del fenómeno de organización que presentan dichas moléculas. El Dr. Nikola Batina en la UAM-Iztapalapa, estudia experimentalmente la organización de este tipo de moléculas usando MTB. No obstante lo burdo y simple de los modelos propuestos, se obtuvieron algunos comportamientos que reproducen la formación de las monocapas en la parte inicial del proceso de adsorción observado experimentalmente por el Dr. Batina [70,91,92], *i.e.* cuando el sistema se comporta como un fluido en 2D.

Con objeto de iniciar la sofisticación de los modelos y en un futuro poder hacer comparaciones directas con los resultados obtenidos experimentalmente, se aprovecho el desarrollo propuesto por Steele sobre la interacción con un sustrato cristalino, descrito en la sección I.1.4. En la sección III.1.1, se estudió el modelo simétrico en 2D bajo el régimen de dimerización, el cual fue estudiado para el caso ideal en la sección II.1.2, añadiendo a este modelo la heterogeneidad energética producida por un sustrato cristalino (100) con interacciones Lennard-Jones, con objeto de observar las complicaciones que se presentan en la simulación de este tipo de sistemas. La aplicación de estos potenciales para el caso de los modelos con 6 sitios, requiere un conjunto de estudios para resolver las complicaciones que presentan estos modelos, más elaborados.

Cuando hablamos de la formación de una película delgada, no incluyendo a las monocapas, los modelos en 2D ya no pueden ser aplicados. De la misma manera los métodos de simulación y teóricos usados para los casos anteriores no son lo suficientemente precisos. Con objeto de dar un primer paso en el estudio de los sistemas en 3D y para conocer el método de funcionales de la densidad, el cual ha demostrado ser muy eficiente para el estudio de fluidos clásicos inhomogeneos, se presento en el capítulo IV, un pequeño estudio. Debido a que es de nuestro interés observar las propiedades de los fluidos asociativos, usamos el modelo de 4 sitios con interacciones direccionales asociativas que ha demostrado ser importante para la descripción de líquidos como el agua y el metanol, *i.e.* para la formación de redes debido a la asociación, sección I.1.3. Hemos incluido a este modelo la interacción con una pared cristalina (100) y una interacción de Lennard-Jones entre las partículas del fluido. Obtuvimos de esta manera la formación de una capa que contiene un conjunto de capas del fluido de tal manera que la densidad es más grande comparando con el bulto. La aparición y anchura de la capa con la densidad más alta que en bulto depende de las condiciones termodinámicas en las que se encuentre el sistema.

Aun cuando el trabajo desarrollado ha sido bastante extenso, todavía falta mucho por hacer tanto en las simulaciones como en la teoría. Por ejemplo en las simulaciones donde se forman

complejos grandes, es posible implementar algoritmos más sofisticados para mejorar el muestreo estadístico, que para las regiones de altas densidades y/o altas energías, cerca del límite de cristalización se dificulta, *i.e.* disminuye la aceptación de los movimientos usados, estancándose en el comúnmente llamado "cuello de botella" [28,53]. Es necesario hacer simulaciones computacionales del modelo de 4 sitios, estudiado en la sección IV.2. para comparar con los resultados obtenidos con el método de funcionales de la densidad. Por otra parte, es posible aplicar la teoría de ecuaciones integrales para modelos con más de dos partículas enlazadas, para lo cual debemos mejorar nuestros códigos numéricos. Así también se debe desarrollar el método de funcionales de la densidad para otros modelos más sofisticados.

## Apéndices

Apéndice 1: Código Fortran usado para resolver numericamente las ecuaciones de Ornstein-Zernike con la aproximación de Percus-Yevik, para el caso de discos duros.

```

program HD-PY
c----- version 19.09.97
c El archivo 'rcoord' debe contener (ndimr)
c puntos de los espacios (r) y (xk)
c asi como los coeficientes
c bessel-fourier (bkr)
c para ir del espacio (xk) al
c (r) y (brk) para ir del (r) al (k).
c En (rmax) consideramos el limite maximo
c en que las las funciones h(r) ya
c no tiene oscilaciones.

implicit real*8(A-H,O-Z)
parameter(ndimr=1200)
parameter(rmax=11.)
common /vect/ xk(ndimr), r(ndimr)
dimension brk(ndimr,ndimr)
dimension bkr(ndimr,ndimr)
dimension y000a(ndimr)
dimension y00aao(ndimr)
dimension y00an(ndimr)
dimension y00taa(ndimr)
dimension c00taa(ndimr)
dimension fmay(ndimr)
dimension deltar(ndimr)
34 FORMAT( 6(1X,F13.7))
pi = 3.1415926
twopi= 2.* pi
np = ndimr
open(1,file='rcoord')
read (1,*) (xk(j),j=1,np)
read (1,*) (r(j),j=1,np)
read (1,*) ((bkr(i,j), j=1,np),i=1,np)
read (1,*) ((brk(i,j), j=1,np),i=1,np)
close(1)
do i=1,ndimr-1
deltar(i) = pi*(r(i+1)-r(i))
enddo
open(98,file='input')
read (98,*) iterd
read (98,*) xmix1, presi
read (98,*) rot
c "rot" - densidad total
close(98)
c-----

ymix1 = 1.- xmix1
do ir=1,ndimr
rr = r(ir)
rsq = rr
fmay(ir) = 0.
if(rsq.le.1.) fmay(ir) = -1.
enddo
c-----Inicio del ciclo iterativo:
sum1o = 1000
sum2o = 100000
do iter1 = 1,iterd
write(*,*) 'iteracion Num. ', iter1
c----- calcula la transformacion de Bessel
c---- las funciones de correlacion directa.
do i = 1,ndimr
smc00aa = 0.
smy00aa = 0.
do j=1,ndimr
smc00aa = smc00aa + brk(i,j)*
(y00aao(j)+1.)*fmay(j)
smy00aa = smy00aa + brk(i,j)*y00aao(j)
enddo
c00taa(i) = smc00aa
y00taa(i) = smy00aa
enddo
c----- Inicia la ecuacion OZ:
do i = 1,ndimr
c00h00aa=c00taa(i)*(y00taa(i)+c00taa(i))
y000a(i)=c00h00aa*rot
enddo
c----- calcula las transf. inversas de y00
do j = 1,ndimr
smy00a = 0.
do il=1,ndimr
smy00a=smy00a+y000a(il)*bkr(il,j)
enddo
y00an(j) = smy00a
enddo
c----- mezcla de OZ
sum2 = 0.
do i = 1,ndimr
sum2=sum2+abs(y00an(i)-y00aao(i))
y00aao(i) = xmix1*y00an(i) +
ymix1*y00aao(i)
enddo
del2 = abs(sum2o-sum2)
write(*,*) 'dev OZ: ',sum2
sum2o = sum2
if(sum2.le.presi) goto 2001
enddo
2001 continue

```

```

c-----Calculo de la FDR
  open(45,file='rdfab.dat')
  do i = 1,ndimr
    gaa = .y00aao(i) + 1
    write(45,34) r(i), gaa, x0, rot
  enddo
3333  continue
      stop
      END

```

Apéndice 2: Código Fortran para discos duros con el metodo de Monte Carlo, usando un ensamble canónico.

```

      PROGRAM nsthd
c----- version 10.10.97
c  ensamble NST, Discos Duros
c-----
c*** x,y son las coordenadas
c*** stepz, paso para calc. las dist.
  PARAMETER (stepz=0.02)
  PARAMETER (pi=3.1415926)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  dimension x(300),y(300)
  dimension den(5000)
  logical production
  character*12  inpfil, outfn, savfil
  character*12  statst,locala
  do i=0,5000
    den(i)=0
  enddo
  inpfil='input'
    open(31,file = inpfil)
  read(31,*) outfn, istart
  read(31,*)nmc,nout,nmcl
  read(31,*)prza
  read(31,*) sigma
  read(31,*)production
  read(31,*)rmax
    close(31)
  loutfn = len(outfn)
  do il=len(outfn),1,-1
    if(outfn(il:il).eq.' ')loutfn = il-1
  enddo
  statst = outfn(1:loutfn) // '.sts'
  locala = outfn(1:loutfn) // '.dat'
  savfil = outfn(1:loutfn) // '.sav'
  irmax=int(rmax/stepz)+1
  rprz=prza*prza
  ostep=1./stepz
  open(3,file='entra')
  read(3,*)n,nstart1,imaupa
  read(3,*)x1,y1
c----  parametros auxiliares
  xpl=x1
  ypl=y1
  x12=x1/2.
  y12=y1/2.
  ox1=2./x1
  oyl=2./y1
  wx1=1./x1

```

```

        wyl=1./yl
        dprza=2*prza
c-Lee o genera una configuracion inicial
        if(istart.eq.1) then
            do i=1,n
                read(3,*) x(i), y(i)
            enddo
        else
            na = 0
            do i =1 , n
                if(na.eq.n) go to 57
56          continue
                x(i) = ran1(imaupa)*xl
                y(i) = ran1(imaupa)*yl
                do j = 1, na
                    dx = x(i)-x(j)
                    dy = y(i)-y(j)
                    dx=dx-anint(dx)*wyl*xl
                    dy=dy-anint(dy)*wyl*yl
                    r = dx*dx + dy*dy
                    if(r.lt.sigma) go to 56
                enddo
                write(*,*) i,'nueva',x(i),y(i)
                na = na + 1
57          continue
            enddo
            do i=1,n
                write(3,*) x(i),y(i)
            enddo
        endif
        close(3)
        rho=n/(xl*yl)
        write(*,*)'rho= ',rho
c----- Checa configuracion inicial
        do 555 i=1,n-1
            do 556 j=i+1,n
                dx=x(i)-x(j)
                dy=y(i)-y(j)
                dx=xl2-abs(xl2-abs(dx))
                dy=yl2-abs(yl2-abs(dy))
                r=dx*dx+dy*dy
                if(r.lt.sigma)write(*,*)' error'
556          continue
555          continue
            nstart=0
c--- Inicia Monte Carlo
            xnacct=0.
            xmonte=0.
            open (35)
            nstart=0
            if(production) then
                read(35)den,nstart
            endif
            monte1=nstart
            monte2=0
            open(20,file=statst)
            write(*,*)'inicia motecarlo'
            do 100 l1=1,nmc
c-----
                monte1=monte1+1
                monte2=monte2+1
                do 201 l2=1,nmc1
                    xmonte=xmonte+1
c----- Traslacion
                    i=idint(n*ran1(imaupa))+1
                    xk=x(i)+dprza*ran1(imaupa)-prza
                    yk=y(i)+dprza*ran1(imaupa)-prza
                    xk=xk-xl*aint(oxl*xk-1.)
                    yk=yk-yl*aint(oyl*yk-1.)
                    rrr=(xk-x(i))**2+(yk-y(i))**2
c-----Checa si hay tralape
                    do j=1,n
                        if(i.eq.j) goto 456
                        dx=x(i)-x(j)
                        dy=y(i)-y(j)
                        dx=dx-anint(dx)*wyl*xl
                        dy=dy-anint(dy)*wyl*yl
                        r=dx*dx+dy*dy
                        if(r.lt.sigma) write (*,*)'error1'
                        dx=xk-x(j)
                        dy=yk-y(j)
                        dx=dx-anint(dx)*wyl*xl
                        dy=dy-anint(dy)*wyl*yl
                        r=dx*dx+dy*dy
                        if(r.lt.sigma) go to 301
c**** 301 Rechazo!!!
                    456          continue
                    enddo
c-----Aceptacion
                    500          continue
                    x(i)=xk
                    y(i)=yk
                    xnacct=xnacct+1
                    301          continue
                    201          continue
c--- calculo de g(r)
                    do i=1,n-1
                        do j=i+1,n
                            dx=x(i)-x(j)
                            dy=y(i)-y(j)
                            dx=xl2-abs(xl2-abs(dx))
                            dy=yl2-abs(yl2-abs(dy))

```

```

r=dx*dx+dy*dy
rr=sqrt(r)
ir=int(rr*ostep)+1
if(ir.le.irmax) then
  den(ir)=den(ir)+1
endif
if(r.lt.sigma)write(*,*)'error'
enddo
enddo
c-----calculo de la aceptacion
xt=xnacct/xmonte
if(mod(monte2,nout).eq.0) then
write(*,*)'step,acc ',monte2,xt
write(20,*)'step,acc ',monte2,xt
endif
100  continue
c-----Escribe configuracion final
open(3,file=savfil)
write(3,*)n,monte2+nstart1,imaupa
write(3,*)xl,y1
do i=1,n
write(3,*)x(i),y(i)
enddo
close(3)
open(4,file=locala)
do i=1,irmax
r1=(i-1)*stepz
r2=i*stepz
vol=pi*(r2**2-r1**2)
ovol=1./(vol*monte1)
den(i)=den(i)*ovol
enddo
do i=1,irmax
acm=(i-1)*stepz+stepz/2.
d=2*den(i)/(n*rho)
write(4,8012)acm,d
enddo
close(4)
write(35)den,monte1
8012 format(6(1x,e11.4))
2020 format(i5,9(1x,f7.3))
c-----
END

```

## Bibliografía

- [1] *Water, a Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks (Plenum, NY, 1972-1977), vols 1-7.
- [2] P. T. Cummings, G. Stell, *Mol. Phys.* **51**, 253 (1984).
- [3] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* **35**, 19; 35 (1984).
- [4] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* **42**, 459;477 (1986).
- [5] G. Ertl, *Surf. Sci.*, **299/300**, 742, (1994).
- [6] D. Henderson, *Mol. Phys.*, **34**, 2, 301, 1977.
- [7] *Biomembranes. Molecular structure and functions*, R. B. Gennis, Springer-Verlag, 1989.
- [8] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.* **85** 2929 (1986)
- [9] Yu. V. Kalyuzhnyi and G. Stell, *Mol. Phys.*, **78**, 1247 (1993).
- [10] D. Henderson, A. Huerta, O. Pizio and A. Trokhymchuk, A., *Molec. Phys.*, **90**, 571, (1997).
- [11] A. Huerta, Yu. Duda, O. Pizio, D. Wasan. (Accepted, *Mol. Phys.* 1998)
- [12] N. Batina, A. Huerta, O. Pizio, S. Sokolowski, A. Trokhymchuk, *J. of Electroanal. Chem.* **450**, 213, (1998).
- [13] J. P. Hansen and I. R. McDonald, '*Theory of simple Liquids*', New York: Academic, 1986.
- [14] Clive A. Croxton, '*Liquid State Physics - A Statistical Mechanical Introduction*', Cambridge Univeristy Press, 1974.
- [15] C. G. Gray and K. E. Gubbins '*Theory of Molecular Liquids. I. Fundamentals.*', Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [16] D. A. McQuarrie, J. L. Katz, *J. Chem. Phys.* **44**, 6 (1966).
- [17] N. H. March, M. P. Tosi, *Atomic Dynannics in Liquids*. (London: MacMillan, 1976).
- [18] J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **47**, 11 (1967).
- [19] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen. *J. Chem. Phys.* **54**, 12 (1971).
- [20] J. Kolafa and I. Nezbeda, *Mol. Phys.*, **61** 161 (1987).
- [21] J. Chang, S. I. Sandler, *J. Chem. Phys.*, **102**, 437 (1995).
- [22] P. T. Cummings, G. Stell, *Mol. Phys.* **55**, 33 (1985).
- [23] P. T. Cummings, G. Stell, *Mol. Phys.* **60**, 1315 (1987).
- [24] S. H. Lee, P.T. Cummings, G. Stell, *Mol. Phys.* **62**, 65 (1987).
- [25] W.A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, 1974 (Oxford,: Pergamon Press).
- [26] W. A. Steele, *Surf. Sc.*, **36**, 317, (1973).
- [27] L. Lee Lloyd, *Molecular Thermodynamics of nonideal fluids*, Butterworths, 1988.
- [28] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Oxford, 1994.
- [29] D. W. Heerman, *Computer simulations methods in theoretical physics*, 1986.
- [30] J. I. Siepmann, D. Frenkel, *Mol. Phys.*, **75**, 1, 1992.
- [31] M. Vacatello, Do Y. Yoon, B. C. Laskowski, *J. Chem. Phys.*, **93** (1), 779, 1990.
- [32] E. Helfand, H. L. Frisch. J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1031, (1961).
- [33] W. A. Steele, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5256, (1976).
- [34] E. D. Glandt, D. F. Fitts, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4503, (1977).
- [35] F. Tsien, and J. P. Valleau, *Mol. Phys.*, **27**, 177, (1974).
- [36] A. Mulero, F. Cuadros., *Chem. Phys.*, **205**, 379, (1996).
- [37] K. Bagchi, H. C. Andersen, W. Swope, *Phys. Rev. E*, **53**, 3974, (1996).
- [38] F. Lado, *J. Comp. Phys.*, **8**, 417 (1971).
- [39] F. Lado, *J. Chem. Phys.*, **49**, 7 , 3092, (1968).
- [40] T. Boublik, *Mol. Phys.*, **63**, 685, (1988).
- [41] J. Talbot and D. J. Tildesley, *J. Chem. Phys.*, **83**, 6419, (1985).

- [42] R. P. Sear, G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **102**, 939 (1995).
- [43] E. Kierlik and M. L. Rosinberg, *J. Stat. Phys.*, **68**, 1037, (1992).
- [44] Yu. V. Kalyuzhny, G. Stell, M. L. LLano-Restrepo, W. G. Chapman and M. F. Holovko, *J. Chem. Phys.* **101**, 7939 (1994).
- [45] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7323 (1987).
- [46] J. Chang, S. I. Sandler, *J. Chem. Phys.*, **102**, 437 (1995).
- [47] J. A. Ballance and R. J. Speedy, *Mol. Phys.*, **54**, 1035, (1985).
- [48] D. Ghonasgi and W. G. Chapman. *Mol. Phys.*, **80**, 161 (1993).
- [49] G. Jackson, W. G. Chapman and K. Gubbins, *Mol. Phys.*, **65**, 1; 1057 (1988).
- [50] D. Ghonasgi and W. G. Chapman, *Mol. Phys.*, **79**, 291, (1993).
- [51] E. Vakarín, Yu. Duda, M. Holovko, *Mol. Phys.*, **90**, 611 (1997).
- [52] J. K. Johnson, E. A. Muller, K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6413, (1994).
- [53] J.J. de Pablo, M. Laso, and U. W. Suster, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2395, (1992).
- [54] A. Kovalenkó, O. Pizio, *J. Chem. Phys.*, **108**, 8651, (1998).
- [55] Y. Zhou, C. K. Hall and G. Stell, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2688, (1995).
- [56] G. Stell and Y. Zhou, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3618, (1989).
- [57] J. P. Rabe O. Buchholz, *Science*, **253**, 424, (1991).
- [58] A. M. Baro, R. Miranda, J. Alaman, *et al.*, *Nature*, **315**, 253, (1985).
- [59] G. Watel, F. Thibaudau, J. Cousty, *Surf. Sci. Lett.*, **281**, L297, (1993).
- [60] L. Askadskaja, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1395, (1992).
- [61] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt and D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 28, (1990).
- [62] M. Sprik, E. Delamarche, B. Michel *et al.*, *Langmuir*, **10**, 4116, (1994).
- [63] J. Chang, S. I. Sandler, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3196 (1995).
- [64] N.A. Busch, M.S. Wertheim, Y.C. Chiew and M.L. Yarmush, *J. Chem. Phys.* **101**, 3147, (1995).
- [65] N.A. Busch, M.S. Wertheim and M.L. Yarmush, *J. Chem. Phys.* **104**, 3962, (1996).
- [66] M.D. Amos and G. Jackson, *Molec. Phys.* **74**, 191, (1991).
- [67] C. Segura and W.G. Chapman, *Molec. Phys.* **86**, 415, (1995).
- [68] J. Henderson, *in: Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, D. Henderson, Ed.; Marcel Dekker, NY, (1992), Ch. 2.
- [69] G. A. Christos and S. L. Carnie, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7661, (1990).
- [70] N. Batina, M. Kunitake and K. Itaya, *Proc. 1st Symp. on Electrochemical Science and Technology*, Hong Kong, ISEST, (1995), L31, p.1-5.
- [71] A. J. Pentsin and M. Grunze, *J. Chem. Phys.* **106**, 7343, (1997).
- [72] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, (Wiley, New York, 1994).
- [73] F. L. Carter, *in: Molecular Electronic Devices* (Marcel Dekker, New York, 1982).
- [74] F. L. Carter and R.E. Siatkowski, *Molec. Struct. Energ.*, **11**, 307, (1989).
- [75] G. M. Whitesides, J.P. Mathias and C. T. Seto, *Science*, **254**, 1312, (1991).
- [76] *Introduction to Molecular Electronics* (M.C. Petty, M. R. Bryce and D. Bloor, Eds.) Edward Arnold, London, (1995).
- [77] R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, N. Batina and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **330**, 381, (1992).
- [78] N. Batina, D. M. Kolb and R. J. Nichols, *Langmuir*. **8**, 2572, (1992).
- [79] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, H. Meyer and R. J. Nichols, *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 343, (1992).

- [80] A. S. Dakkouri, N. Batina and D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, **38**, 2467, (1993).
- [81] A. T. Hubbard, D. A. Stern, G. N. Salaita *et al.* in: *Molecular Phenomena at Electrode Surfaces* (M.P. Soriaga, Ed.), ACS Symposium Series, Chapter 2, **378**, (1988).
- [82] A. T. Hubbard, D. G. Frank, M. J. Tarlov *et al.*, in: *Redox chemistry and Interfacial Behaviour of Biological Molecules* (G. Dryhurst and K. Niki, Eds.), (Plenum, New York, 1988), 229.
- [83] G. N. Salaita, F. Lu, L. Laguren-Davidson *et al.*, in: *Chemically Modified Surfaces*, vol.2 (D. Leyden, Ed.), (Gordon and Breach, New York, 1987).
- [84] S. M. Lindsay, in: *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy* (D. A. Bonnell, Ed.) VCH Publishers, 1993, Chapter 10.
- [85] S. Chiang, in: *Scanning Tunneling Microscopy I*, (H.J. Guntherodt and R. Wiesendanger, Eds.) Springer Verlag, 1992, Chapter 7.
- [86] N. Batina, M. Kunitake, and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **405**, 245, 1996.
- [87] R. Srinivasan, J.C. Murphy, R. Fainchtein and N. Pattabiraman, *J. Electroanal. Chem.* **312**, 293, 1991.
- [88] T. W. Jing, A. M. Jeffrey, J. A. de Rose *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 8934, 1993.
- [89] N. J. Tao and Z. Shi, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1464, (1994).
- [90] N. J. Tao, J. A. de Rose and S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem.*, **97**, 910, (1993).
- [91] M. Kunitake, N. Batina and K. Itaya, *Langmuir*, **11**, 2337, (1995).
- [92] K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya, *J. Phys. Chem.* **100**, 7185, (1996).
- [93] W. R. Smith and I. Nezbeda, *J. Chem. Phys.* **81**, 3694, (1984).
- [94] I. Nezbeda, *Molec. Phys.* **90**, 661, (1997).
- [95] Yu. Duda, A. Trokhymchuk, S. Sokolowski, and O. Pizio, *J. Coll. and Interface Sci.*, **194**, 68, (1997).
- [96] R. Evans, in: *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, D. Henderson, Ed.; Marcel Dekker, NY, (1992), Ch. 3.
- [97] N. D. Mermin, *Phys. Rev. A.*, **137**, 1441, (1965).
- [98] D. Henderson, F.F. Abraham and J.A. Barker, *Molec. Phys.*, **31** 1291 (1976).
- [99] O. Pizio, D. Henderson and S.Sokolowski, *Molec. Phys.*, **85** 407 (1995).
- [100] D. Henderson, S.Sokolowski, O.Pizio, *J. Chem. Phys.*, **102** 9048 (1995).
- [101] D. Henderson, S.Sokolowski, O.Pizio, *Langmuir*, **13** 1162 (1997).
- [102] A. Kovalenko, O. Pizio, D. Henderson and S. Sokolowski, *J. Colloid and Interface Sci.*, **182**, 407, (1996).
- [103] O. Pizio and S. Sokolowski, *Phys. Rev. E*, **53**, 820 (1996).
- [104] D. Henderson, S. Sokolowski, O.Pizio, *Czech. J. Phys.*, **46** 67 (1996).
- [105] A. Trokhymchuk, O. Pizio, D. Henderson and S. Sokolowski, *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 33 (1996).
- [106] E. Kierlik, M.L. Rosinberg, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1716 (1994).
- [107] E. Kierlik, M.L. Rosinberg, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2141 (1995).
- [108] C. Segura, W. G. Chapman, K. Shukla, *Molec. Phys.*, **90**, 759 (1997).
- [109] I. Nezbeda and J. Slovak, *Mol. Phys.*, **90**, 353 (1997).
- [110] P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, **31**, 2672, (1985).
- [111] E. Velasco, P. Tarazona, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7916 (1989).
- [112] D. Nicholson and N.D. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, 1983 (New York: Academic Press).
- [113] M.F. Holovko, E. Vakarin, *Molec. Phys.*, **85** 1057 (1995).

- [114] O. Pizio, D. Henderson and S. Sokolowski, *J. Phys. Chem.*, **99** 2408 (1995).
- [115] D. Henderson, O. Pizio, S. Sokolowski and A. Trokhymchuk, *Physica A*, **244** 147 (1997).
- [116] I. Nezbeda, J. Kolafa, and Yu. Kalyuzhnyi, *Mol. Phys.*, **68**, 143 (1989).
- [117] I. Nezbeda, Iglesias-Silva, *Molec. Phys.*, **69**, 767, (1990).
- [118] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, (Oxford: University Press, London, 1982).