



00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

2

**Cálculo del Equilibrio de Fases de
Hidrocarburos con el Método del Ensamble
de Gibbs Monte Carlo. Comparación con la
Ecuación de Estado Cúbica de Peng-Robinson**

FRANCO MELGAR | MARIO ALBERTO

293416

TESIS

Presentada a la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma
de México como requisito para obtener el grado de:

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(Procesos)**

DIRECTOR DE TESIS: DR. CARLOS LIRA GALEANA

MÉXICO D. F., CIUDAD UNIVERSITARIA, JUNIO DE 2001



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.

RESUMEN	i
CAPITULO 1	1
Introducción.....	1
CAPITULO 2	4
Antecedentes.....	4
2.1 Simulación molecular y predicción del equilibrio para moléculas complejas.....	5
Campos De Fuerza.....	7
Campos De Fuerza Para Alcanos	13
Campo De Fuerza Para Benceno Y Ciclohexano.....	19
CAPITULO 3	20
Bases de Mecánica Estadística.....	20
3.1 Breve Introducción a la Mecánica estadística.....	20
3.2 Ensamblés y Postulados Básicos	23
3.3 Ensamble Canónico (NVT)	26
3.4 Conexión con la Termodinámica	35
3.5 Otros Ensamblés	37
CAPITULO 4	38
El método Monte Carlo y su extensión a moléculas complejas.....	38
4.1 El método de Metropolis.....	40
Balance Detallado.....	41
Algunos Fundamentos Teóricos del Método Metrópolis.....	47
4.2 La técnica del " <i>Configurational-Bias</i> ".....	53
Generación De Configuraciones Para Alcanos Mediante La Técnica Del " <i>Configurational-Bias</i> "	56
Generación De Orientaciones Prueba.....	62

CAPITULO 5	67
El cálculo del Equilibrio de Fases L-L y L-V Mediante Simulación en el Ensamble de Gibbs Monte Carlo.....	67
5.1 Fundamentos Teóricos del Ensamble de Gibbs.	69
CAPITULO 6	87
Simulación y resultados.....	87
6.1 Detalles de la simulación	88
6.2 Resultados para componente puro.....	90
6.3 Resultados Sistemas Binarios	95
6.4 Analisis de Resultados.	101
CAPITULO 7	102
Conclusiones.....	102
Referencias Bibliográficas	104

RESUMEN

El comportamiento de fases de fluidos y sus mezclas es de gran importancia para una diversidad de campos científicos y tecnológicos. Un enorme cúmulo de información ha sido colectado a partir de mediciones experimentales del comportamiento de fases tanto de fluidos puros como sus mezclas, sin embargo dichas mediciones además de consumir tiempo y recursos económicos se encuentran limitadas a ciertos intervalos tanto de presión, temperatura como composición. Simulaciones basadas en el modelado molecular constituyen una muy importante y creciente alternativa a las mediciones experimentales y técnicas teóricas para la obtención de propiedades de fluidos y materiales. Las propiedades de equilibrio pueden ser obtenidas mediante dos técnicas de simulación molecular ya sea Dinámica Molecular (DM) o Monte-Carlo (MC), no obstante las transiciones de fase constituyen un fenómeno colectivo que ocurre sobre escalas de tiempo y espacio no accesibles mediante técnicas simples de DM o simulaciones MC a volumen constante. Es debido a lo anterior que a partir de mediados de los 80's se han venido desarrollando metodologías que incluyen novedosos algoritmos de MC para estudiar el comportamiento de fases, tal es el caso del método del Ensamble de Gibbs, el cual se revisa detalladamente en el presente trabajo, y que a *grosso modo* se basa en la simulación de dos regiones acopladas mediante tres tipos de movimientos MC: (1) desplazamientos de partículas, (2) cambios de volumen y (3) intercambio de partículas entre las dos regiones, de manera tal que se satisfacen, en un sentido mecánico estadístico, las condiciones de equilibrio térmico, mecánico y químico necesarias para la coexistencia de fases.

Además de revisarse los fundamentos de esta técnica se desarrollan los criterios de aceptación que toman en cuenta la técnica de muestreo favorecido o "*configurational-bias*" que permite simular moléculas estructuradas del tipo cadena. Esto nos sirve para la simulación del equilibrio de alcanos lineales con un modelo de potencial de átomo unido, en el cual los alcanos son representados por sitios de interacción efectivos formados por los grupos metilo, CH_3 , y metileno, CH_2 , formando moléculas del tipo cadena.

Con este modelo y utilizando las técnicas mencionadas se obtienen en el presente trabajo curvas de coexistencia, también conocidas como envolventes de fase, para alcanos lineales puros así como diagramas P-x para sistemas de mezclas binarias de alcanos así como metano-ciclohexano y metano-benceno. Estos resultados se comparan con los obtenidos a partir de una de las ecuaciones de estado más utilizada en la industria, la ecuación cúbica de Peng-Robinson, señalando las limitaciones, ventajas así como perspectivas de la técnica de simulación molecular contra este método de uso tan extendido en el campo de la ingeniería.

Introducción

El comportamiento termodinámico de sistemas multicomponentes que incluyen hidrocarburos en su composición, es de considerable interés para la industria tanto de extracción como de refinación de petróleo.

Con respecto a la extracción, se espera que las temperaturas y presiones de los yacimientos que se pretenden explotar en el futuro sean mucho mayores a las manejadas en el pasado. [Cebola, et al., 1998]

Entre las propiedades termodinámicas de las mezclas de fluidos en yacimientos, la densidad tiene una importancia especial, ya que ésta ayuda en la preparación de un estimado de la masa total de un campo a partir del conocimiento de su extensión.

Durante la explotación, transporte y refinación del crudo, el conocimiento del comportamiento de fase del fluido se hace vital para etapas críticas del proceso, por ejemplo, la determinación de la envolvente de fases (curva de coexistencia) en ocasiones es una herramienta útil en la determinación de condiciones de operación para la explotación de pozos que presentan problemas

de deposición de sólidos, proceso que se ve afectado ya sea por la presión, la temperatura y ciertamente por la composición del crudo [Lira-Galeana, 2000]. Así podemos ver que es deseable contar con herramientas, que establezcan una alternativa a las experimentales, y que nos permitan predecir el comportamiento de mezclas multicomponentes como la que constituye al crudo.

Los métodos de Simulación Molecular desarrollados en años recientes, constituyen una valuable herramienta para la predicción de propiedades termofísicas de sistemas basados en modelos detallados - en cuanto a interacciones moleculares se refiere -, que permiten que las simulaciones basadas en dichos modelos sean aplicables a mezclas reales; pudiéndose a través de ellas extender el intervalo de medidas experimentales para una propiedad dada. [Errington, et al., 1998]

Un ejemplo de lo anterior lo encontramos en el trabajo de Siepmann, et al., 1993, en el cual se determinaron propiedades críticas para modelos de cadenas largas de alcanos lineales, a partir de la simulación a condiciones para las cuales las mediciones experimentales son imposibles debido a la descomposición térmica de la cual sería objeto cada uno de los compuestos en cuestión.

La predicción del comportamiento de fase de mezclas de fluidos a alta presión constituye un área natural para la aplicación de métodos de simulación debido a que la experimentación a dichas condiciones es difícil, los datos en literatura son escasos y los métodos de predicción semiempíricos, como es el caso de las ecuaciones de estado cúbicas, fallan a menudo en la descripción de ciertos aspectos del comportamiento de fase.

Sin embargo, la aplicación de los métodos de Simulación Molecular encuentra su limitante en la escasez de modelos de potencial molecular que puedan reproducir de manera satisfactoria las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fase tanto de componentes puros, así como, mezclas. No obstante debido a su importancia industrial y a su relativa simplicidad, recientemente se ha prestado una considerable atención en primer lugar a la descripción de alcanos lineales tomándose como punto de partida para la

modelación de moléculas más complejas, como son los hidrocarburos ramificados e incluso hasta biomoléculas. Gracias a este esfuerzo que comenzó hace ya más de una década contamos en la actualidad con modelos del tipo de átomos unidos - en los que un grupo CH_3 , CH_2 o CH , según sea el caso, representa un sitio de interacción cuyas fuerzas dispersivas son representadas por un modelo semiempírico de potencial -, cuyos resultados son lo suficientemente precisos como para ser usados en la simulación del comportamiento de fase de ciertos hidrocarburos de mediana complejidad.

Con lo expuesto anteriormente se puede establecer el objetivo del presente trabajo que no es sino el desarrollo o adecuación de técnicas recientes de Simulación Molecular Monte-Carlo, que permitan el modelamiento del comportamiento de fases de hidrocarburos de mediana complejidad - siendo éstos: hidrocarburos lineales, hidrocarburos cíclicos (ciclohexano) y aromáticos (benceno)-, así como mezclas de los mismos; con el fin de contar con una herramienta que permita determinar el comportamiento de fases a condiciones de presión y temperatura similares a las que se ve expuesto el crudo durante su explotación, transporte y finalmente su puesta en almacenamiento para posterior procesamiento.

Es importante señalar que se ha observado que la simulación del comportamiento de fase, esto es, equilibrio L-L y L-V de hidrocarburos puros y sus mezclas representa una alternativa para la obtención de parámetros de ajuste binarios que pueden ser empleados después en técnicas de cálculo de equilibrio multicomponentes, como por ejemplo minimización de la energía libre a través de ecuaciones de estado cúbicas ajustadas con datos no provenientes de experimentación sino de simulación molecular directamente. [Nath, et al., 1998]

Antecedentes.

La aplicación de la teoría molecular, en el estudio del equilibrio de fases y propiedades termodinámicas, consta fundamentalmente de dos etapas: (1) La determinación del potencial energético intermolecular que actúa entre las moléculas o iones que componen el sistema. (2) La solución de las ecuaciones de Mecánica Estadística, utilizando el potencial mencionado en la primera etapa.

Hasta la fecha se han investigado de manera extensa los potenciales de moléculas simples de forma aproximadamente esférica, para las cuales existen experimentos mediante los cuales se pueden obtener de manera directa los potenciales intermoleculares de pareja, necesarios para la etapa (1) anteriormente mencionada. [Sandler, et al., 1994]

Sin embargo, en la actualidad los métodos experimentales aplicables a moléculas esféricas (inversión de datos del segundo coeficiente virial o mediante la inversión de la transformada de Fourier para datos de difracción de neutrones a baja presión, por mencionar algunos), no han sido extendidos para su aplicación a moléculas no esféricas, de manera que permitan la obtención directa de

potenciales intermoleculares de pareja. No obstante, existe una variedad de experimentos en fase gas que proveen, aunque de manera parcial, cierta información al respecto. [Sandler, et al., 1994]

El potencial de pareja puede ser calculado *ab-initio* mediante mecánica cuántica, sin embargo, este método se encuentra limitado en la actualidad ya que la complejidad de dicho cálculo se incrementa con el aumento del número de electrones teniendo como barrera el poder computacional del presente.

Actualmente las ecuaciones de uso común para el cálculo del potencial intermolecular de moléculas no esféricas son semi-empíricas y se encuentran basadas en una combinación de conocimiento tanto teórico (mecánica cuántica y electrostática) como experimental. [Gray y Gubbins, 1984]

Ahora centrando nuestra atención en la etapa (2), planteada al inicio de la discusión, existe solamente un número limitado de casos en los que la solución de las ecuaciones de mecánica estadística puede ser obtenida de manera exacta mediante métodos analíticos; entre dichos casos se encuentran aquellos en los que se tienen sistemas en los que la interacción de las moléculas que los conforman es despreciable, tal es el caso de: gases ideales, gases adsorbidos a baja presión, cristales ideales monoatómicos, cadenas unidas libremente y mezclas de gases o soluciones relativamente diluidas. [Sandler, et al., 1994]

Para el caso de aplicaciones más generales se debe recurrir a métodos aproximados (teoría de perturbación, ecuaciones integrales, modelos de redes) o resolver las ecuaciones de mecánica estadística mediante métodos numéricos con ayuda de una supercomputadora; esta última técnica es conocida como simulación molecular. [Allen y Tildesley, 1994]

2.1 Simulación molecular y predicción del equilibrio para moléculas complejas.

En años recientes se ha hecho posible el empleo de simulación molecular para la generación de diagramas de fase para fluidos relativamente complejos, tal es el caso de moléculas de interés industrial como son los alcanos, compuestos

para los cuales es deseable conocer sus propiedades termodinámicas, ya sea como componente puro o como constituyente de una mezcla. Un importante uso de la simulación molecular se halla al realizar experimentos computacionales a condiciones difíciles de llevar a cabo en el laboratorio. Sin embargo, en dicha tarea se encuentran dos obstáculos que han de superarse; El primero, el encontrar un potencial intermolecular adecuado para obtener propiedades que concuerden con la realidad y el segundo llevar a cabo una técnica adecuada de simulación molecular que nos permita obtener propiedades de manera económica, en lo que a tiempo de cómputo se refiere.

Sí lo que se desea es simular propiedades de equilibrio para moléculas complejas, como es el caso de alcanos, hay ciertos detalles que debemos considerar. En primer lugar el tipo de simulación molecular a utilizar, en cuanto a lo que en técnicas de simulación molecular se refiere cuando se trata de equilibrio de fases se prefiere *Monte Carlo* (**MC**) sobre Dinámica Molecular (**DM**), ya que en la primera se permiten movimientos que no corresponden necesariamente a un movimiento físico, es decir, no existe una dinámica asociada a este movimiento. Aún cuando, los movimientos hechos mediante simulación **MC** no pueden ocurrir en la naturaleza, éstos son esenciales para la equilibración del sistema, ya que de otra manera, debido a la lentitud de la dinámica del sistema sería imposible alcanzar el equilibrio en la escala de tiempo de la simulación. [Frenkel y Smit, 1996]

Ejemplos de simulaciones en las que se presentan estos movimientos son las realizadas sobre los ensambles Gran Canónico y de Gibbs. Ambas técnicas requieren del intercambio de partículas ya sea entre una reserva y la caja de simulación o entre dos cajas, en las que cada caja de simulación representa una fase distinta. Dicho intercambio no está relacionado con ninguna dinámica real y por tanto requieren de una técnica **MC**. No obstante, las técnicas comunes de **MC** para dichos ensambles no se pueden aplicar tal cual cuando se están estudiando moléculas complejas como cadenas. El motivo de ésto es que la probabilidad de aceptar la inserción aleatoria de una molécula compleja es extremadamente baja y

por tanto el tiempo de simulación crece extraordinariamente. [Frenkel y Smit, 1996]

Actualmente es posible simular propiedades de coexistencia (líquido-vapor) tanto para fluidos simples con potencial de interacción del tipo Lennard-Jones, como para modelos más reales en donde se trata con moléculas largas y articuladas, con un grado de precisión sin precedentes. Esto último gracias al desarrollo de técnicas de simulación adecuadas como son el *Configurational-Bias* y el ensamble de Gibbs expandido. [Nath, et al., 1998]

De las técnicas aquí mencionadas ya se profundizará en su momento, por lo pronto nos ocuparemos en describir a grandes rasgos los desarrollos recientes en lo que al modelado de campos de fuerza y su empleo en la simulación del equilibrio de fases para alcanos se refiere.

CAMPOS DE FUERZA.

Los resultados de cualquier cálculo de simulación basado en Mecánica Estadística dependen directamente de la expresión analítica y los parámetros involucrados en la reproducción de la curva de superficie de la energía potencial. El conjunto de dicha expresión matemática y sus parámetros, mismos que nos permiten el cálculo de la energía para una configuración de partículas dada, constituyen lo que se denomina *campo de fuerza*. Es importante entender que los *campo de fuerza* representan en sí mismos la mayor aproximación en el modelado molecular. Por tanto, de la calidad del mismo, su aplicabilidad al sistema en estudio y su habilidad para predecir las propiedades particulares que son medidas directamente en una simulación; dependerá la validez de los resultados obtenidos a partir de simulaciones basadas en el *campo de fuerza* que se esté empleando.

Una parte importante de los campos de fuerza está constituida por la expresión matemática que nos relaciona la posición entre partículas, ya sea átomos o moléculas según sea el caso, y su energía potencial. A esta expresión matemática nos referiremos comúnmente como modelos de *potencial intermolecular*, pudiendo ser estos de carácter empírico o semiempírico,

dependiendo de la medida en la que dichos modelos descansen en la teoría cuántica.

Los modelos de potenciales semiempíricos no son capaces de describir adecuadamente el potencial intermolecular para un intervalo amplio de separación entre partículas, donde se entiende por *potencial intermolecular* toda aquella interacción que no conduzca a la formación de un enlace químico.

Un cierto potencial que contenga parámetros calibrados para una propiedad dada, ya sea de equilibrio o de transporte, regularmente no describe de manera adecuada otras propiedades del material para el cual fue calibrado. Lo anterior se debe a que distintas propiedades físicas pueden ser sensibles a diferentes partes de la curva de potencial.

De lo anterior se entiende que en el proceso de ajuste de parámetros del potencial debe incluirse tanta información de la propiedad experimental del sistema en estudio, como sea posible.

Es necesario señalar que es muy común que diferentes modelos de potencial a menudo conducen a las mismas relaciones observadas experimentalmente, en cuyo caso la confirmación experimental del modelo teórico no es prueba suficiente de que dicho modelo es teóricamente correcto, sino solamente una condición necesaria. Por ejemplo se ha observado que la magnitud del segundo coeficiente virial parece no ser afectada por la forma de la curva de potencial y la posición de su mínimo; dependiendo únicamente de la razón de su ancho por la profundidad del pozo. De manera similar el coeficiente de viscosidad no es muy sensible a la dependencia del potencial con la separación intermolecular. [Kaplan, 1986]

Todo lo expuesto nos lleva a enfatizar la importancia de la determinación del potencial intermolecular de manera teórica. Esto debido a que el conocimiento de la dependencia analítica, misma que proviene de la teoría, permite la construcción de modelos de potencial más reales.

No obstante lo anterior, la mayoría de los problemas que nos gustaría atacar mediante el modelado molecular son, desafortunadamente, demasiado

grandes como para abordarlos mediante los métodos de mecánica cuántica. La *Mecánica Cuántica* toma en cuenta los electrones presentes en un sistema y aún cuando algunos de ellos sean ignorados (como es el caso de esquemas semiempíricos) en general debe considerarse a un gran número de partículas haciendo que el cálculo demande mucho tiempo. Sin embargo un camino alternativo lo representan los métodos de *Campo de Fuerza*, también conocidos como métodos de mecánica molecular, donde gracias a un importante número de aproximaciones (siendo la primera de éstas la aproximación de Born-Oppenheimer, que nos permite escribir a la energía como una función de la posición de los núcleos de las moléculas) podemos ignorar los movimientos de los electrones y así poder hacer cálculos para sistemas con un gran número de átomos, obteniéndose en algunos casos soluciones tan precisas como las que se obtendrían con los desarrollos cuánticos de mas alto nivel en tan solo una fracción del tiempo que les tomaría a estos últimos, con la única desventaja, por supuesto, que no pueden proveernos de propiedades que dependan de la distribución electrónica en la molécula. [Leach, 1996]

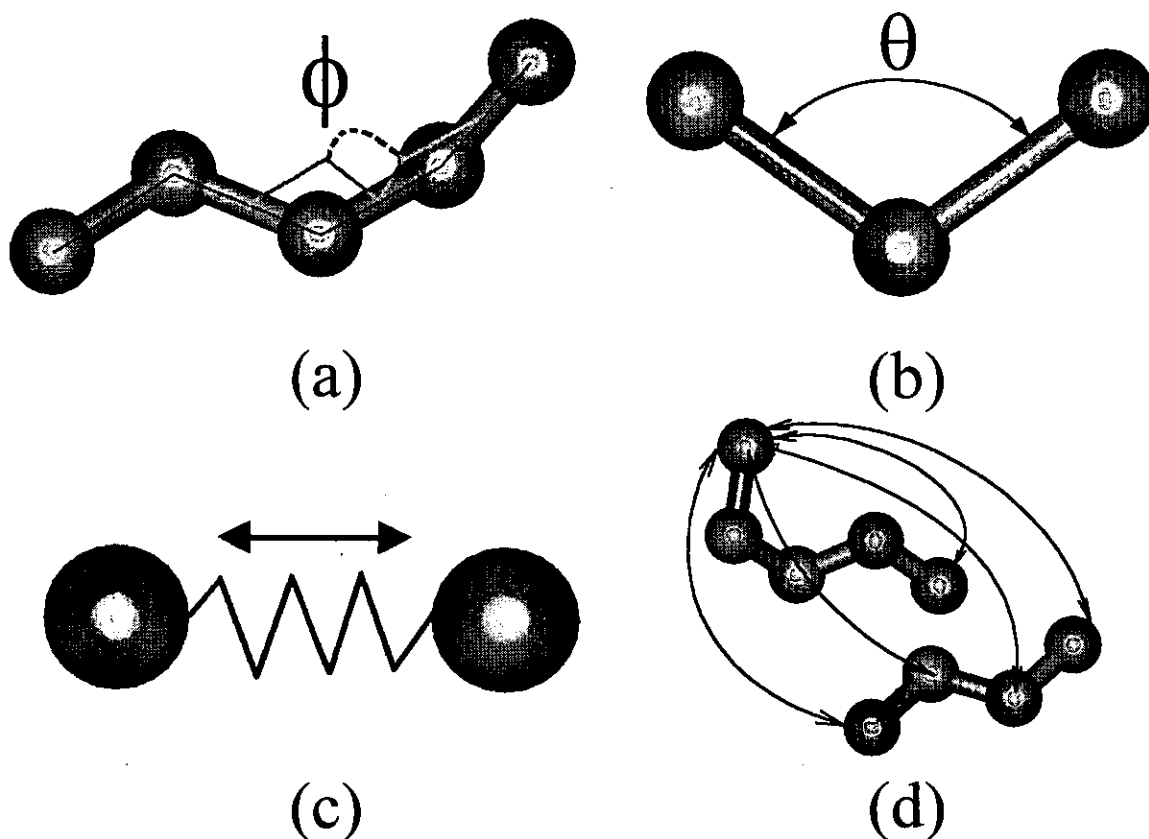


Figura 2.1.1 Representación esquemática de las cuatro contribuciones principales en un modelo de campo de fuerza. (a) Ángulo de torsión, (b) Ángulo de enlace, (c) Distancia de enlace y (d) Interacciones de no-enlace de uno de los sitios con los sitios restantes del sistema.

La *Mecánica Molecular* se basa en modelos, que representan las interacciones presentes en un sistema, bastante simples. Estos modelos contemplan contribuciones de procesos tales como el cambio en la distancia de enlace, los ángulos entre los mismos y rotaciones alrededor de un enlace. Aún cuando relaciones sencillas (como la ley de Hooke) son usadas para describir dichas contribuciones, los modelos de *Mecánica Molecular* presentan un desempeño realmente aceptable en lo que a predicción de propiedades se refiere.

Una de las cualidades clave de los modelos de *Campo de Fuerza* es la capacidad que presentan a ser utilizados dentro de intervalos más amplios que aquellos para los que fueron obtenidos sus parámetros, denominando a esta

característica como transferibilidad. Más aún a partir de datos obtenidos para moléculas pequeñas se puede predecir el comportamiento de moléculas mucho más grandes, como es el caso de polímeros [Leach, 1994] y en nuestro caso, como ya se verá, de alcanos lineales de más de cinco carbonos a partir de parámetros obtenidos para n-butano.

Muchos de los *Campos de Fuerza* para el modelado molecular que se utilizan hoy en día pueden ser interpretados en términos de cuatro contribuciones principales que componen a las fuerzas intra e intermoleculares presentes en el sistema (ver figura 2.1.1). Refiriéndonos primero a las contribuciones intramoleculares, en el modelo hay representadas penalidades energéticas que son asociadas a las desviaciones que presentan las distancias de enlace, así como los ángulos formados entre dichos enlaces, con respecto a su valor de "referencia" o "equilibrio". Además de lo anterior el modelo contempla una función que describe el cambio de la energía en función de la rotación de los enlaces dentro de la molécula, y finalmente el *campo de fuerza* contiene términos que describen las interacciones entre las partes no enlazadas del sistema, pudiendo ser éstas de carácter intra o intermolecular. La forma funcional que es utilizada en el presente trabajo para describir el *campo de fuerza* para alcanos es la siguiente, estando no por esto restringida únicamente a este tipo de moléculas:

$$\begin{aligned}
 \text{Potencial Molecular} \\
 \overline{U(\vec{r})} = & \left\{ \underbrace{\sum_i \frac{k_i}{2} \cdot (l_i - l_{i,0})^2}_{\text{Distancia de enlace}} + \underbrace{\sum_j \frac{k_j}{2} \cdot (\theta_j - \theta_{j,0})^2}_{\text{Angulo de enlace}} \right. \\
 & + \underbrace{\sum_k V_0 + V_1 \cdot (1 + \cos \phi) + V_2 \cdot (1 - \cos 2\phi) + V_3 \cdot (1 + \cos 3\phi)}_{\substack{\text{Rotación de enlace} \\ \text{o} \\ \text{ángulo de torsión}}} \\
 & \left. + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left[4\epsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \right\} \\
 & \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{Interacciones de no-enlace}}
 \end{aligned}
 \tag{2.1.2}$$

Esta contribución es cero para el caso de alcanos

En la ecuación anterior el primer término que corresponde a la distancia de enlace es modelado mediante un potencial armónico, el cual da el incremento en energía debido al alejamiento del tamaño de enlace con respecto a su valor de referencia, $l_{i,0}$. El segundo término es la sumatoria sobre los *ángulos de valencia* presentes en el sistema, los *ángulos de valencia* son aquellos formados entre tres átomos A-B-C donde los átomos A y C están unidos al B. Aquí también describimos a esta contribución mediante un potencial armónico. En cuanto al tercer término de la ecuación (2.1.1), éste corresponde a un potencial torsional y describe como cambia la energía del sistema debido a la rotación de los enlaces dentro de una molécula. Por último, se encuentra la contribución debida a la

interacción de partículas no enlazadas, el cual es calculado entre los pares de átomos (i y j) o sitios de los que están conformadas las diferentes moléculas del sistema o incluso que se encuentran en una misma molécula, aunque separados por al menos tres enlaces. En un modelo sencillo de *campo de fuerza* el término de no-enlace es modelado a menudo mediante un potencial *Coulómbico* para la parte electrostática y por un potencial del tipo *Lennard-Jones* (cuyas características se encuentran descritas en la figura 2.1.2) para representar las contribuciones debidas a las fuerzas *dispersivas* o también conocidas como fuerzas de *Van der Waals*.

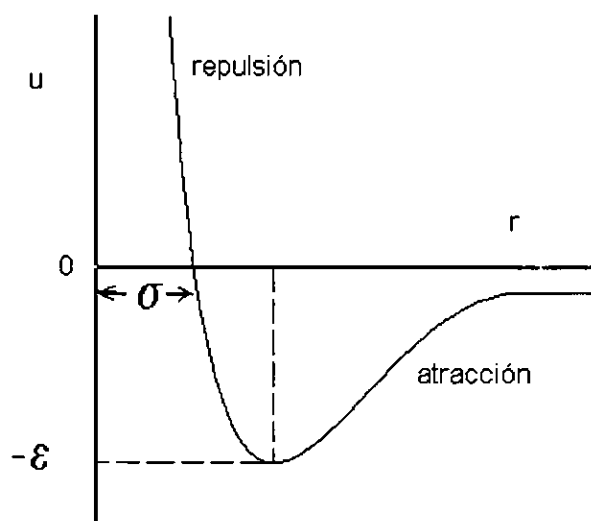


Figura 2.1.2 Características generales del potencial de dispersión en términos de sus parámetros usuales.

CAMPOS DE FUERZA PARA ALCANOS

Cuando se construye un modelo de *campo de fuerza* molecular para alcanos se siguen dos tendencias principales para la representación de los sitios de interacción en la molécula. La primera es considerar a cada átomo de carbono e hidrógeno como un sitio de interacción con lo que, una vez parametrizados, estos dos tipos de interacción serían en principio suficientes para describir cualquier tipo de alcano, desde metano hasta alcanos ramificados y lineales de

cualquier longitud de cadena. La segunda tendencia consiste en unir cada carbono con los hidrógenos directamente unidos a éste para formar un solo sitio de interacción por cada grupo CH_n . El primer camino aunque más realista implica aumentar el tiempo de cómputo en tres ordenes de magnitud con respecto al segundo de átomo-unido, siendo por esta razón que se ha trabajado extensamente en estos últimos [Martín y Siepmann, 1998]. A continuación se dará una breve descripción de ellos mencionando los intervalos para los cuales su parametrización ha resultado reproducir buenos resultados con respecto a los experimentales.

El popular campo de fuerza **OPLS** (de las siglas en inglés para *Potenciales Optimizados para la Simulación de Líquidos*) de átomo-unido fue parametrizado usando simulaciones *Monte Carlo* en el ensamble Isobárico-Isotérmico (NPT) con el fin de reproducir de manera precisa las densidades de líquido y los calores de vaporización para alcanos de longitud corta a presión atmosférica.

Posteriormente *Siepmann, Karaborni y Smit, 1995*, propusieron el campo de fuerza **SKS** para calcular el equilibrio L-V de alcanos de 5 a 48 carbonos mediante simulaciones en el *Ensamble de Gibbs* con la técnica de "configurational-bias", la razón de proponer un nuevo modelo diferente al **OPLS** fue el hecho de que encontraron que dicho *campo de fuerza* sobreestimaba las temperaturas críticas de los n-alcanos, mientras que con su modelo estos resultados se vieron mejorados en alcanos de mediana a larga longitud de cadena, más sin embargo el potencial **SKS** sobreestima las temperaturas críticas de alcanos ligeros. El potencial **SKS** utiliza los mismos parámetros de diámetro de pseudoátomo para Lennard-Jones del **OPLS**, sin embargo las profundidades de pozo, ϵ , poseen una magnitud diferente para los grupos metil y metileno.

En años recientes *Martín y Siepmann, 1998* y *Nath, et al., 1998*, propusieron sus potenciales denominados **TraPPE** (de sus siglas en inglés Potenciales Transferibles para el Equilibrio de Fases) y **NERD** que con un potencial de interacción de no-enlace de tipo *Lennard-Jones* reproducen de manera precisa los valores críticos, así como las densidades de líquido saturado

para alcanos sobre un intervalo amplio de longitud de cadena, más sin embargo estos modelos no son tan exactos en cuanto a densidad de vapor saturado así como presión de vapor.

Un acercamiento diferente en cuanto a la descripción de los potenciales de no enlace es dado por *Errington y Panagiotopoulos, 1999* [Errington y Panagiotopoulos, 1999a], quienes en lugar de un potencial de *Lennard-Jones* para las interacciones de no-enlace utilizan el llamado *potencial-6 de Buckingham*, el cual presenta la siguiente funcionalidad:

$$u(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\varepsilon}{1-6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m}\right]\right) - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] & \text{para } r > r_{\max} \\ \infty & \text{para } r < r_{\max} \end{array} \right\} \quad (2.1.3)$$

Errington y Panagiotopoulos obtuvieron los parámetros de la ecuación (2.1.3) mediante la técnica de los Histogramas (*"Histogram re-weighting"*) de *Ferrenberg y Swendsen, 1988 y 1989*, y datos de equilibrio L-V para alcanos. Este modelo demostró predecir con mayor precisión las presiones de vapor de alcanos con respecto a los modelos *TraPPE* y *NERD*, presentando sin embargo un ligero sobreestimado de la presión crítica y subestimado de la presión de vapor a bajas temperaturas reducidas para alcanos de longitud de cadena larga.

No obstante el modelo de potencial-6 resulta ser prometedor, debido a la simplicidad en su manejo se eligió para el presente trabajo el uso de los potenciales de interacción de no-enlace del tipo *Lennard-Jones*, más sin embargo la técnica aquí desarrollada puede ser fácilmente extendida para el uso del potencial propuesto por Errington y Panagiotopoulos, (*EP*).

En la tabla 2.1.1 se presenta un sumario de los modelos de potencial *TraPPE*, *NERD* y *EP*.

Ya que los más precisos y recientes modelos de *campo de fuerza* que existen para la simulación de propiedades de fluidos compuestos por alcanos se basan en el llamado **OPLS** de *Jorgensen, et al., 1984*, sería conveniente comenzar por describir a este modelo. Primero, como se mencionó con anterioridad, se debe subrayar que en el modelo se consideran sitios de interacción por cada grupo CH_n que conforma a la molécula de alcano, mismo que se encuentra centrado en el centro geométrico del átomo de carbono. También es importante señalar que en el modelo los pseudo-átomos CH_n son considerados como grupos neutros ($q_i=0$). Lo anterior, señala *Jorgensen*, es soportado sobre resultados de cálculos *ab-initio* para n-alcanos y la falta de momento dipolar para la conformación *gauche* del n-butano. Aunque también apunta que el isobutano presenta un momento dipolar pequeño, especificando que ésta clase de efectos puede ser absorbida por los parámetros en el potencial efectivo de Lennard-Jones. Finalmente, aunque el modelo de *Jorgensen* toma como fijas tanto las distancias como los ángulos de enlace si incluye los movimientos torsionales de los átomos en la molécula mediante la serie de *Fourier* escrita como el tercer término de la ecuación (2.1.1), cuyos coeficientes fueron determinados a partir de cálculos de *Mecánica Molecular* para n-butano, n-pentano, n-hexano y n-heptano; en donde las interacciones intramoleculares de no-enlace fueron tomadas en cuenta mediante un término como el que aparece en la ecuación (2.1.1) para dichas interacciones y la distancia, r , entre sitios es la que geoméricamente corresponde a los ángulos y distancias de enlace fijas. La funcionalidad resultante del ajuste de los parámetros para dicha serie de *Fourier*, es la representada en la figura (2.1.3), donde claramente se observan tres mínimos, uno global y dos locales correspondiendo éstos a los ángulos de torsión de 180, 60 y 300 grados respectivamente.

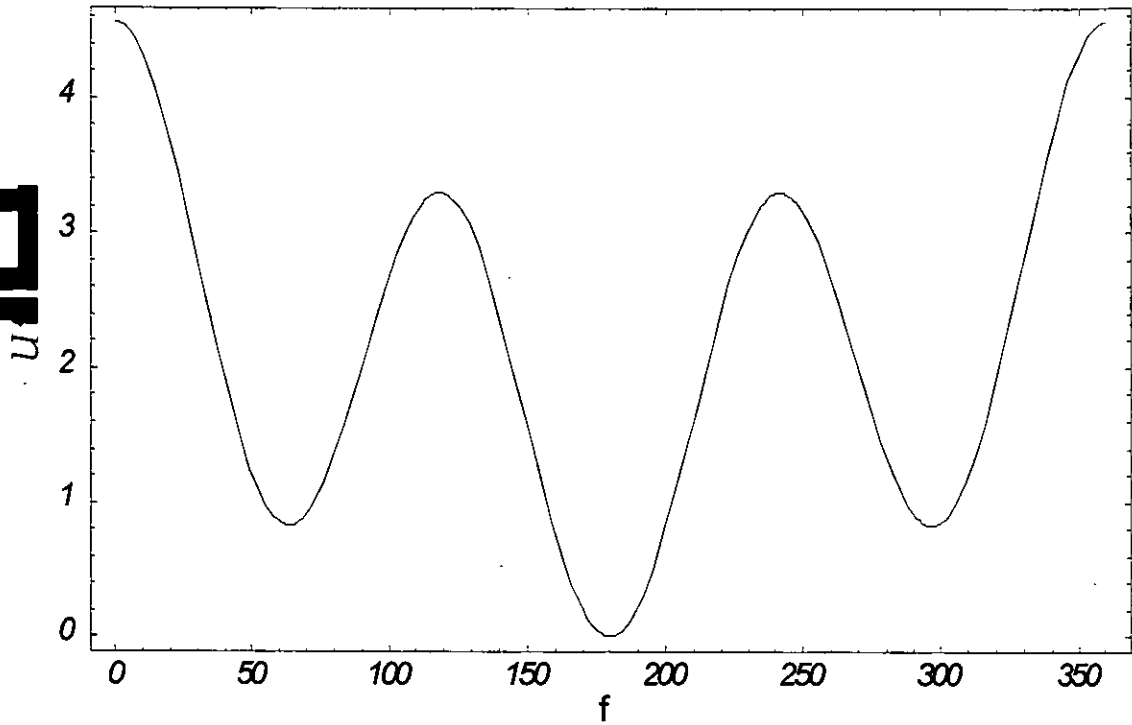


Figura 2.1.3 Función que describe el Potencial Rotacional, propuesta por Jorgensen, et al., 1984, en términos del ángulo de torsión ϕ .

	Potencial de ángulo de enlace	Potencial de ángulo de torsión	Potencial de distancia de enlace	Potencial de interacción de no-enlace																																				
NERD			$\frac{U(l)}{k_B} = \frac{K_l}{2} (l - l_0)^2$ $l_0 = 1.54 \text{ \AA}$	$4\varepsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$																																				
TraPPE	$\frac{U(\theta)}{k_B} = \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2$ $K_\theta = 62500 \text{ K/radianes}^2$ $\theta_0 = 114^\circ$	$\frac{U(\phi)}{k_B} = \left\{ \begin{array}{l} V_0 \\ + V_1 \cdot (1 + \cos\phi) \\ + V_2 \cdot (1 - \cos 2\phi) \\ + V_3 \cdot (1 + \cos 3\phi) \end{array} \right\}$ $V_0 = 0$ $V_1 = 355.03$ $V_2 = -68.19$ $V_3 = 791.32$	Fijo: 1.54 \AA	<table border="0"> <thead> <tr> <th colspan="2">TraPPE</th> <th colspan="2">NERD</th> </tr> <tr> <th>ε/k_B [K]</th> <th>σ [\AA]</th> <th>ε/k_B [K]</th> <th>σ [\AA]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₃</td> <td>98</td> <td>45.8</td> <td>3.93</td> </tr> <tr> <td>CH₂</td> <td>46</td> <td>100.6</td> <td>3.825</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>CH₃ etano</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>CH₃ Propano</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>CH₃ n-alcano</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>102.6</td> <td>3.857</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>104.0</td> <td>3.91</td> </tr> </tbody> </table>	TraPPE		NERD		ε/k_B [K]	σ [\AA]	ε/k_B [K]	σ [\AA]	CH ₃	98	45.8	3.93	CH ₂	46	100.6	3.825			CH ₃ etano				CH ₃ Propano				CH ₃ n-alcano				102.6	3.857			104.0	3.91
TraPPE		NERD																																						
ε/k_B [K]	σ [\AA]	ε/k_B [K]	σ [\AA]																																					
CH ₃	98	45.8	3.93																																					
CH ₂	46	100.6	3.825																																					
		CH ₃ etano																																						
		CH ₃ Propano																																						
		CH ₃ n-alcano																																						
		102.6	3.857																																					
		104.0	3.91																																					
EP			Fijo: CH ₃ -CH ₃ = 1.839 \AA CH ₃ -CH ₂ = 1.687 \AA CH ₂ -CH ₂ = 1.535 \AA	$\frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m} \right] \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$ <table border="0"> <thead> <tr> <th>Grupo</th> <th>ε/k_B [K]</th> <th>σ [\AA]</th> <th>α</th> <th>r_m [\AA]</th> <th>r_{max} [\AA]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₃</td> <td>129.6</td> <td>3.679</td> <td>16</td> <td>4.094</td> <td>0.5735</td> </tr> <tr> <td>CH₂</td> <td>73.5</td> <td>4.00</td> <td>22</td> <td>4.36</td> <td>0.22061</td> </tr> <tr> <td>CH₄</td> <td>160.3</td> <td>3.745</td> <td>15</td> <td>4.188</td> <td>0.70465</td> </tr> </tbody> </table>	Grupo	ε/k_B [K]	σ [\AA]	α	r_m [\AA]	r_{max} [\AA]	CH ₃	129.6	3.679	16	4.094	0.5735	CH ₂	73.5	4.00	22	4.36	0.22061	CH ₄	160.3	3.745	15	4.188	0.70465												
Grupo	ε/k_B [K]	σ [\AA]	α	r_m [\AA]	r_{max} [\AA]																																			
CH ₃	129.6	3.679	16	4.094	0.5735																																			
CH ₂	73.5	4.00	22	4.36	0.22061																																			
CH ₄	160.3	3.745	15	4.188	0.70465																																			

Tabla 2.1.1 Sumario de campo de fuerza para los modelos de átomo-unido más recientes para la simulación de equilibrio de fases de n-alcenos

CAMPO DE FUERZA PARA BENCENO Y CICLOHEXANO

Se utilizó una combinación de los parámetros para la parte del potencial de enlace dados por Errington y Panagiotopoulos [Errington y Panagiotopoulos, 1999b] y para el caso de las interacciones de no-enlace se utilizó un potencial de Lennard-Jones con los parámetros dados por Jorgensen [Jorgensen, et al., 1984], los cuales se dan en la tabla (2.1.2).

	Ciclohexano	Benceno
Distancia de enlace	1.535 Å	1.4 Å
Ángulo de Enlace	$\frac{U(\theta)}{k_B} = \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2$	
	$K_\theta = 62500$ <i>K/radianes²</i> $\theta_0 = 114^\circ$	$K_\theta = 63000$ <i>K/radianes²</i> $\theta_0 = 120^\circ$
Ángulo de Torsión	$\frac{U(\phi)}{k_B} = \left\{ \begin{array}{l} V_0 + V_1 \cdot (1 + \cos \phi) + V_2 \cdot (1 - \cos 2\phi) \\ + V_3 \cdot (1 + \cos 3\phi) \end{array} \right\}$	
	$V_0 = 0$ $V_1 = 710.0$ $V_2 = -136.4$ $V_3 = 1582.6$	$V_0 = 0$ $V_1 = 0$ $V_2 = 3650$ $V_3 = 0$
Interacción de no enlace	$4\varepsilon_{ij} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	
	$\sigma = 3.91 \text{ Å}$ $\varepsilon/k_B = 59.42 \text{ K}$	$\sigma = 3.75 \text{ Å}$ $\varepsilon/k_B = 55.39$

Tabla 2.1.2 Parámetros de campo de fuerza para ciclohexano y benceno

Bases de Mecánica Estadística.

Las propiedades macroscópicas, ya sean, estructurales, termodinámicas, dinámicas o eléctricas; son resultado de la estructura microscópica de la materia. La mecánica estadística de fluidos está encaminada a describir las propiedades de éstos a partir de la interacción de sus moléculas, considerándose a la *Mecánica Estadística* como el lazo que une las observaciones de propiedades macroscópicas con el mundo microscópico de las moléculas. [Rowley, 1994]

3.1 Breve Introducción a la Mecánica estadística

La rama de la física que estudia sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico (es decir, mediante las interacciones moleculares) es conocida como *Mecánica Estadística*. La *Mecánica Estadística* tiene por objetivo el entender y predecir los fenómenos que se presentan a escala macroscópica, con el fin de calcular las propiedades de estos sistemas, basándose en las propiedades de las moléculas que componen al sistema. [McQuarrie, 1976]

Los campos de estudio que se han abordado mediante técnicas mecánico estadísticas son variados y entre ellos podemos mencionar al estudio de gases y líquidos, soluciones, soluciones de electrolitos, polímeros, fenómenos de adsorción y propiedades eléctricas.

Dentro de la *Mecánica Estadística* existe la llamada *Termodinámica Estadística*, denominada así ya que constituye el puente entre la física molecular y la termodinámica, siendo su principal ocupación el estudio de los sistemas en equilibrio. La *Termodinámica Estadística* tiene como objetivo el establecimiento de un nexo entre las fuerzas que actúan a escala molecular con las propiedades que presentan los sistemas en equilibrio a escala macroscópica.

A través de la termodinámica se establecen funciones matemáticas que describen el comportamiento experimental de sistemas macroscópicos en equilibrio, tal es el caso de la ecuación siguiente

$$-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,T} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.1.1)$$

Sin embargo, no existe información que cuantifique la magnitud de la propiedad descrita y mucho menos algo que nos de información de la estructura de la materia en cuestión. Esto representa la cualidad y la debilidad de la termodinámica, ya que en general, no necesita reconocer la existencia de átomos y moléculas. Hay sistemas (como los sistemas biológicos) muy complicados de describir usando teoría molecular, donde las relaciones dadas por la termodinámica son exactas. Sin embargo, sus ecuaciones carecen de sentido físico. De esta manera, cuando se busca una teoría molecular que pueda explicar dichas relaciones, se entra en el campo de la termodinámica estadística. La termodinámica y la termodinámica estadística tratan los mismos sistemas. La

termodinámica provee relaciones generales sin la necesidad de considerar la constitución de la materia, mientras que la termodinámica estadística, asume la existencia de átomos y moléculas para calcular e interpretar cantidades termodinámicas, desde un punto de vista molecular [McQuarrie, 1976].

La especificación termodinámica (energía, volumen, composición) de un sistema macroscópico, da una descripción incompleta desde el punto de vista molecular. Por ejemplo, en un sistema de N moléculas a temperatura T y volumen V fijos, las moléculas se distribuyen en varios arreglos diferentes, aunque sigan teniendo el mismo estado termodinámico. Estos arreglos diferentes hacen que el sistema se encuentre en varios estados cuánticos.

De acuerdo a la mecánica de ondas, la función de onda (ψ) (cantidad que aparece en la ecuación de Schrödinger) ofrece la mejor descripción de un sistema. Con esta función, se puede conocer el número de estados cuánticos del sistema. Estos estados cuánticos dependen de las posiciones de las partículas. Para un sistema macroscópico del orden de, $O(10^{24})$, partículas en un estado termodinámico dado por V y T , el número de estados cuánticos es increíblemente grande ($\gg 10^{28}$)

Cuando se mide una propiedad macroscópica J (presión, temperatura, etc.), el valor obtenido proviene de los movimientos y las colisiones de un gran número de partículas; si se observará la propiedad J en una escala pequeña de tiempo (10^{-8} s), se podría ver que J es una cantidad que fluctúa alrededor de un promedio, como se observa en la *Figura 3.1.1*. En la práctica, el tiempo requerido para una medición macroscópica, es mucho mayor que 10^{-8} s, y por tanto, no se observan dichas fluctuaciones. Es decir, las propiedades macroscópicas medidas son promedios en el tiempo, calculados sobre un gran número de estados cuánticos que presenta el sistema [Prausnitz et al., 1999].

El objetivo de la mecánica estadística es calcular estos promedios en el tiempo, como una función de las propiedades moleculares.

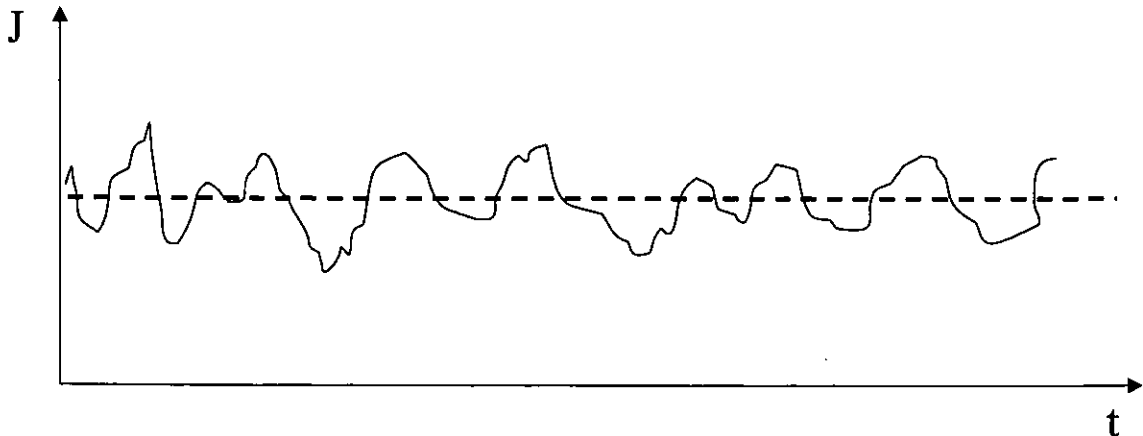


Figura 3.1.1 Promedio en el tiempo de la propiedad J

3.2 Ensamblés y Postulados Básicos

Para calcular promedios en el tiempo sobre todos los estados cuánticos posibles del sistema, se necesitan algunos postulados. Para dar una información exacta de dichos postulados, es necesario definir un ensamble, el cual es una colección (mental) de un gran número de K sistemas. En el ensamble, cada sistema tiene las mismas propiedades termodinámicas que describen al sistema real en el cual estamos interesados. Aunque todos los sistemas del ensamble tienen las mismas propiedades macroscópicas, pueden tener diferentes *estados cuánticos*.

Si por ejemplo, la energía total de un sistema real es E , el volumen es V y el número de moléculas es N ; cada sistema en el ensamble tiene también energía E , volumen V y N moléculas. Otro ejemplo es suponer que un sistema real que tiene N moléculas contenidas en un volumen V con paredes conductoras de calor, es sumergido en un gran baño térmico. En este caso, cada sistema del ensamble con N moléculas en un volumen V y paredes conductoras de calor, es sumergido en el mismo baño que el sistema real.

Estos dos ejemplos proveen los sistemas que se encuentran con mas frecuencia en la termodinámica química. El primero es un sistema aislado (constante N, V, E) y el segundo es un sistema cerrado (constante N, V, T). Estos ensambles se denominan *Microcanónico* y *Canónico*, respectivamente.

Como ya se tiene una idea de lo que significa un ensamble, se puede formular el primer postulado de la mecánica estadística:

El promedio en el tiempo de una propiedad dinámica de un sistema real es igual al promedio en el ensamble de dicha propiedad, cuando el número de sistemas del ensamble tiende a infinito.*

Para calcular el promedio del ensamble, se deben conocer las probabilidades de los diferentes estados cuánticos presentes en los sistemas del ensamble. Estas probabilidades están dadas por el segundo postulado de la mecánica estadística:

Todos los estados cuánticos accesibles y distinguibles de un sistema cerrado de energía fija (ensamble microcanónico) son igualmente probables.

Estos postulados son expresados por las siguientes ecuaciones:

$$\bar{X} = \sum_i p_i X_i \tag{3.2.1}$$

y

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_i = \dots \quad (3.2.2)$$

donde \bar{X} es la propiedad dinámica macroscópica medida del sistema real, que como se dijo anteriormente es un promedio, calculado sobre un gran número de estados cuánticos que presenta el sistema; X_i es el valor de esta propiedad en aquellos sistemas del ensamble que se encuentren en el estado 'cuántico' i , y p_i es la probabilidad del estado 'cuántico' i en el ensamble, normalizada de tal manera que $\sum_i p_i = 1$. La notación \sum_i indica sumatoria sobre todos los posibles estados cuánticos.

Para facilitar el entendimiento de los términos *ensamble* y *promedio del ensamble* se considerará el siguiente ejemplo. En una caja (la cual representa el sistema real), se tienen seis esferas de igual tamaño; una es blanca, dos son rojas y tres son azules. Sin mirar dentro de la caja, se toma una esfera y se observa su color y se vuelve a poner en la caja. Si esto se hace muchas veces, por ejemplo, 1000 veces, se encontrará que el número de esferas blancas, rojas y azules están en una relación de 1:2:3, respectivamente. Siguiendo este razonamiento, imaginemos que tenemos 1000 de estas cajas, y que cada caja contiene seis esferas, como se describió anteriormente; este conjunto de cajas forma el ensamble. Si se toma una esfera de cada caja y se anota el color, se observa nuevamente que la relación de esferas blancas, rojas y azules es 1:2:3.

Este ejemplo ilustra que el resultado de un experimento repetido varias veces con una caja es idéntico al obtenido solamente con un experimento con un ensamble de muchas cajas (sistemas). Es decir, el promedio en el tiempo es igual

al promedio del ensamble. Esto se conoce como HIPOTESIS ERGÓDICA [Prausnitz et al., 1999].

3.3 ENSAMBLE CANÓNICO (NVT)

El ensamble canónico esta formado por un gran número de sistemas cerrados, cada uno de ellos con volumen y número de partículas fijos, sumergidos en un gran baño térmico.

Para calcular el promedio del ensamble canónico, se tiene que conocer la distribución de los estados cuánticos, es decir, la probabilidad de que cualquier sistema del ensamble canónico se encuentre en un estado 'cuántico' particular.

Para conocer la distribución de los estados cuánticos, se debe visualizar a cada miembro de los K sistemas del ensamble canónico, como una celda de volumen V que contiene N moléculas. Todas las celdas están en contacto térmico, pero el ensamble esta aislado, como se ilustra en la Figura 3.3.1

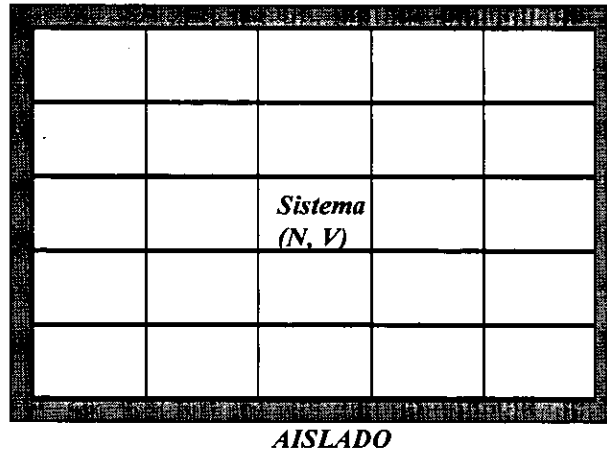


Figura 3.3.1 Ensamble Canónico. Formado por K sistemas. Cada uno de ellos está en contacto con los otros $K-1$ sistemas que permiten intercambio de energía

El ensamble canónico es un sistema aislado de volumen KV con KN moléculas y energía total E_t . Los K sistemas pueden estar en diferentes estados energéticos e intercambiar energía con un gran baño térmico formado por los otros $(K-1)$ sistemas.

Si $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ sistemas se encuentran en los estados cuánticos $1, 2, \dots, i, \dots$ con valores de energía $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, respectivamente, se tiene que, los valores de $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, determinan la distribución de estados cuánticos en el ensamble canónico. Existen muchas distribuciones que deben satisfacer las siguientes relaciones:

$$\sum_i n_i = K$$

(3.3.2)

$$\sum_i n_i E_i = E_t \quad (3.3.3)$$

Si se considera que n es una distribución particular de estados cuánticos que tiene n_1 sistemas en el estado 1, n_2 sistemas en el estado 2, etc., y cumple con las restricciones dadas por las ecuaciones (3.3.2) y (3.3.3). Esta distribución n se presenta en un gran número de arreglos diferentes $\Omega(n)$, los cuales pueden ser calculados usando el coeficiente multinomial [Hill, 1986], por medio del cual se puede encontrar el número de posibles arreglos diferentes para un total de n elementos, de los cuales, n_1, n_2, \dots elementos son indistinguibles. El resultado para esto es:

$$\Omega(n) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{K!}{\prod_i n_i!} \quad (3.3.4)$$

La probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado cuántico i , en una distribución dada n , es

$$(p_i)_n = \frac{n_i(n)}{K} \quad (3.3.5)$$

el subíndice n indica que la ecuación (3.3.5) es para una distribución dada n . Sin embargo, un gran número de distribuciones son compatibles con las ecuaciones (3.3.2), (3.3.3) y por tanto, la probabilidad expresada por la ecuación (3.3.5) no es

suficiente. Se debe calcular la probabilidad promediada sobre todas las posibles distribuciones. Como el ensamble total es un sistema aislado de energía E_t fija, todos los arreglos distinguibles con energía E_t son igualmente probables (por el segundo postulado de la mecánica estadística); por tanto, solo se van a estudiar los arreglos cuya energía se encuentre dentro del espacio muestral E_t , y que además cumplan con la restricción dada por la ecuación (3.3.2). El espacio muestral E_t se representa en la Figura 3.3.2.

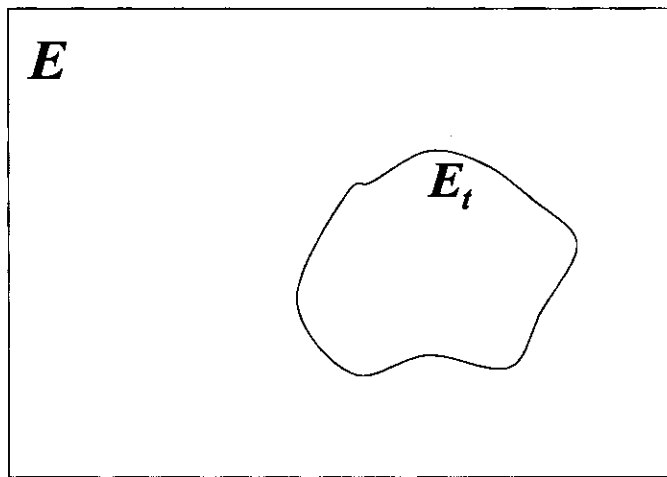


Figura 3.3.2 Diagrama de Venn que ilustra un evento E_t y su suplemento E

La probabilidad promediada $\langle p_i \rangle$ esta dada por el promedio de la probabilidad del estado i sobre todas las configuraciones n que cumplen con las dos restricciones, y se expresa de la siguiente manera:

$$\langle p_i \rangle = \sum_n (p_i)_n p(n)$$

(3.3.6)

donde $p(n)$ es la probabilidad de la distribución n , y es proporcional al número de arreglos $\Omega(n)$ que presente dicha distribución n . Esta probabilidad esta dada por

$$p(n) = \frac{\Omega(n)}{\sum_n \Omega(n)} \quad (3.3.7)$$

reemplazando las ecuaciones (3.3.5) y 3.3.7 en 3.3.6 se obtiene

$$\langle p_i \rangle = \frac{1}{K} \frac{\sum_n n_i(n) \Omega(n)}{\sum_n \Omega(n)} \quad (3.3.8)$$

donde $\Omega(n)$ es el número de estados del ensamble canónico de distribución n , es decir, es el número de arreglos diferentes en que puede presentarse la distribución n ; $n_i(n)$ es el número de sistemas en el estado i en la distribución n con energía E_i , K es el número de sistemas en el ensamble canónico y \sum_n indica la sumatoria sobre todas las distribuciones que son compatibles con las restricciones dadas por las ecuaciones (3.3.2) y (3.3.3).

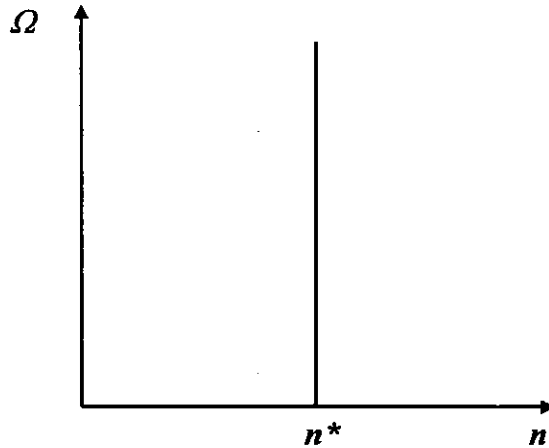


Figura 3.3.3 Número de arreglos (estados) Ω de las diferentes distribuciones n

La ecuación 3.3.8 permite calcular la probabilidad del estado 'cuántico' i promediada sobre todas las distribuciones posibles que se ajustan a las restricciones impuestas por las ecuaciones (3.3.2) y (3.3.3). Para evitar la sumatoria sobre todas las distribuciones, se han utilizado algunas aproximaciones. El coeficiente multinomial para números grandes $O(10^{20})$ presenta un pico en el valor de n^* donde $n_1 = n_2 = \dots = n_s = K/s$, tal como se ilustra dramáticamente en la Figura (3.3.3), donde n^* es la distribución más probable; esto se cumple cuando los valores de n_j están sujetos a la restricción dada por la ecuación (3.3.2). Como en nuestro caso, los valores de n_j están sujetos a una restricción adicional dada por la ecuación (3.3.3), se busca el máximo valor de $\Omega(n)$ que presente la menor dispersión, en lugar de buscar aquella distribución para la cual todos los valores de n_j son iguales. Esta distribución más probable se denominará n^* . Con base en esto, la sumatoria de la ecuación (3.3.8) puede ser reemplazada por la distribución más probable. Esto se conoce como el método del término máximo [McQuarrie, 1976] y el resultado es el siguiente:

$$\langle p_i \rangle = \frac{1}{K} \frac{n_i(n^*) \Omega(n^*)}{\Omega(n^*)} = \frac{n_i(n^*)}{K} \quad (3.3.9)$$

donde $n_i(n^*)$ es el número de sistemas en el estado i en la distribución n^* y $\Omega(n^*)$ es el número de estados del ensamble canónico en la distribución más probable. Para calcular la probabilidad del estado i expresada por la ecuación (3.3.9), se debe calcular el máximo de $\Omega(n)$, es decir $\Omega(n^*)$, y se hace de la siguiente manera:

El valor de n^* donde $\Omega(n)$ tiene su máximo es igual al valor donde $\ln \Omega(n)$ tiene su máximo; por tanto, se va a calcular el máximo de $\ln \Omega(n)$. De acuerdo a la ecuación (3.3.4) se tiene

$$\ln \Omega(n) = \ln K! - \ln \prod_i n_i! \quad (3.3.10)$$

el logaritmo del factorial se reemplaza por la aproximación de *Stirling* [McQuarrie, 1976] para números grandes y se obtiene

$$\ln \Omega(n) = K \ln K - K - \sum_i \ln n_i! \quad (3.3.11)$$

reemplazando K por la ecuación (3.3.2) queda

$$\ln \Omega(n) = \left(\sum_i n_i \right) \ln \left(\sum_i n_i \right) - \sum_i n_i \ln n_i = f \quad (3.3.12)$$

La ecuación (3.3.12) se va a denominar f para un mejor entendimiento. El máximo de la función f se debe calcular sujeto a las dos restricciones dadas por las ecuaciones (3.3.2) y (3.3.3), las cuales se denominarán g y h , respectivamente,

$$\sum_i n_i = K = g \quad (3.3.13)$$

$$\sum_i n_i E_i = E_t = h \quad (3.3.14)$$

Para este caso se aplica el método de multiplicadores de Lagrange, el cual dice que

$$\nabla f = \alpha \nabla g + \beta \nabla h \quad (3.3.15)$$

donde α y β se denominan multiplicadores de Lagrange. La ecuación (3.3.15) solo es válida en los valores extremos de la función f , es decir, en el máximo ó en el

mínimo. El máximo de la ecuación (3.3.12) está dado por el conjunto de valores de n_i que presenta el mayor número de estados del ensamble canónico, o sea, n^* . Por tanto, la ecuación (3.3.15) es válida para

$$\nabla f(n^*) = \alpha \nabla g(n^*) + \beta \nabla h(n^*) \quad (3.3.16)$$

reemplazando los valores de los gradientes de f , g y h en el punto n^* , se obtiene

$$n_i^* = K e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (3.3.17)$$

donde n_i^* es el número de sistemas en el estado i en la distribución más probable n^* y E_i es la energía en el estado i . La probabilidad del estado i , promediada sobre todas las configuraciones

$$\boxed{\langle p_i \rangle = \frac{n_i^*}{K} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}} \quad (3.3.18)$$

el multiplicador α se elimina usando la ecuación (3.3.2)

$$\langle p_i \rangle = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

(3.3.19)

$\langle p_i \rangle$ representa la distribución de los estados cuánticos, es decir, la probabilidad de que cualquier sistema del ensamble canónico se encuentre en un estado 'cuántico' particular i .

3.4 Conexión con la Termodinámica

Con la ecuación del primer postulado de la mecánica estadística (ver ecuación (3.2.1) y la ecuación (3.3.19), se pueden calcular propiedades promedio de los ensambles, las cuales representan las propiedades macroscópicas del sistema

$$U = \bar{E} = \sum_i \langle p_i \rangle E_i = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i} E_i}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

(3.4.1)

donde U es la energía interna. El término del denominador se denomina función de partición canónica Q

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

(3.4.2)

la ecuación (3.4.1) puede ser escrita en función de la función de partición canónica

$$U = \bar{E} = KT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (3.4.3)$$

de la misma manera se pueden derivar relaciones para la presión y la entropía [Hill, 1986]

$$p = KT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (3.4.4)$$

$$S = KT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (3.4.5)$$

Como se puede ver, la función de partición sirve como un puente entre los estados cuánticos de un sistema macroscópico y las propiedades termodinámicas del sistema. La función de partición de un ensamble canónico [McQuarrie, 1976] esta dada por

$$Q = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \dots \int \exp[-\beta U(s^N; L)] ds_1 \dots ds_N \quad (3.4.6)$$

donde $L = V^{1/3}$, λ es la longitud de onda de Broglie, s_i son coordenadas escaladas definidas por $r_i = Ls_i$.

3.5 Otros Ensamblajes

Para muchos problemas es conveniente usar un ensamble donde los sistemas que forman el ensamble puedan intercambiar tanto materia como energía. Este tipo de ensamble se denomina gran canónico y está formado por sistemas abiertos, cada uno de ellos con volumen V , en equilibrio interno y capaces de intercambiar materia (moléculas) y energía con sus alrededores.

En la Tabla 3.5.1 aparecen las características de los diferentes ensambles [Rowley, 1994].

Sistema	Características	Propiedades Especificadas	Nombre
Aislado	No hay transporte de calor ni de masa a través de las paredes	N,V,E	Microcanónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de las paredes	N,V,T	Canónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de paredes flexibles	N,P,T	Isotérmico-Isobárico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de las paredes	μ,V,T	Gran Canónico

Tabla 3.5.1 Características de los diferentes ensambles

donde μ es el potencial químico, V el volumen, E la energía, T la temperatura y P la presión del sistema

El método Monte Carlo y su extensión a moléculas complejas.

El método *Monte Carlo* ocupa un lugar especial en la historia de la Simulación Molecular, ya que ésta fue la primera técnica utilizada para llevar a cabo la primera simulación en computadora de un sistema molecular [Leach, 1996]. Una simulación *Monte Carlo* genera configuraciones de un sistema mediante cambios aleatorios en las posiciones de las especies presentes, con el fin de muestrear el espacio de fase, junto con cambios en las orientaciones y conformaciones para sistemas en lo que esto aplique. Existe una gran variedad de algoritmos que se dice son "*Monte Carlo*" refiriéndose con esto a que se ha empleado algún tipo de muestreo aleatorio. Sin embargo, en el ámbito de la Simulación Molecular el término "*Monte Carlo*" es utilizado para referirse a los métodos que utilizan una técnica denominada *muestreo de importancia* ("*importance sampling*"). Los métodos de muestreo de importancia son capaces de generar estados de baja energía, con lo cual se permite que las propiedades de un sistema sean medidas de una manera más precisa. En los métodos *Monte Carlo*

las propiedades del sistema se obtienen a partir únicamente de las posiciones de los átomos y en contraste con los métodos de Dinámica Molecular no existe la contribución de *momentum*.

Existe entonces una primera pregunta que debe discutirse en este punto, - ¿Por qué elegir un método de *Monte Carlo* (MC) por sobre uno de Dinámica Molecular (DM), cuando a partir de una simulación de DM pueden también ser obtenidas propiedades estáticas del sistema y además información dinámica del mismo?-. Más aún, sabiendo que una simulación de DM estándar no es más costosa, en cuanto a esfuerzo de cómputo se refiere, que una simulación MC.

Debido a lo anterior, podría pensarse que los métodos de Simulación Molecular *Monte Carlo*, aunque elegantes, son anticuados y su aplicación ya no es de utilidad.

Sin embargo, esta conclusión no podría estar más alejada de la realidad, ya que en ciertos casos existen buenas razones para elegir MC por sobre DM, para cada caso dichas razones varían dependiendo de lo que se desee estudiar; Pudiendo elegirse el trabajar el sistema con un método MC ya sea por la facilidad de programación, o por que se está tratando con un sistema en el que no hay una dinámica natural (como es el modelo de *spin* de Ising), mas para el caso de este trabajo la elección de un método MC se debe a que éste nos permite realizar movimientos que en la naturaleza serían, ya sea irrealizables, o la escala de tiempo en la que se darían en la naturaleza sobrepasa la escala de la simulación, siendo no obstante, esenciales para la equilibración del sistema. [Frenkel y Smit, 1996]

De manera que, para efectos del presente estudio se requiere una técnica que nos permita el intercambio de partículas entre cajas de simulación o una reserva; movimiento que no presenta una dinámica real implícita. Lo cual se necesita con el fin de simular el equilibrio de fases de hidrocarburos, mismos que se ha elegido modelar como cadenas de átomos unidos, lo que hace imperante el aplicar una técnica de muestreo de configuraciones que nos haga eficiente la inserción de dichas moléculas en la caja de simulación. Así que en el presente

capítulo se presentarán las bases del método de Metropolis y su extensión a moléculas cadena mediante el uso de la técnica de "configurational-bias" Monte Carlo.

4.1 El método de Metropolis.

Como se mencionó anteriormente aquellos métodos en los que se hace uso de la generación de números aleatorios, con el fin de realizar un muestreo sobre el espacio de fase, son denominados de forma genérica como métodos *Monte Carlo*, debido a la analogía existente entre ellos y los juegos de azar y probabilidad, comúnmente realizados en los casinos de *Monte Carlo*. [Rowley, 1994]

Los métodos de simulación *Monte Carlo* generan enormes cantidades de posibles puntos en el espacio de fase, puntos que son generados en la proporción con la que ocurrirían en la realidad. Lo anterior nos da una densidad de los puntos en el espacio de fase, densidad que a su vez es utilizada como función de probabilidad de densidad, con el fin de calcular propiedades del fluido mediante diferentes ensambles promedio.

El algoritmo introducido por Metropolis y colaboradores a inicios de los 50's [Metropolis, et al., 1953], se ha convertido en el método universal para llevar a cabo las simulaciones *Monte Carlo*. Este algoritmo se basa en la realización de un *muestreo de importancia* de manera que los puntos del espacio de fase sean generados de acuerdo a una función de probabilidad preestablecida, $\rho(x)$, de forma tal que después de haber generado un cierto número de puntos su probabilidad converja con aquella elegida con antelación, en este caso $\rho(x)$; para así obtener puntos cuya densidad de probabilidad esté de acuerdo con la probabilidad propia del ensamble que nos convenga. La clave para lograr lo anterior se encuentra en la elección apropiada de la función de transición, $K(o \rightarrow n)$, - función que conecta el estado de origen, o , con el nuevo estado, n , - de manera tal que se fuerce al sistema a mantenerse en equilibrio, situación que se logra

imponiendo la condición de *balance detallado* o *reversibilidad microscópica*, misma que se discutirá a continuación

BALANCE DETALLADO.

El concepto de *balance detallado* constituye una forma por demás útil para el desarrollo de algoritmos bajo el esquema de simulación *Monte Carlo*. La idea principal que soporta este concepto es el buscar reforzar el balance de flujo de probabilidades, lo cual dicho en otros términos, significa que cada vez que se busque que el sistema vaya de un punto del espacio de fase a otro, este movimiento no destruya la distribución de equilibrio. [Frenkel, 1996]

Lo que se busca lograr con lo anterior es que en promedio el conjunto de posiciones en la configuración de origen, o , se mantenga proporcional a la probabilidad de estar en dicha configuración, probabilidad que hemos venido denotando como $\wp(o)$. Esto significa, que una vez alcanzado el equilibrio en la simulación, en promedio se aceptan tantos movimientos que parten del estado o llegando al estado n , como movimientos que dejan el estado n para pasar al o . Así, es conveniente imponer una condición lo suficientemente fuerte para que en el equilibrio el número promedio de movimientos aceptados de o a cualquier otro estado n se vea cancelado exactamente por el número de movimientos inversos. Dicho *balance detallado* implica lo siguiente:

$$\wp(o) \cdot K(o \rightarrow n) = \wp(n) \cdot K(n \rightarrow o) \quad (4.1.1)$$

En otras palabras, la probabilidad de hallarse en el estado de origen, o , por la probabilidad de hacer la transición al estado nuevo, n , debe ser igual a la probabilidad de encontrarse en el estado n por la probabilidad de tránsito al o .

En el método de Metropolis, el sistema es movido del estado de origen, o , al estado nuevo, n , separando el flujo de configuraciones $K(o \rightarrow n)$, en un proceso de

dos pasos [Tsangaris y de Pablo, 1994]. Primero se propone un movimiento hacia el estado n con una probabilidad $T(o \rightarrow n)$, posteriormente dicho movimiento es aceptado con una probabilidad $A(o \rightarrow n)$, por lo que al tomar en cuenta lo anterior, en conjunto con la condición de reversibilidad microscópica, se escribe la ecuación (4.1.1) como:

$$\varphi(o) \cdot T(o \rightarrow n) \cdot A(o \rightarrow n) = \varphi(n) \cdot T(n \rightarrow o) \cdot A(n \rightarrow o) \quad (4.1.2)$$

Cabe señalar el hecho de que mientras que la probabilidad φ viene impuesta por consideraciones mecánico estadísticas, para la selección de la función de probabilidad de transición, T , existe una gran libertad, hecho del cual se sacará provecho más adelante. Teniendo siempre en cuenta que debe cumplirse con la condición de que

$$\int T(o \rightarrow n) dn = 1 \quad (4.1.3)$$

La ecuación anterior únicamente implica que para una configuración o dada se debe realizar una transición a un estado n , dentro del dominio del problema en consideración. [de Pablo (notas del curso), 1999]

En lo que se refiere a la probabilidad de aceptación $A(o \rightarrow n)$, la "solución asimétrica" propuesta originalmente por Metropolis [Metropolis, et al., 1953], ha resultado ser la más conveniente y toma la siguiente forma funcional:

$$A(o \rightarrow n) = \min[1, q] \quad (4.1.4)$$

y por tanto

$$A(n \rightarrow o) = \min\left[1, \frac{1}{q}\right] \quad (4.1.5)$$

lo que sustituido en la ecuación (4.1.2) nos daría la ecuación para la *condición de reversibilidad microscópica* en función del parámetro de aceptación q .

$$\wp(o) \cdot T(o \rightarrow n) \cdot \min[1, q] = \wp(n) \cdot T(n \rightarrow o) \cdot \min\left[1, \frac{1}{q}\right]$$

a partir de la ecuación anterior se puede encontrar que el parámetro de aceptación q queda definido como:

$$q = \frac{T(n \rightarrow o) \cdot \wp(n)}{T(o \rightarrow n) \cdot \wp(o)} \quad (4.1.6)$$

Para demostrar que la función expresada en la ecuación (4.1.4) satisface la ecuación (4.1.2), basta con sustituir el valor de $A(o \rightarrow n)$, considerando cualquiera de los dos casos donde $q > 1$ y $q \leq 1$. Por ejemplo, al considerar el caso donde $q \leq 1$, se tendría que

$$A(o \rightarrow n) = \frac{T(n \rightarrow o) \cdot \wp(n)}{T(o \rightarrow n) \cdot \wp(o)} \quad (4.1.7)$$

lo que debido a la ecuación (4.1.5) implicaría que

$$A(n \rightarrow o) = 1 \quad (4.1.8)$$

por tanto al sustituir las igualdades tanto para $A(o \rightarrow n)$, como para $A(n \rightarrow o)$ de las ecuaciones (4.1.7) y (4.1.8) en la ecuación (4.1.2) se obtiene

$$\wp(o) \cdot T(o \rightarrow n) \cdot \frac{T(n \rightarrow o) \cdot \wp(n)}{T(o \rightarrow n) \cdot \wp(o)} = \wp(n) \cdot T(n \rightarrow o) \cdot 1$$

lo que se reduce a la igualdad

$$\wp(n) \cdot T(n \rightarrow o) = \wp(n) \cdot T(n \rightarrow o)$$

Con lo anterior se demuestra que el balance detallado es satisfecho por construcción cuando se utiliza la ecuación (4.1.4) para aceptar o rechazar movimientos propuestos mediante la probabilidad de transición, $T(o \rightarrow n)$. [de Pablo (notas del curso), 1999]

Debe quedar claro que aún cuando existen diversas formas de satisfacer la ecuación (4.1.2) dentro del esquema de una simulación, la forma propuesta por Metropolis, ecuación (4.1.4), ha demostrado ser la más eficiente para el muestreo de configuraciones en el espacio de fase, de entre cualquiera de las formas

alternativas propuestas hasta la fecha y es por tanto la de uso común. [Frenkel, 1996]

De la discusión anterior queda claro que los movimientos propuestos dentro de un esquema de Metropolis deben ser aceptados mediante el criterio dado por la ecuación (4.1.4) para el caso en que se proponga un flujo partiendo del estado de origen, o , al estado nuevo, n . Por tanto, cuando se desee proponer un algoritmo basado en el esquema de Metropolis cumpliendo con ésto con la condición de *reversibilidad microscópica*, ecuación (4.1.2), uno solo debe buscar que cada movimiento se acepte con la probabilidad dada por la función expresada en la ecuación (4.1.7), de forma tal, que cada vez que se proponga pasar de un estado o a uno n , primero se evalúan ambos estados en términos de su probabilidad, misma que como ya se mencionó está dada por la ecuación (4.1.7), donde si

$$\frac{\varphi(n) \cdot T(n \rightarrow o)}{\varphi(o) \cdot T(o \rightarrow n)} > 1$$

entonces, el estado n posee una probabilidad mayor a la del estado o , por lo que el paso al estado n es favorable, lo que en otras palabras significa que el estado n , tiene una probabilidad del 100% de ocurrir, como puede verse expresado claramente en la función dada en la ecuación (4.1.4).

Ahora bien, para el caso en que $q < 1$, se tiene que el estado final, n , posee una probabilidad menor a la del estado original; más sin embargo ésto no indica que deba rechazarse dicho movimiento, sino que éste debe ser aceptado en la proporción que viene dada por la probabilidad relativa que nos lleve a obtener la distribución deseada.

Así entonces, la probabilidad de transición para un movimiento que resulte ser desfavorable está establecido por la ecuación (4.1.7). Sí el movimiento es rechazado, entonces el estado o es retenido para este paso de la simulación y el proceso continua de manera que al final se hayan muestreado más seguido aquellos estados que posean una mayor probabilidad de ocurrencia.

La implementación del procedimiento descrito anteriormente con el fin de generar un conjunto de posiciones en el espacio de fase, $[x_i]$, de acuerdo a la probabilidad $\rho(x)$ se realiza generalmente mediante el algoritmo mostrado en la figura (4.1.1), donde x_o es el punto de origen, x_t es el punto de transición propuesto y x_n es el punto nuevo.

1. Escoger una posición de prueba $x_t = x_o + \xi$ donde ξ es un número aleatorio dentro del intervalo $[-\delta, \delta]$.
2. Calcular:

$$A(x_o \rightarrow x_t) = \frac{\rho(x_t) \cdot T(x_t \rightarrow x_o)}{\rho(x_o) \cdot T(x_o \rightarrow x_t)}$$
3. Si $A(x_o \rightarrow x_t) \geq I$, se acepta el cambio y $x_t = x_n$
4. En caso de que $A(x_o \rightarrow x_t) < I$, se genera un número aleatorio, r y se acepta el cambio ($x_t = x_n$) sí $r \leq A(x_o \rightarrow x_t)$, de lo contrario el movimiento es rechazado
5. Si x_t es rechazado, entonces $x_n = x_o$

Figura 4.1.1 Algoritmo general del Método de Metropolis MC.

Aquí cabe señalar que existen un par de trucos que ayudan a acelerar el proceso de muestreo, así como optimizar su eficiencia. Como lo que se busca es obtener lo más pronto posible una distribución asintótica, esto es que los valores muestreados más a menudo se encuentren alrededor del valor máximo de la probabilidad $\rho(x)$ y para lograr esto basta con escoger los puntos iniciales de nuestra simulación cerca de dicho máximo. En cuanto al tamaño máximo de paso, denotado en la figura 4.1.1 como (δ) , este debe poseer un valor que no sea demasiado grande como para que traiga como consecuencia que la mayoría de

los estados que sean probados se rechacen haciendo que la generación de una distribución acorde a la probabilidad $\rho(x)$ sea ineficiente. Por otro lado un δ pequeño provocaría que para un muestreo adecuado, que nos genere una probabilidad $\rho(x)$, se necesitaría una simulación muy larga. [Allen y Tildesley, 1994]

Dentro de las técnicas que utilizan un *muestreo de importancia*, como es el caso del método de Metrópolis, uno de los factores críticos lo constituye la generación de estados de prueba que nos lleven a obtener una distribución que posea la probabilidad apropiada. Debido a que lo anterior se logra de una forma por demás exitosa mediante el algoritmo de Metrópolis es que dicho método se ha convertido casi en sinónimo de *Simulación Molecular Monte Carlo*.

ALGUNOS FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL MÉTODO METRÓPOLIS.

En la sección anterior se derivó el esquema de Metropolis de una manera no rigurosa, debido a que se consideró menos agresiva para el lector, sin embargo es conveniente revisar este mismo esquema desde un punto de vista más formal, de manera que en la presente sección se describen los fundamentos teóricos sobre los cuales descansa el esquema de Metropolis.

El método de Metrópolis genera una *cadena Markoviana* de estados. Una cadena de eventos de Markov se caracteriza por cumplir con las dos siguientes propiedades:

- El resultado de cada evento depende únicamente del evento inmediato anterior, siendo independiente de cualquiera de los eventos dados con anterioridad.
- Cada evento pertenece a un conjunto finito de resultados posibles.

En el cálculo preciso de propiedades físicas mediante métodos *Monte Carlo*, la generación de una *cadena de Markov* es esencial para asegurarse que se está realizando un muestreo apropiado del espacio de fase, ya que solamente una generación de puntos del espacio de fase con la probabilidad adecuada nos

asegura que las propiedades promediadas en el ensamble serán las apropiadas. [Rowley, 1994]

Para generar una cadena de *Markov* seguimos el siguiente camino: supongase al sistema en el estado m , ahora denotemos la probabilidad de pasar al estado n como π_{mn} , las múltiples probabilidades π_{mn} , se puede considerar que forman a la matriz Π de $N \times N$ elementos, donde N representa el número de estados a los que el sistema puede acceder. Es importante señalar que cada renglón de la matriz de transición, Π , debe sumar 1.

Ahora, si la probabilidad de que el sistema se encuentre en determinado estado está representada por el vector de probabilidades ρ , donde:

$$\rho = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m, \rho_n, \dots, \rho_N) \quad (4.1.9)$$

Entonces ρ_1 es la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado 1 y ρ_m la probabilidad de estar en el estado m . Si $\rho(1)$ representa la configuración inicial (elegida de manera aleatoria), entonces la probabilidad del segundo conjunto de estados estará dada por:

$$\rho(2) = \rho(1) \cdot \Pi \quad (4.1.10)$$

y por consiguiente para el estado 3

$$\rho(3) = \rho(2) \cdot \Pi = \rho(1) \cdot \Pi \cdot \Pi \quad (4.1.11)$$

La distribución de equilibrio del sistema puede ser determinada considerando el resultado de la aplicación de la matriz de transición un número infinito de veces sobre una configuración inicial. Esto constituye la distribución límite de una *cadena de Markov* expresada matemáticamente como:

$$\rho_{\text{límite}} = \rho_{\text{eq}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \rho(1) \cdot \Pi^N \quad (4.1.12)$$

Una característica de la distribución límite es que ésta es independiente de la suposición inicial, $\rho(1)$. La distribución límite o de equilibrio para un sistema molecular, es aquella en la que las probabilidades de cada estado son proporcionales al *factor de Boltzmann* ($\exp[U/k_B T]$). Se puede ilustrar lo anterior con el siguiente ejemplo donde se considera un sistema de dos niveles donde la energía de cada uno es tal que la razón de sus factores de *Boltzmann* es 2:1. Por tanto, la distribución de equilibrio esperada corresponde a:

$$\rho_{\text{eq}} = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3} \right)$$

Para lograr la anterior distribución se propone la siguiente matriz de transición:

$$\Pi = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.1.13)$$

Una vez establecido lo anterior considérese que se tiene inicialmente el siguiente vector de probabilidad:

$$\rho(1) = (1 \ 0)$$

y por tanto esto indica que se empieza con una probabilidad del 100% de estar en el estado 1 y ninguna probabilidad de estar en el estado 2. Basados en lo hasta aquí expuesto, entonces la segunda configuración del sistema vendrá dada por la aplicación de la matriz de transición, ec (5.1.13), sobre el vector de probabilidades de la configuración inicial

$$\rho(2) = (1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (0.5 \ 0.5)$$

procediendo de la misma manera ahora sobre el vector de probabilidad de la configuración 2 obtiene:

$$\rho(3) = (0.5 \ 0.5) \cdot \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (0.75 \ 0.25)$$

lo que después de aplicar la matriz de transición de manera sucesiva m veces sobre los vectores de probabilidad obtenidos en cada paso nos conduce a:

$$\rho(m) = \rho(m-1) \cdot \Pi = \left(\frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \right)$$

siendo ésta la distribución que corresponde al equilibrio ya que sobre ésta se cumple que al aplicar la matriz de transición obtenemos de regreso la misma distribución, es decir:

$$\rho_{eq} = \rho_{eq} \cdot \Pi \quad (4.1.14)$$

Por tanto, si se ha preparado un ensamble en el que se ha alcanzado la distribución de equilibrio, entonces la aplicación de un "paso *Metropolis Monte Carlo*" nos debe regresar un ensamble también en equilibrio, lo cual puede corroborarse para nuestro ejemplo:

$$\rho^{(m)} \cdot \Pi = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix}$$

En un esquema de generación de *cadena de Markov* la matriz de transición es el resultado del de probabilidades de dos procesos; El primero constituido por el evento de elección de entre el estado m y el n , estando representada la probabilidad de dicho evento por la llamada matriz estocástica, α_{mn} . El segundo evento lo constituye la posibilidad de aceptar el movimiento del estado m al n , estando representada su probabilidad mediante p_{mn} .

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} \cdot p_{mn} \quad (4.1.15)$$

A menudo se asume que la matriz estocástica es simétrica, esto es, la probabilidad de escoger el estado m o n es la misma sin importar si el movimiento

es hecho a partir del estado m o el n [Leach, 1996], sin embargo en el problema que nos concierne, la generación de manera efectiva de configuraciones de moléculas cadena, éste no es el caso y se considerará a la matriz estocástica para el proceso asimétrico, en otras palabras, el paso de la una configuración a otra depende del punto de partida del movimiento.

El *Método de Metrópolis* es derivado gracias a la imposición de la condición de *reversibilidad microscópica* la cual indica que en el equilibrio la transición entre dos estados ocurre a la misma tasa. La tasa de transición de un estado m a un estado n es igual al producto de la población del estado (ρ_m) por el elemento apropiado de la matriz de transición (π_{mn}). Por tanto, en el equilibrio podemos escribir que:

$$\rho_m \cdot \alpha_{mn} \cdot P_{mn} = \rho_n \cdot \alpha_{nm} \cdot P_{nm} \quad (4.1.16)$$

Ecuación que corresponde a la ecuación (4.1.2) de la cual partimos en la sección anterior para derivar los criterios de aceptación para el algoritmo de Metropolis.

De esta manera podemos ver que diferentes algoritmos del tipo de Metropolis pueden ser construidos a partir de la proposición de la matriz estocástica, esto es, el modo en que se realice la transición de un estado a otro es libre de elegirse siempre y cuando su probabilidad sea tomada en cuenta en la ecuación (4.1.16). No obstante, todos estos algoritmos nos deben conducir a la obtención de la misma distribución de equilibrio, el desenvolvimiento de cada uno, caracterizado mediante la velocidad con que dichos algoritmos convergen con el límite, puede variar dramáticamente de uno a otro [Wierzychowski y Kofke, 2001], como es el caso de los métodos de configuración favorecida o "*configurational-bias*" mismos que se abordarán en la siguiente sección.

4.2 La técnica del “*Configurational-Bias*”.

Monte Carlo “Configurational-Bias” es una técnica de simulación molecular avanzada para tratar con moléculas complejas [Vlugt, et al., 1998]. Esta técnica a menudo es utilizada para el cálculo del equilibrio líquido-vapor de alcanos lineales, alcanos ramificados, así como, para la simulación de absorción de alcanos en poros. [Smit, et al., 1995; Siepmann, et al., 1997; Nath, et al., 1998; Smit, 1995]

El método del “*configurational-bias*” fue originalmente introducido por Siepmann [Siepmann, 1990] para sistemas discretos y posteriormente extendida de manera independiente por Frenkel y dePablo en 1992, para sistemas continuos. [Frenkel, et al., 1992 y de Pablo, et al., 1992] siendo su objetivo mejorar el muestreo de configuraciones en sistemas de densidad moderada, como se muestra en la figura 4.2.1

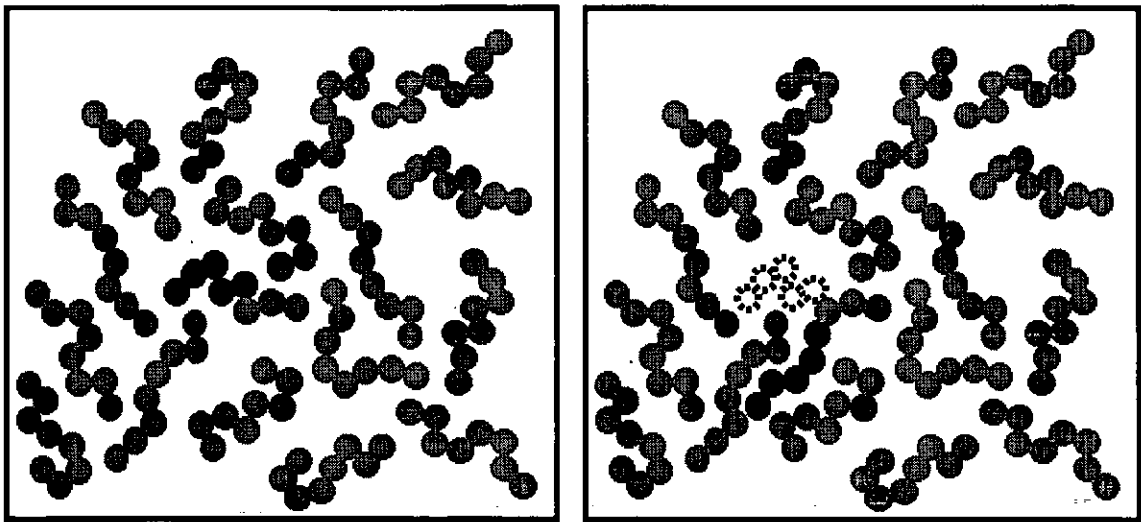


Figura 4.2.1 Técnica del “*configurational-bias*” para la mejora del muestreo en sistemas de fluidos de moderada densidad.

Esta técnica provee una forma para superar los obstáculos que se presentan al trabajar con moléculas estructuradas, donde una gran cantidad de los movimientos de inserción (los cuales como se verá son parte esencial de un esquema de *Ensamble de Gibbs*) que se proponen son rechazados debido a la energía desfavorable resultado del sobre posicionamiento de los sitios que conforman a la molécula. Lo anterior se esclarece considerando lo siguiente: La probabilidad de insertar un solo monómero exitosamente (es decir que la energía agregada al sistema por dicha inserción sea favorable) dentro de un fluido de densidad típica de líquido es del orden del 0.5%, lo que equivale a 1 de 200 intentos. Ahora, si uno desea insertar una molécula la cual este formada por n monómeros, la probabilidad es entonces de 1 de 200^n intentos, por lo que si uno considera una molécula de 8 monómeros la probabilidad de insertar esta molécula es menor a 1 de 10^{18} , haciendo al cálculo impráctico. Sin embargo, la implementación de la técnica del "*configurational-bias*" puede aumentar dramáticamente las posibilidades de llevar a cabo una inserción exitosa. [Leach, 1994]

La esencia del "*configurational-bias*" radica en que al generar una nueva molécula ésta es construida segmento a segmento, lo cual denominaremos crecimiento de una molécula (*growing*), de manera que el crecimiento es dirigido de manera preferencial (*biased*) hacia estructuras energéticamente favorables. El efecto de dicho direccionamiento puede entonces ser removido mediante la modificación de las reglas de aceptación, ecuación (4.1.4).

La idea general para un muestreo favorecido (*bias*) puede ser entendida mejor considerando lo siguiente. Supongase que se ha desarrollado un esquema *Monte Carlo* para la generación de configuraciones "prueba", es decir, que aún no se han aceptado ya que falta evaluarlas mediante las reglas de aceptación de *Metropolis*.

Supongase ahora que las configuraciones mencionadas poseen una probabilidad que depende de la energía potencial para dicha configuración:

$$T(o \rightarrow n) = f(U_n(\vec{r})) \quad (4.2.2)$$

donde U_n representa la energía potencial de la nueva configuración y $T(o \rightarrow n)$ es la función de transición de la configuración de original, o , a la configuración nueva, n . Por tanto, para el movimiento contrario tendríamos:

$$T(n \rightarrow o) = f(U_o(\vec{r})) \quad (4.2.3)$$

Supóngase ahora que se desea hacer un muestreo del espacio de fase en el *ensamble Canónico (NVT)*, por lo que

$$\rho_{NVT} \propto \exp[-\beta \cdot U(\vec{r})] \quad (4.2.4)$$

De forma que al sustituir en la ecuación (4.1.4), se obtiene:

$$A(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{f(U_n(\vec{r})) \exp[-\beta \cdot U_n(\vec{r})]}{f(U_o(\vec{r})) \exp[-\beta \cdot U_o(\vec{r})]} \right\} \quad (4.2.5)$$

La ecuación (4.2.4) muestra que se puede introducir una función de direccionamiento (*bias*) arbitraria dentro del esquema de muestreo de *Metropolis* y obtener aun una distribución de configuraciones acorde a la distribución de equilibrio (ver ecuación (4.1.12)), que en este caso corresponde a una distribución de *Boltzmann*. Considerando por supuesto, que la regla de aceptación, ecuación (4.1.4), ha sido modificada de forma tal que el peso de dicho direccionamiento sea compensado, removiéndolo así del esquema de muestreo. En general podemos concluir que la generación direccionada o "*biased*" de movimientos "*prueba*" no es otra cosa que una técnica que permite el aumento de la aceptación de dichos movimientos sin violar la condición de *reversibilidad microscópica*. [Frenkel y Smit, 1996]

Una vez establecido lo anterior se puede proceder a revisar la aplicación de ésta técnica para la generación de configuraciones de n-alcános, la cual será posteriormente usada dentro del esquema del *ensamble de Gibbs* con el fin de calcular el equilibrio de fase de fluidos de alcános puros así como mezclas de los mismos.

GENERACIÓN DE CONFIGURACIONES PARA ALCANOS MEDIANTE LA TÉCNICA DEL "CONFIGURATIONAL-BIAS"

El punto de partida de la técnica del "*configurational-bias*" se encuentra en el esquema de muestreo para configuraciones de polímeros propuesto por *Rosenbluth y Rosenbluth en 1955*, quienes propusieron que cada posición prueba del monómero a insertar para la construcción de un polímero puede ser pesada con la siguiente función:

$$w_i = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta \cdot u_i^{ext}(j)]$$

(4.2.6)

en donde

- i = *i-ésimo segmento del polímero de longitud l donde $i = \{1, 2, \dots, l\}$*
- w_i = *Peso de Rosenbluth para el i -ésimo segmento*
- $u^{\text{ext}}(j)$ = *Energía potencial de no-enlace del i -ésimo segmento para la j -ésima configuración, donde $j = \{1, 2, \dots, k\}$*

de forma tal que la probabilidad de inserción del segmento i está dada por la siguiente expresión:

$$p_i = \frac{\exp[-\beta \cdot u_i^{\text{ext}}]}{w_i} \quad (4.2.7)$$

Por consiguiente, si se está construyendo una molécula segmento a segmento, aquellos sitios que presenten una energía más favorable tendrán una mayor probabilidad de ser elegidos para la construcción de dicha molécula, situación que se muestra de forma esquemática en la figura (4.2.2), donde se ha querido representar la analogía con una ruleta, en la cual el área más grande, p_4 en el caso de la figura, representa la configuración que posee la energía más favorable.

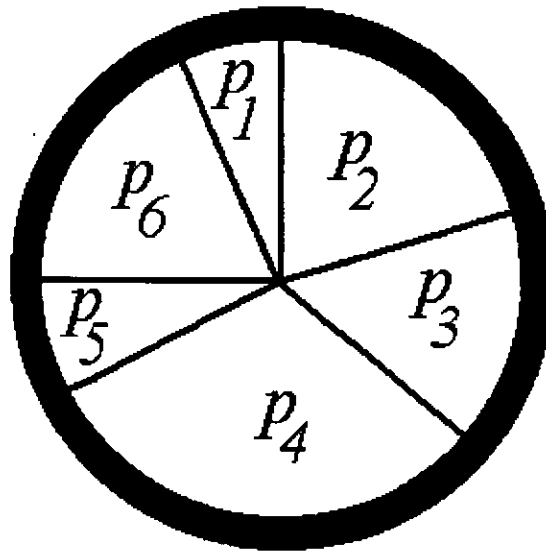


Figura 4.2.2 La ruleta de la figura representa como en el "configurational bias" la elección de una configuración dada es proporcional a su probabilidad.

En la ecuación (4.2.6) la energía de interacción u_i^{ext} incluye todas las interacciones del segmento i con otras moléculas en el sistema, así como, con los segmentos 1 al $i-1$ dentro de la misma molécula. Sin tomar en cuenta las interacciones con los segmentos que todavía no se han insertado, siendo éstos los segmentos $i+1$ al l . Por lo que la energía total de la cadena estará dada por:

$$u^{cadena} = \sum_{i=1}^{\ell} u_i^{ext}$$

(4.2.8)

De manera análoga para obtener la probabilidad de inserción de una cadena completa mediante "configurational bias" es necesario tomar en cuenta la probabilidad de inserción de cada uno de los segmentos a partir de los cuales se construyó la molécula, por lo que:

$$\begin{aligned}
 P_{CB} &= \frac{\exp[-\beta \cdot u_1^{ext}]}{w_1} \times \frac{\exp[-\beta \cdot u_2^{ext}]}{w_2} \times \dots \times \frac{\exp[-\beta \cdot u_\ell^{ext}]}{w_\ell} \\
 &= \frac{\exp[-\beta \cdot u^{cadena}]}{W}
 \end{aligned}
 \tag{4.2.9}$$

donde W es el factor de *Rosenbluth* el cual está definido como:

$$W = \prod_{i=1}^{\ell} w_i
 \tag{4.2.10}$$

Ahora bien, este esquema de elección de configuraciones no produce un muestreo que sea proporcional al peso de *Boltzmann* [Frenkel y Smit, 1996], por esta razón se debe corregir el esquema de muestreo de *Rosenbluth* de forma tal que en la secuencia de *Monte Carlo* se recupere el peso de *Boltzmann*, lo cual se puede lograr al hacer uso de la ecuación (4.2.4). De forma que se retoma el caso en el que se desea realizar un muestreo del espacio de fase dentro del ensamble Canónico (*NVT*), pero ahora haciendo uso de la técnica del “*configurational-bias*” para generar las posiciones de los sitios de una molécula cadena, entonces la función de direccionamiento introducida a la ecuación (4.2.4) estará dada por la ecuación (4.2.8), de suerte tal que al generar configuraciones con la regla de aceptación corregida se generará una distribución al equilibrio de *Boltzmann*.

Para ello primero se toma el caso en el que a partir de un estado de origen, o , se desea hacer un *movimiento de crecimiento* de una molécula dada con el fin de generar el estado nuevo, n . Por lo tanto la probabilidad de transición no será otra que la dada por la ecuación (4.2.8)

$$T(o \rightarrow n) = \frac{\exp[-\beta \cdot u_n^{cadena}]}{W_n} \quad (4.2.11)$$

y para el movimiento inverso

$$T(n \rightarrow o) = \frac{\exp[-\beta \cdot u_o^{cadena}]}{W_o} \quad (4.2.12)$$

lo que al sustituir en la ecuación (4.2.4) nos da

$$A(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{\frac{\exp(-\beta \cdot u_o^{cadena})}{W_o}}{\frac{\exp(-\beta \cdot u_n^{cadena})}{W_n}} \times \frac{\exp(-\beta \cdot U_n)}{\exp(-\beta \cdot U_o)} \right\}$$

donde se puede demostrar fácilmente que:

$$U_n - U_o = u_n^{cadena} - u_o^{cadena}$$

por lo que

$$A(o \rightarrow n) = \left\{ 1, \frac{W_n}{W_o} \right\} \quad (4.2.13)$$

De modo que la aceptación de movimientos de crecimiento de cadenas en un ensamble NVT está dada por la ecuación (4.2.12), proceso que se esquematiza en la figura (4.2.3).

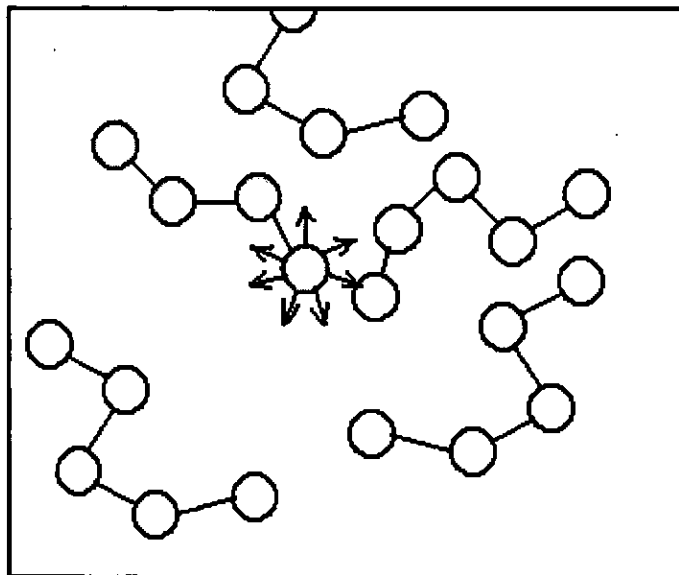


Figura 4.2.3 Esquema de generación de una configuración para una cadena de 9 monómeros, donde se muestra el crecimiento de la misma a partir del cuarto monómero mediante la técnica del "configurational-bias".

A diferencia del caso discreto en el que el número de orientaciones que puede adoptar el sistema es finito, en el caso continuo, donde existen una infinidad de orientaciones que puede adoptar el sistema, es imposible calcular el factor de *Rosenbluth*. Sin embargo, el método se puede aplicar tomando un número discreto de configuraciones de forma tal que cabo de un número muy grande de muestreos se haya alcanzado una distribución alrededor del máximo de orientaciones que el sistema puede presentar [Frenkel y Smit, 1996]. También es importante señalar que para la implementación del método es necesario determinar el número apropiado de configuraciones de prueba a generar por cada intento de generar un segmento de la cadena [Leach, 1996], este número corresponde al parámetro k que aparece como el límite de la sumatoria en la ecuación (4.2.6), en el caso de $k=1$ el método correspondería al de reptación

donde el polímero es movido en forma semejante a la manera de caminar de una serpiente [Brender y Lax, 1983], no obstante útil para el caso de cadenas cortas no es muy eficiente para cadenas de mediana a larga longitud. Mientras que para el caso en que k es muy grande, entonces el sistema gastaría mucho tiempo muestreando configuraciones demasiado cercanas en el espacio de fase. Sin embargo, la determinación del valor de k aunque importante no es la parte esencial del método, ya que la generación de orientaciones depende directamente de las interacciones intramoleculares del sistema, esto es, potenciales de flexión, de torsión y vibracionales, los que para el caso de alcanos corresponden a los tres primeros términos de la ecuación (2.1.2).

De lo mencionado con anterioridad se puede concluir que la eficiencia del algoritmo de *Monte Carlo* de "configurational-bias", que de aquí en adelante traduciremos como de *configuración influenciada* depende en gran medida del método que se utilice para generar las orientaciones prueba. Hasta este punto se ha explicado la manera en que se discriminará una orientación de prueba de otra, mas sin embargo no se ha hablado de cómo se han de generar dichas orientaciones prueba, tema que será abordado en la sección siguiente.

GENERACIÓN DE ORIENTACIONES PRUEBA.

Como se mencionó antes uno de los aspectos esenciales de un esquema de *Monte Carlo de configuración influenciada* para sistemas continuos que presentan fuertes interacciones intramoleculares, está constituido por un método eficiente de generar las orientaciones de prueba. Para el tipo de modelo que se utiliza en el presente trabajo, ecuación (2.1.2), se puede utilizar la técnica de aceptación-rechazo [Frenkel y Smit, 1996] que se describirá a continuación.

En el modelo de átomo-unido que se describió en el capítulo 2 las interacciones de enlace (ver figura 4.2.4) que se tomaron en cuenta fueron: las de flexión (que nos da el ángulo de enlace, θ), las vibracionales (para la distancia de enlace, r) y finalmente las de torsión (para ángulos de rotación de enlace, ϕ). Además de las interacciones mencionadas el modelo contempla interacciones de

no-enlace, sin embargo como se vio en la sección anterior éstas fueron tomadas en cuenta, como u^{ext} , dentro del factor de *Rosenbluth* para la selección de las configuraciones a muestrear, siendo ahora las que nos servirán para la generación de configuraciones prueba las interacciones internas o de enlace. Esta separación del modelo de campo de fuerza en sus diferentes contribuciones es arbitraria y puede ser optimizada para el tipo de aplicación con la cual se esté tratando. [Vlugt, et al., 1998]

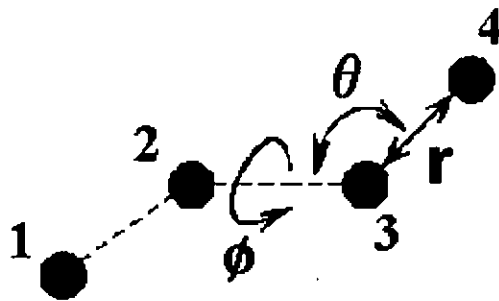


Figura 4.2.4 Dibujo esquemático de las interacciones de enlace, mediante las cuales se generan orientaciones de prueba para el método de la *configuración influenciada*

Tomando en cuenta lo anterior podemos escribir la probabilidad de generar una configuración, b , para el i -ésimo segmento de prueba, asociada a una distribución de *Boltzmann* mediante:

$$\mathcal{P}_i^{conf} db = \frac{\exp[-\beta \cdot u_i^{int}] db}{\int \exp[-\beta \cdot u_i^{int}] db} \quad (4.2.14)$$

donde según la ecuación (2.1.2)

$$u^{\text{int}} = f(r, \theta, \phi) = u^{\text{vib}}(r) + u^{\text{flex}}(\theta) + u^{\text{tors}}(\phi)$$

en donde a su vez

$$\begin{aligned} u^{\text{vib}} &= \frac{k_r}{2}(r - r_0) \\ u^{\text{flex}} &= \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0) \\ u^{\text{tors}} &= V_0 + V_1(1 + \cos\phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1 + \cos 3\phi) \end{aligned}$$

y por tanto el elemento de volumen db estará dado por:

$$db = r^2 \cdot dr \cdot d \cos \theta \cdot d\phi \quad (4.2.15)$$

Considerando ahora que el denominador de la ecuación (4.2.14) tiene un valor constante, podemos escribir

$$\wp_i^{\text{conf}}(b) db \propto \exp[-\beta \cdot u_i^{\text{vib}}(r)] \cdot r^2 \cdot dr \times \exp[-\beta \cdot u_i^{\text{flex}}(\theta)] \cdot d \cos \theta \times \exp[-\beta \cdot u_i^{\text{tors}}(\phi)] \cdot d\phi \quad (4.2.16)$$

Como se revisó anteriormente algunos de los modelos para alcanos toman a la distancia de enlace como un valor fijo, en cuyo caso el primer término en la ecuación (4.2.16) es una constante. Para el caso en que éste no es constante, basta con generar una distancia de enlace que nos genere una distribución acorde con la probabilidad dada por el primer término de dicha ecuación, esto puede ser logrado mediante la generación de una distribución *Gaussiana*. [Allen y Tildesley, 1994]

Considerando que se va a realizar la construcción de la molécula mostrada en la figura (4.2.4) desde el primer segmento, vemos que para éste basta con elegir una posición de manera aleatoria. Para el segundo segmento de la molécula se asume a modo de simplificar que el valor de la distancia de enlace es fijo, por lo que la probabilidad de generar el segundo segmento debido a no poseer interacciones de enlace, aparte de la de distancia, se reduce a:

$$\wp_2^{conf}(\mathbf{b})d\mathbf{b} \propto d\cos\theta \cdot d\phi \quad (4.2.17)$$

lo que corresponde a una posición situada aleatoriamente sobre la superficie de una esfera de radio igual a la distancia de enlace. Esta distribución puede ser generada mediante el algoritmo de *Marsaglia*, el cual se encuentra referenciado en el libro de Allen y Tildesley. [Allen y Tildesley, 1994]

En cuanto al tercer segmento, la energía interna, u_i^{int} , incluye a la energía de flexión por lo que

$$\wp_3^{conf}(\mathbf{b}) \cdot d\mathbf{b} \propto \exp[-\beta \cdot u^{flex}(\theta)] \cdot d\cos\theta \cdot d\phi \quad (4.2.18)$$

Para generar k orientaciones de prueba distribuidas de acuerdo a la probabilidad expresada en la ecuación (4.2.18), se genera de nuevo una posición aleatoria sobre la superficie de una esfera unitaria y se determina el ángulo θ . El vector que nos representa dicha posición es aceptado con una probabilidad

$$p = \exp[-\beta \cdot u^{flex}(\theta)]$$

de ser rechazada se repite el procedimiento hasta el momento en que se acepte una configuración.

Del cuarto segmento en adelante, la energía de enlace o interna, contempla interacciones tanto de flexión como de torsión por lo que

$$\rho_4^{conf}(\mathbf{b}) \cdot d\mathbf{b} \propto \exp[-\beta \cdot u^{flex}(\theta)] \cdot \exp[-\beta \cdot u^{tors}(\phi)] \cdot d \cos \theta \cdot d\phi \quad (4.2.19)$$

De manera que de nuevo se produce un vector aleatorio dentro de una esfera unitaria y se procede a calcular el ángulo de flexión, θ , y el ángulo de torsión, ϕ . Una vez hecho lo anterior se acepta o rechaza la configuración de acuerdo a la probabilidad

$$p = \exp[-\beta \cdot (u^{flex}(\theta) + u^{tors}(\phi))]$$

de ser rechazada la orientación se generan más vectores hasta que alguno es aceptado.

Existen mejoras al tipo de muestreo descrito en la presente sección, sobre todo cuando se trata con casos en los que la distribución de orientaciones es muy estrecha (como es el caso de alcanos ramificados) [Vlugt, et al., 1998], más sin embargo la metodología aquí descrita rinde buenos resultados para el caso de alcanos lineales.

El Cálculo del Equilibrio de Fases L-L y L-V Mediante Simulación en el Ensamble de Gibbs Monte Carlo.

El comportamiento de fases de fluidos y sus mezclas es de gran importancia para una diversidad de campos científicos y tecnológicos, por ejemplo en el diseño de separaciones, tanto para la industria química como para la farmacéutica; en el entendimiento de procesos dentro de sistemas vivientes y hasta en campos como los del modelado del clima global. [Panagiotopoulos, 2000a]

Para el Ingeniero Químico el conocimiento de las densidades y composiciones de las fases en coexistencia es de vital importancia - fases que se encuentran en un equilibrio estable -, ya que éstos son datos necesarios para el diseño y dimensionamiento de equipos en la industria química. Por ejemplo, el conocimiento de las composiciones de equilibrio son esenciales para el diseño de trenes de separación. [Rowley, 1994]

A través de los años se ha recolectado un cúmulo enorme de información acerca del comportamiento de fases de fluidos, en donde significativos esfuerzos

han estado encaminados a comprender de una manera más precisa los fenómenos que a escala molecular intervienen en las transiciones de fase. Todo esto con el fin de obtener modelos tanto teóricos como empíricos que puedan ser usados para el entendimiento y la predicción del comportamiento de mezclas de fluidos reales. [Prausnitz, et al., 1999]

Debido a que las mediciones experimentales además de ser por lo general caras y consumir tiempo, para el caso de mezclas multicomponentes, las mediciones existentes son escasas y se hallan limitadas a un número restringido tanto de temperaturas, presiones como composiciones. Por otro lado los modelos empíricos con que se cuenta actualmente son únicamente válidos en el intervalo de condiciones para el cual fueron obtenidos los parámetros de dichos modelos. Aún los modelos teóricos presentan habilidades predictivas limitadas, cuando se utilizan con condiciones o compuestos diferentes a los que fueron usados durante la prueba de estos modelos contra datos experimentales.

Es por lo anterior que se han buscado técnicas opcionales para predecir el comportamiento de fases tanto de fluidos puros así como mezclas de los mismos. Simulaciones basadas en el modelado molecular constituyen una importante y creciente alternativa a las mediciones experimentales y técnicas teóricas que son usadas para la obtención de propiedades de fluidos y materiales.

No obstante, la predicción del equilibrio de fases no es una tarea trivial debido a que uno debe encontrar las composiciones a las cuales se cumple que el potencial químico de cada componente es el mismo en todas las fases que coexisten a la misma temperatura y presión. Ya que los potenciales químicos no son una propiedad que pueda medirse directamente el Ingeniero Químico debe usar información de las no idealidades de la mezcla en forma de coeficientes de actividad o de fugacidad para calcular el equilibrio físico. La termodinámica clásica no nos provee de un marco teórico que de manera rigurosa nos permita obtener información acerca del cálculo de dichas no idealidades, ya que en su desarrollo no se ha introducido información sobre la constitución interna de la materia. Por otro lado ya que las no idealidades dadas en un fluido son el resultado directo de la interacción intermolecular, parece razonable que las simulaciones *Monte Carlo*

de partículas inter-actuantes puedan ser usadas directamente para el establecimiento del equilibrio de fases y de ahí obtener las propiedades deseadas de las fases en el equilibrio. [Prausnitz, et al., 1999]

En el presente capítulo se revisan los fundamentos de una de las técnicas de simulación molecular más usadas en la investigación del equilibrio de fases, el *Método Monte Carlo del Ensamble de Gibbs*. Este método combinado con la técnica del “*configurational-bias*” para el mejoramiento del muestreo de configuraciones de moléculas formadas por múltiples segmentos es lo que nos permite en el presente trabajo el cálculo de propiedades de alcanos lineales utilizando un modelo de potencial de átomo-unido.

5.1 Fundamentos Teóricos del Ensamble de Gibbs.

La metodología de simulación del *Ensamble de Gibbs* misma que permite la modelación directa de la transición de fase en fluidos constituye uno de los métodos de simulación molecular de uso más extendido, ya sea que se trate con sistemas modelo o reales. La técnica fue propuesta por vez primera por *Panagiotopoulos* en el año de 1987, y en los años subsecuentes esta metodología ha ganado popularidad debido principalmente a la simplicidad de su descripción y relativa facilidad de programación, además de que sus fundamentos físicos pueden ser entendidos de manera casi intuitiva. Aunado a lo anterior, la técnica presenta la ventaja de que requiere de un mínimo de información acerca de la localización aproximada del diagrama de fases o de otros aspectos del comportamiento del sistema bajo estudio. Como ya se mencionó, en la presente sección se presentarán a *grosso modo* sus fundamentos teóricos para después proceder a derivar con detalle los criterios de aceptación que nos permitirán aplicar la técnica a sistemas de moléculas complejas, alcanos lineales en nuestro caso, con la inclusión de la técnica del *configurational-bias* que fue descrita con anterioridad.

Con el fin de visualizar de manera global los pasos de que está constituida esta metodología comencemos por considerar el sistema macroscópico que contiene dos fases coexistiendo en equilibrio mostrado en la parte superior de la

figura 5.1.1. Ahora bien del seno de cada una de las fases se extrae un sistema microscópico que se encuentra relacionado con el de su contraparte en la otra fase mediante las condiciones de equilibrio mecánico, térmico y químico. Debe notarse que se ha considerado a los dos sistemas microscópicos alejados de la interfase, lo cual es importante debido a que los efectos energéticos presentes en dicha interfase dificultan la equilibración del sistema.

Lo anterior trae como consecuencia que toda simulación en donde se considere a ambas regiones en conjunto necesite de sistemas con un gran número de partículas requiriendo además periodos largos de equilibración, incluso para sistemas de moléculas representadas por potenciales esféricos simples. Se ha observado que aún para sistemas grandes, una fracción significativa de las partículas que componen a estos sistemas, se encuentran en la interfase, acarreado la desventaja de que las propiedades medidas mediante las mismas, pueden no representar el comportamiento en el seno de cada una de las fases. Más aun cuando la diferencia de densidades entre los dos fluidos no es muy marcada existe el inconveniente de que no es posible conseguir un sistema con dos fases bien establecidas. [Panagiotopoulos, 2000a]

En el ensamble de Gibbs la temperatura de ambas fases del sistema es impuesta de antemano, mientras que la igualdad tanto de presión como de potencial químico se logra mediante la realización de tres tipos de "*movimientos*" *Monte Carlo* (figura 5.1.1): desplazamiento de partículas dentro de cada una de las regiones, con el fin de satisfacer el equilibrio interno; fluctuaciones en el volumen de ambas regiones, lo que promueve la igualdad de presiones y por último la transferencia de partículas entre ambas regiones, obteniéndose así la igualdad de potencial químico de cada componente. [Panagiotopoulos, 1987 y 1988]

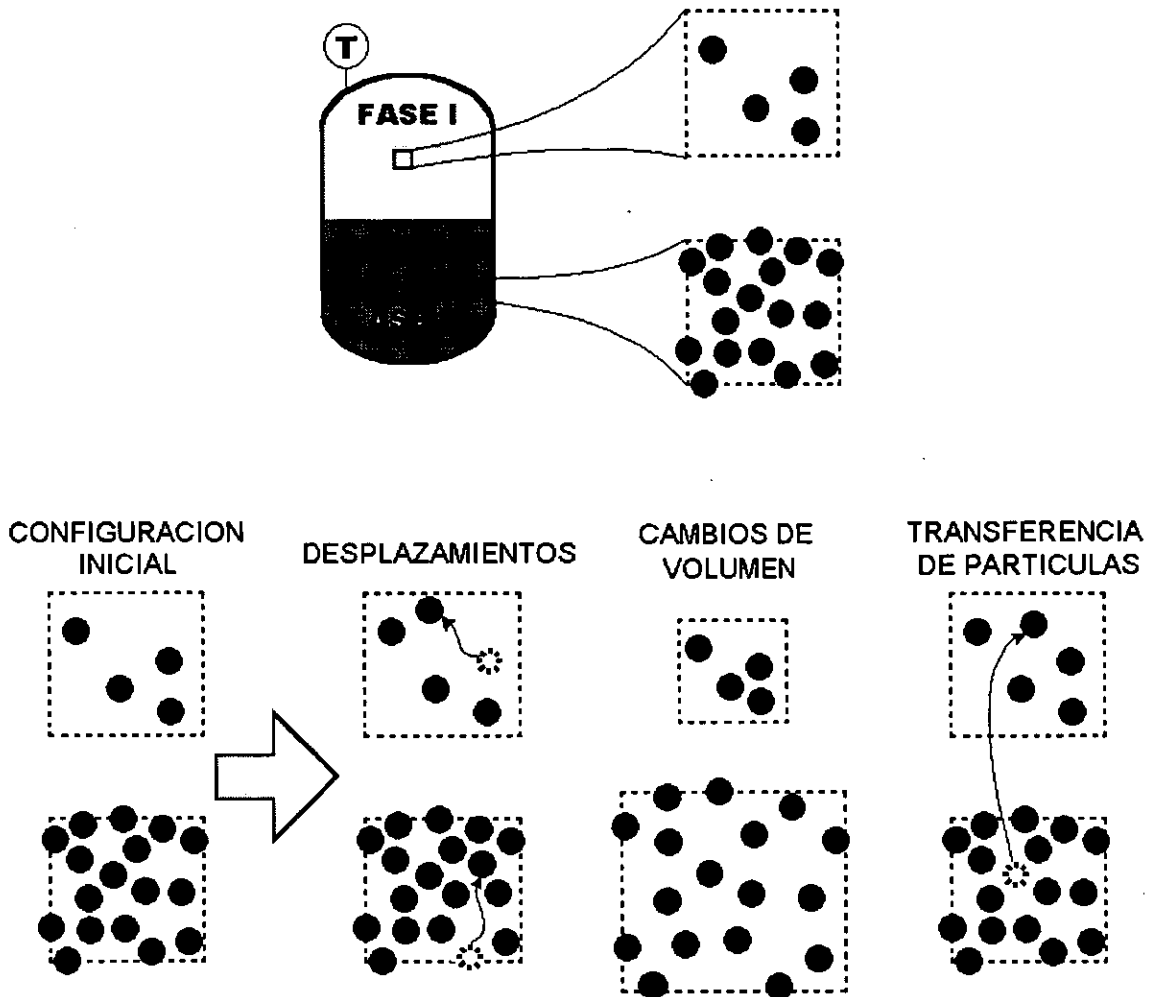


Figura 5.1.1 Diagrama Esquemático de la Técnica del Ensamble de Gibbs

El criterio de aceptación para el ensamble de Gibbs que originalmente deriva Panagiotopoulos en su trabajo de 1987 fue afinado en publicaciones subsecuentes [Panagiotopoulos, et al., 1988] ya que éste difiere de la expresión que cumple exactamente con la condición de *balance detallado* en un factor de $1/N$, posteriormente un desarrollo completo de las bases de la técnica a partir de los conceptos de mecánica estadística fueron publicados por *Smit y Frenkel en 1989*. En la presente sección se seguirán los lineamientos de razonamiento planteados por estos últimos para describir los criterios de aceptación de "movimientos" Monte Carlo implicados en el método.

Consideremos primero un sistema con los parámetros de número total de partículas, temperatura y volumen fijos. Ahora si el sistema es dividido en dos regiones con volúmenes denotados como V_I y V_{II} , y número de partículas N_I y N_{II} , donde por ser generados de la división del mismo sistema se cumple que:

$$V = V_I + V_{II} \tag{5.1.2}$$

y

$$N = N_I + N_{II} \tag{5.1.3}$$

De manera que el sistema global puede ser considerado como un sistema *Canónico* donde se tienen fijos los parámetros NVT cuya función de partición viene dada por la expresión:

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_{\vec{r}_1} \dots \int_{\vec{r}_N} \exp[-\beta \cdot U(N)] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \tag{5.1.4}$$

donde

$$\vec{r} = \begin{cases} \text{Vector de posición de cada una} \\ \text{de las partículas del sistema} \\ \vec{r} = (r_x, r_y, r_z) \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 U(N) &= \begin{cases} \text{Energía potencial} \\ \text{intermolecular del sistema} \\ \text{con } N \text{ partículas, donde} \\ U = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \end{cases} \\
 \Lambda &= \begin{cases} \text{Longitud de onda de De Broglie} \\ \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}} \end{cases} \\
 \beta &= \frac{1}{kT}
 \end{aligned}$$

Ahora por conveniencia definiremos un cambio de variable en las coordenadas de posición de cada partícula, de manera que éstas no dependan del volumen de nuestro sistema, ya que como se mencionó una parte de la equilibración se logra aplicando cambios de volumen al sistema y éstos lógicamente no deben afectar a las coordenadas del mismo, por tanto proponiendo, para un sistema de simulación de geometría cúbica:

$$d\vec{s} = \frac{1}{L^3} d\vec{r} = \frac{1}{V} d\vec{r} \tag{5.1.5}$$

en donde L denota el largo de la caja de simulación y se encuentra elevada al cubo ya que se entiende que debo dividir la diferencial de cada componente del vector de posición entre el largo del lado de la caja, una vez por cada dimensión contemplada en el sistema simulado. De forma que al sustituir en la ecuación (5.1.4) tenemos

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N)] d\bar{s}_1 \dots d\bar{s}_N \quad (5.1.6)$$

Ahora bien, como ya se mencionó se está considerando a un sistema global subdividido en dos regiones cuyo cambio en volumen se encuentra relacionado, de manera que cada pérdida en volumen que sufre una región, representa una ganancia en la misma magnitud de volumen para la otra región del sistema, como lo indica claramente la ecuación (5.1.2). Esto lo podemos representar mentalmente como un sistema donde se ha colocado un pistón móvil de manera que el movimiento de dicho pistón nos define el volumen de cada región separada por dicho pistón, como se muestra en la *figura 5.1.2*.

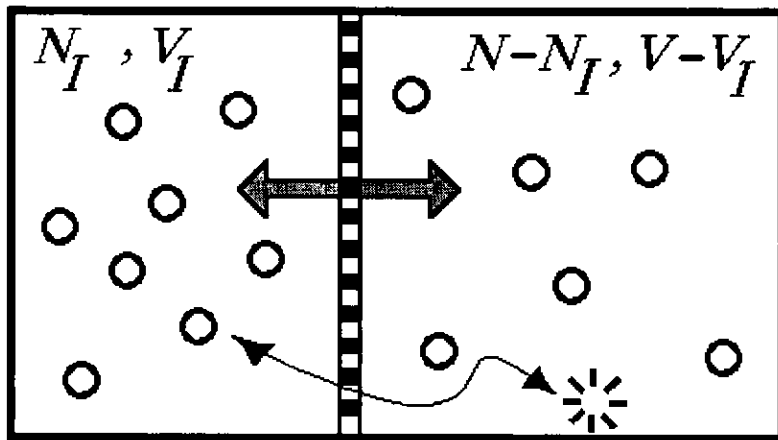


Figura 5.1.2 Esquema de la relación impuesta sobre las dos regiones en el Ensamble de Gibbs.

Continuando con el razonamiento de *Frenkel y Smit* ahora escribimos la función de partición del sistema como el producto de la función de partición de cada subsistema:

$$Q(N, N_I, V, V_{II}, T) \equiv \left\{ \frac{V_I^{N_I} \cdot (V - V_I)^{N - N_I}}{\Lambda^{3N} \cdot N_I! (N - N_I)!} \times \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N_I)] \cdot d\bar{s}_1^I \dots d\bar{s}_{N_I}^I \right. \\ \left. \times \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N - N_I)] \cdot d\bar{s}_1^{II} \dots d\bar{s}_{N - N_I}^{II} \right\} \quad (5.1.7)$$

Debido a que también se ha considerado que ambos subsistemas pueden intercambiar partículas (ver *figura 5.1.2*) la expresión para la función de partición total del sistema escrita en la ecuación (5.1.7), debe incluir todas las posibles distribuciones que pueden ser adoptadas por el sistema con N partículas sobre los dos subvolúmenes a los que tienen acceso dichas partículas, lo que al ser considerado se tiene:

$$Q(N, N_I, V, V_{II}, T) \equiv \left\{ \sum_{N_I=0}^N \frac{V_I^{N_I} \cdot (V - V_I)^{N - N_I}}{\Lambda^{3N} \cdot N_I! (N - N_I)!} \times \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N_I)] \cdot d\bar{s}_1^I \dots d\bar{s}_{N_I}^I \right. \\ \left. \times \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N - N_I)] \cdot d\bar{s}_1^{II} \dots d\bar{s}_{N - N_I}^{II} \right\} \quad (5.1.8)$$

Como establecimos antes ambos subsistemas se encuentran correlacionados gracias a nuestro pistón imaginario, el cual puede moverse libremente de forma que el volumen de ambas regiones fluctuará hasta alcanzar el equilibrio, mismo que quedará establecido al obtenerse la configuración que minimice la energía libre del sistema. Debido a que la función de partición normaliza sobre todas las posibles configuraciones que puede adoptar el sistema, ésta debe ser integrada sobre el volumen obteniéndose así para el volumen del subsistema I :

$$Q(N, N_I, V, V_{II}, T) \equiv \left\{ \begin{aligned} & \sum_{N_I=0}^N \frac{1}{\Lambda^{3N} \cdot N_I! (N - N_I)!} \times \int_0^V V_I^{N_I} \cdot (V - V_I)^{N - N_I} dV_I \\ & \times \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N_I)] \cdot d\bar{s}_1^I \dots d\bar{s}_{N_I}^I \\ & \times \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta \cdot U(N - N_I)] \cdot d\bar{s}_1^{II} \dots d\bar{s}_{N - N_I}^{II} \end{aligned} \right\} \quad (5.1.9)$$

Como se vio en el capítulo anterior, para plantear un algoritmo de simulación del tipo Metropolis es necesario conocer la probabilidad con la que se va a hacer un muestreo de las configuraciones del sistema de modo que paulatinamente al generar eventos en una cadena de *Markov* se logre una distribución acorde a la probabilidad preestablecida, la cual en este caso será la probabilidad del ensamble.

Para lograr lo anterior nos valemos de la definición de probabilidad para una distribución continua multivariable que se escribe a continuación [Rowley, 1994]

$$\wp(b, c, \dots) \cdot db \cdot dc \cdot \dots = \frac{f(b, c, \dots) \cdot db \cdot dc \cdot \dots}{\int f(b, c, \dots) \cdot db \cdot dc \cdot \dots} \quad (5.1.10)$$

donde el denominador representa el factor de normalización sobre el dominio de las funciones que han de ser muestreadas, papel que es desempeñado en nuestro caso por la función de partición del ensamble. De manera que al sustituir la expresión de la función de partición del ensamble, ecuación (5.1.9) en la ecuación (5.1.10), se obtiene que la probabilidad para el ensamble puede ser expresada como:

$$\wp(N, N_I, V, V_I, T) = \frac{V_I^{N_I} \cdot (V - V_I)^{N - N_I} \times \exp[-\beta \cdot U(N_I)] \times \exp[-\beta \cdot U(N - N_I)]}{\Lambda^{3N} N_I! (N - N_I)! Q(N, N_I, V, V_I, T)} \quad (5.1.11)$$

donde los diferenciales de ambos lados de la ecuación se han eliminado mutuamente.

Si ahora describimos la ecuación (5.1.11) de manera que quede en función de N_I, N_{II}, V_I y V_{II} , donde además sabemos que tanto Λ^{3N} como $Q(N_I, N_{II}, V_I, V_{II})$ son constantes, entonces se tiene que la probabilidad de densidad del *Ensamble de Gibbs*, $\wp(N_I, N_{II}, V_I, V_{II}) = \wp_{EG}$, es proporcional a la siguiente expresión:

$$\wp_{EG} \propto \frac{V_I^{N_I} \cdot V_{II}^{N_{II}}}{N_I! N_{II}!} \times \exp\{-\beta \cdot [U(N_I) + U(N_{II})]\} \quad (5.1.12)$$

Los criterios de aceptación para cada uno de los tres tipos de “movimientos” *Monte Carlo* pueden ser obtenidos directamente de la ecuación (5.1.12) en conjunto con la ecuación (4.1.4). Así tenemos que para un desplazamiento interno en alguna de las regiones del sistema, digamos la de la región *I*, la probabilidad de aceptación se deriva como sigue:

$$A(o \rightarrow n) = \min \left[1, \frac{T(n \rightarrow o) \cdot \wp_{EG}(n)}{T(o \rightarrow n) \cdot \wp_{EG}(o)} \right] \quad (5.1.13)$$

donde, ya que tanto V como N permanecen constantes en ambas regiones del sistema y haciendo uso de la ecuación (4.2.12) para el crecimiento de una cadena mediante el método de la configuración orientada se obtiene:

$$A_{\text{crecimiento}}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{\exp\left[-\beta \cdot u_o^{\text{cadena}}(N_I)\right]}{\exp\left[-\beta \cdot u_n^{\text{cadena}}(N_I)\right]} \cdot \frac{W_n}{W_o} \cdot \frac{\exp\{-\beta \cdot U_n(N_I)\}}{\exp\{-\beta \cdot U_o(N_I)\}} \right\}$$

lo que se reduce a la regla de aceptación para el ensamble *Canónico* escrita en la ecuación (4.2.13)

$$A_{\text{crecimiento}}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{W_n}{W_o} \right\} \tag{5.1.14}$$

De manera similar se puede derivar la regla de aceptación para el cambio de volumen, donde no hay cambio en la configuración interna de las moléculas, cambiando únicamente la posición de éstas mediante el cambio de coordenadas proporcional al cambio de volumen (ΔV) de las cajas de simulación aplicado sobre el centro de masa de las moléculas que conforman el sistema. Para este caso se tendría que las funciones de transición de la ecuación (5.1.13) resultan ser simétricas por lo que la regla de aceptación se obtiene a partir de la razón de las probabilidades del ensamble para el estado nuevo, n , sobre el estado de origen, o . Recordando que el volumen que gana una caja es el mismo volumen que pierde la otra

$$A_{\text{volumen}}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{\frac{(V_I^{N_I} + \Delta V) \cdot (V_{II}^{N_{II}} - \Delta V)}{N_I! \cdot N_{II}!} \times \exp\{-\beta \cdot [U_n(N_I) + U_n(N_{II})]\}}{\frac{V_I^{N_I} \cdot V_{II}^{N_{II}}}{N_I! \cdot N_{II}!} \times \exp\{-\beta \cdot [U_o(N_I) + U_o(N_{II})]\}} \right\}$$

de manera tal que simplificando y reagrupando términos:

$$A_{\text{volumen}}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \left(\frac{V_I + \Delta V}{V_I} \right)^{N_I} \left(\frac{V_{II} - \Delta V}{V_{II}} \right)^{N_{II}} \cdot \exp(-\beta \cdot [\Delta U(N_I) + \Delta U(N_{II})]) \right\}$$

(5.1.15)

donde:

$$\Delta U = U_n - U_o$$

(5.1.16)

Como se vio en el capítulo anterior una parte crucial de la metodología del *ensamble de Gibbs* que ha permitido la simulación del equilibrio para sistemas de fluidos con moléculas estructuradas para densidades moderadas ha sido la introducción de la técnica de *configuración influenciada* (“*configurational-bias*”) al paso de transferencia de partículas entre las regiones de simulación. A continuación se revisará de manera detallada la derivación de la regla de aceptación para dicho “*movimiento*” *Monte Carlo* en el ensamble de Gibbs.

Supóngase primero que de la región *I* se transfiere una partícula hacia la región *II*, proceso que se muestra en la figura 5.1.3, donde además se especifican las condiciones del estado de origen, *o*, y nuevo, *n*, para cada región del sistema.

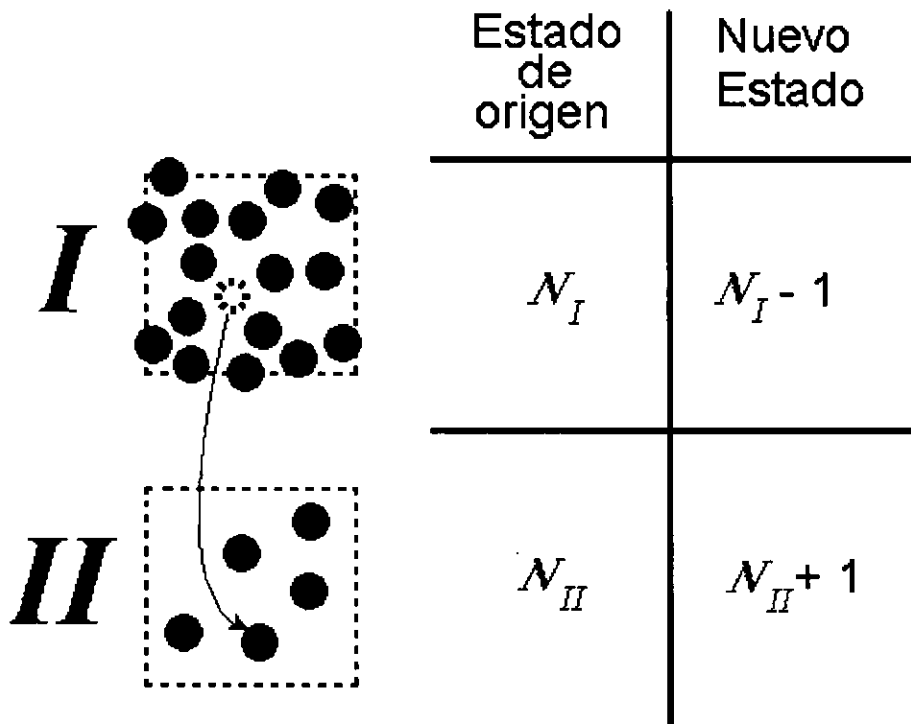


Figura 5.1.3 Diagrama esquemático del proceso de transferencia de partículas en el ensamble de Gibbs.

Para obtener la regla de aceptación de una transferencia de partículas en el sistema que considera a ambas regiones se procederá de una manera ligeramente distinta a la que se contempló para los movimientos de crecimiento y cambio de volumen. En este caso se seguirá el lineamiento propuesto originalmente por Panagiotopoulos, en donde consideró dos procesos por separado, uno en donde en una de las regiones (la *I*) se aniquila a una partícula, mientras que en la otra región (*II*) se crea una partícula y al final la probabilidad global de aceptar una transferencia de partículas se obtendría mediante la multiplicación de las probabilidades de aceptar cada uno de los movimientos de creación y aniquilación. Como puede notarse de este modo cada una de las regiones es considerada como un sistema abierto en donde se permite que las partículas sean creadas o aniquiladas con la restricción de que cuando en una de las regiones se crea una partícula debe aniquilarse una partícula de la misma

especie en la otra región. De modo que cada región por separado constituiría un ensamble *gran Canónico* en donde cada región actuaría como la *reserva* de la otra. Establecido lo anterior podemos comenzar partiendo de la probabilidad del ensamble *gran canónico*, ρ_{GC} , la que viene expresada como:

$$\rho_{GC} \propto \frac{V^N}{N!} \times \exp[-\beta U(N)] \times \exp[\beta \mu N] \quad (5.1.17)$$

De este modo, basándose en la ecuación (5.1.13) y la ecuación (5.1.15) se puede escribir la regla de aceptación para la aniquilación de una partícula en la región I , como sigue:

$$\begin{aligned} A(N_I \rightarrow N_I - 1) &= \min \left\{ 1, \left[\frac{T(N_I - 1 \rightarrow N_I)}{T(N_I \rightarrow N_I - 1)} \times \frac{\frac{V^{N_I - 1}}{(N_I - 1)!}}{\frac{V^{N_I}}{N_I!}} \right] \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\exp[-\beta \cdot U(N_I - 1)] \times \exp[\beta \cdot \mu_I \cdot (N_I - 1)]}{\exp[-\beta \cdot U(N_I)] \times \exp[\beta \cdot \mu_I \cdot N_I]} \right\} \\ &= \min \left\{ 1, \frac{T(N_I - 1 \rightarrow N_I)}{T(N_I \rightarrow N_I - 1)} \times \frac{N_I}{V_I} \times \exp[-\beta \cdot \Delta U_I] \times \exp[-\beta \cdot \mu_I] \right\} \end{aligned} \quad (5.1.18)$$

donde

$$\Delta U_I = U_n - U_o = U(N_I - 1) - U(N_I) \quad (5.1.19)$$

Aquí es importante señalar que ya que $U(N_I)$ y $U(N_I-1)$ corresponde a la energía del sistema antes y después de remover una partícula respectivamente, por lo que la diferencia de esta energía corresponde a la energía que "sentiría" dicha partícula dentro del sistema con N_I partículas, lo que no es otra cosa, que la interacción de los sitios que conforman a la molécula con cada uno de los sitios restantes del sistema (interacciones externas o de no-enlace). Por tanto:

$$u_I^{cadena}(N_I) = U(N_I) - U(N_I - 1) \tag{5.1.20}$$

Incorporando la ecuación (5.1.20) en la ecuación (5.1.17) se obtiene:

$$A(N_I \rightarrow N_I - 1) = \min \left\{ 1, \frac{T(N_I - 1 \rightarrow N_I)}{T(N_I \rightarrow N_I - 1)} \times \frac{N_I}{V_I} \times \exp[\beta \cdot u_I^{cadena}] \times \exp[-\beta \cdot \mu_I] \right\} \tag{5.1.21}$$

Como se puede ver en la ecuación anterior hemos dejado señalado el cociente de las probabilidades de transición, ya que a través de ellas incluiremos el modo de muestreo de configuraciones. En este punto es donde la derivación de la función de aceptación difiere de los tratamientos normales para partículas no estructuradas, tratamientos en los cuales se considera que las probabilidades de transición son idénticas y por tanto su cociente es igual a uno.

En nuestro caso la forma en que propongo aniquilar una cadena es diferente al paso de crear dicha cadena, ya que, como se explicó en el capítulo 4, la probabilidad de crecimiento de esta cadena dependerá del factor de *Rosenbluth* de la misma.

Bueno ahora para definir el cociente de probabilidades de transición de la ecuación (5.1.21) se debe establecer el camino a través del cual se llevará a cabo

dicho movimiento, ésto no es otra cosa mas que establecer las reglas del juego y para ello se toma en cuenta lo siguiente:

En este caso se ha elegido que en la caja I se llevará a cabo una aniquilación por lo que ahora la probabilidad de borrar una partícula del sistema I es del 100%, por tanto:

$$T(N_I \rightarrow N_I - 1) = 1 \tag{5.1.22}$$

En cuanto a la probabilidad para el movimiento inverso, el cual sería restituir la molécula al sistema, este paso se lleva a cabo de una forma “dirigida” ya que mediante la técnica de la *configuración influenciada* (“*configurational-bias*”) las coordenadas del espacio de fase que se muestrearán preferentemente serán aquellas que nos den la más baja energía, lo cual se logra generando configuraciones con la probabilidad dada en la ecuación (4.2.9) por lo que

$$T(N_I - 1 \rightarrow N_I) = \frac{\exp[-\beta \cdot u_I^{cadena}]}{W_I} \tag{5.1.23}$$

Sustituyendo la ecuaciones (5.1.22) y (5.1.23) en la ecuación (5.1.21) se obtiene por resultado:

$$A(N_I \rightarrow N_I - 1) = \min \left\{ 1, \frac{\exp[-\beta \cdot u_I^{cadena}]}{W_I} \times \frac{N_I}{V_I} \times \exp[\beta \cdot u_I^{cadena}] \times \exp[-\beta \cdot \mu_I] \right\}$$

lo que se reduce a

$$A(N_I \rightarrow N_I - 1) = \min \left\{ 1, \frac{N_I}{V_I} \times \frac{1}{W_I} \times \exp[-\beta \cdot \mu_I] \right\} \quad (5.1.24)$$

procediendo de manera similar para la región II, se obtiene

$$A(N_{II} \rightarrow N_{II} + 1) = \min \left\{ 1, \frac{V_{II}}{N_{II} + 1} \times W_{II} \times \exp[\beta \cdot \mu_{II}] \right\} \quad (5.1.25)$$

Como se planteó anteriormente, ahora la función de aceptación para la transferencia de partículas entre las dos regiones estará dada por el producto de las probabilidades de aceptar la aniquilación de una de las partículas en una región con la consecuente creación de dicha partícula en la región interconectada a esta primera (recuérdese la figura 5.1.2). Por tanto al multiplicar los resultados de las ecuaciones (5.1.24); y (5.1.25) se obtiene

$$A_{transferencia}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{N_I}{V_I} \times \frac{1}{W_I} \times \exp[-\beta \cdot \mu_I] \times \frac{V_{II}}{N_{II} + 1} \times W_{II} \times \exp[\beta \cdot \mu_{II}] \right\}$$

dónde ya que la condición de equilibrio químico demanda que $\mu_I = \mu_{II}$, se tiene

$$A_{transferencia}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{N_I}{N_{II} + 1} \times \frac{V_{II}}{V_I} \times \frac{W_{II}}{W_I} \right\} \quad (5.1.26)$$

La ecuación (5.1.26) constituye el criterio de aceptación a usarse cuando se desea realizar la transferencia de una molécula de alcano de la región I a la región II (proceso que se describe mediante la figura 5.1.3.). La ecuación (5.1.26) puede ser extendida fácilmente al caso en que se maneje una mezcla, con la única diferencia que ahora N_I y N_{II} serán sustituidos por el número de partículas de la especie j en su región respectiva, esto es N_{Ij} y N_{IIj} .

Las reglas de aceptación descritas hasta este punto son para una simulación en la que se ha fijado de antemano el volumen, la temperatura y el número de partículas en el sistema. Sucediendo que para el caso de sistemas compuestos por un solo componente la *regla de las fases* permite se defina, para el caso en que coexistan dos fases, de manera independiente únicamente una de las variables intensivas, siendo en el caso del Gibbs NVT la temperatura. Más sin embargo cuando se manejan mezclas multicomponentes la presión puede ser especificada de antemano, con la consecuente consideración de que el sistema global constituye un ensamble *isobárico-isotérmico* (NPT). Donde ahora la probabilidad de población para dicho ensamble será proporcional a:

$$(N_I, V_I : N, P, T) \propto \frac{N!}{N_I! N_{II}!} \cdot \exp(N_I \ln V_I + N_{II} \ln V_{II} - \beta \cdot [\Delta U + P \cdot (V_I + V_{II})]) \quad (5.1.27)$$

teniendo ahora que considerarse que el cambio de volumen de cada región será ahora hecho de manera independiente. Estando ahora el criterio de aceptación para un cambio de volumen definido por la ecuación (5.1.28). [Green y Jackson, 1994]

$$volumen = \min \left[1, \exp \left(\begin{aligned} & -\beta \cdot \Delta U_I - \beta \cdot \Delta U_{II} + N_I \ln \frac{V_I + \Delta V_I}{V_I} \\ & + N_{II} \ln \frac{V_{II} + \Delta V_{II}}{V_{II}} - \beta \cdot P \cdot (\Delta V_I + \Delta V_{II}) \end{aligned} \right) \right] \quad (5.1.28)$$

Lo descrito en la presente sección constituye la base para el desarrollo del código *Monte Carlo* para la simulación de moléculas estructuradas, en nuestro caso n-alcenos, ciclohexano y benceno, mediante el método del *ensamble de Gibbs*.

Simulación y resultados

En el presente capítulo se describirán los detalles de las simulaciones realizadas para sistemas de n-alcános puros así como mezclas binarias de los mismos, presentándose de manera gráfica los resultados obtenidos en el cálculo del equilibrio de fase de cada sistema. Se presentan datos experimentales para componente puro y algunos sistemas binarios, Los datos experimentales fueron tomados de la colección DECHEMA [Gmehling, et al., 1977-1990]. También se presentan los resultados obtenidos a partir de la ecuación cúbica de Peng-Robinson para las mezclas binarias, sin la utilización de los parámetros de interacción binaria. Además de mezclas binarias de n-alcános se presentan los resultados obtenidos para los sistemas metano-ciclohexano y metano-benceno, en donde se aplicó el método de *configuración influenciada* propuesto por Errington y Panagiotopoulos [Errington y Panagiotopoulos, 1999]

Las densidades de equilibrio para sistemas puros se obtuvieron a partir del ensamble de *Gibbs NVT*, mientras que los datos de presión composición así como densidad fueron calculados en un ensamble de *Gibbs NPT*, para los sistemas binarios. En ambos casos se empleó la técnica de *configuración influenciada*

("configurational-bias") para incrementar la aceptación en el muestreo de conformaciones de las moléculas que poseen más de un sitio de interacción.

Las interacciones tanto intra como intermoleculares fueron tomadas en cuenta mediante los campos de fuerza de *TraPPE*, *NERD* y *Jorgensen-EP*, cuyos parámetros se encuentran descritos en el capítulo 2 del presente trabajo.

6.1 Detalles de la simulación

Las simulaciones se realizaron en cajas de simulación de geometría cúbica, cada caja representando una de las fases de coexistencia del sistema (L-L ó L-V). Sobre dichas cajas se aplicaron las condiciones de frontera periódica usuales para una geometría cúbica [Theodorou y Suter, 1985], el tamaño de las cajas de simulación se eligió de manera que se mantuviera en una longitud de lado de caja siempre superior a dos veces el radio de corte, r_c , aplicado para las interacciones de no enlace del modelo. El radio de corte se fijó en 13.8 Å, valor utilizado en el trabajo de Nath [Nath, et al., 1998a] y que corresponde aproximadamente a 3.5 veces el diámetro del pseudoátomo de menor tamaño considerado en el modelo de campo de fuerza.

Ya que se utilizó un potencial truncado se aplicó la corrección de cola para el cálculo de la energía potencial, corrección que está dada por la ecuación (6.1.1) [Frenkel y Smit, 1996; Rowley, 1994]

$$U_{cola} = 2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot N \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot \int_{r_c}^{\infty} u_{ij} \cdot r^2 \cdot dr \quad (6.1.1)$$

El número de sitios en la fase densa fue siempre superior a 1000 teniéndose en promedio en todos los sistemas aproximadamente 1500 sitios de interacción.

Se emplearon los siguientes tipos de *movimientos Monte Carlo* para la generación de la *cadena de Markov* a fin de alcanzar la distribución de equilibrio:

1. Cambios de posición de los sitios dentro de cada una de las cajas de simulación. Estos consistieron en traslaciones del centro de masa de las moléculas y *re-crecimiento* de las cadenas con el fin de cambiar la estructura interna de las mismas.
2. Cambios de volumen.
3. Intercambio de partículas entre ambas cajas de simulación.

Durante el curso de la simulación el tipo de movimiento a ser intentado es elegido con una tasa de aceptación fija, con el fin de buscar que el muestreo del espacio de fase sea eficiente. Para ello los tamaños de paso (esto es, Δx_{max} para cambio de posición y ΔV_{max} para cambio de volumen) fueron fijados para dar un porcentaje de aceptación de la siguiente forma: 30%, para desplazamientos del centro de masa; 30% para intentos de cambio de volumen. Además el número de intentos de intercambio de partículas se fijó en un 10% del número total de moléculas en el sistema. Cada ciclo o paso *Monte Carlo* constó de N intentos de cambio de posición y N intentos de re-crecimiento de una molécula, donde N representa el número de partículas que conforman al sistema. Por cada ciclo *Monte Carlo* se intentó un cambio de volumen para el ensamble de *Gibbs-NVT* y dos para el caso del ensamble de *Gibbs-NPT*. Tanto para los movimientos de cambios conformacionales y de intercambio entre cajas, mediante la técnica de *configuración influenciada*, **CCB** (de sus siglas en inglés para "*continuum configurational-bias*"), el valor de k (número de orientaciones prueba para generar el factor de peso de *Rosenbluth*) varió en el intervalo de 6-8.

Por último se señala que la longitud de una simulación, medida en número de pasos o ciclos *Monte Carlo* varió dependiendo de cuanto tardara el sistema en alcanzar el equilibrio, presentando valores de entre 10,000 a 50,000 pasos *Monte Carlo*.

Para el caso de interacciones de sitios de diferente especie se utilizaron las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot. [de Pablo, et al., 1992]

6.2 Resultados para componente puro.

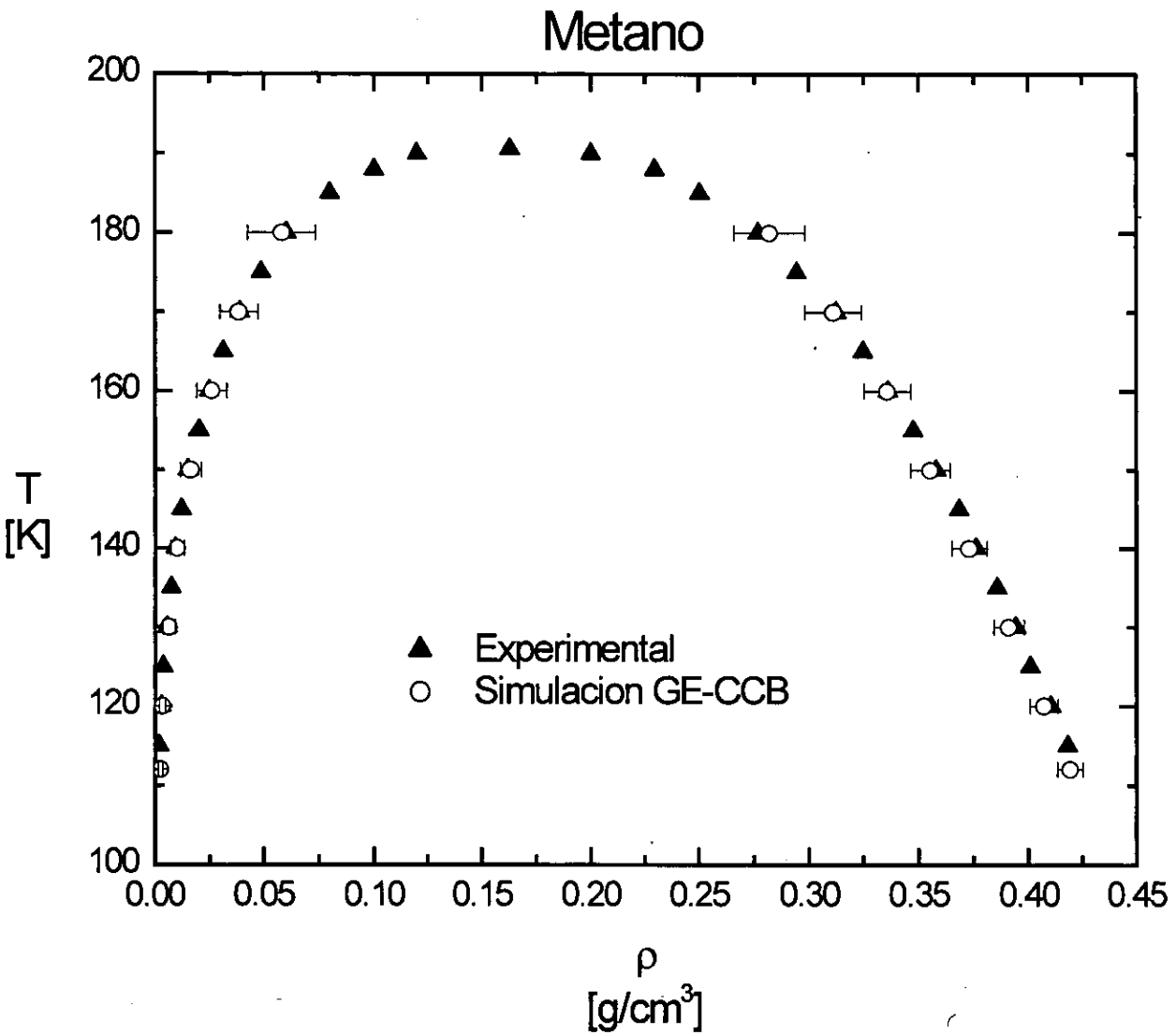


Figura 6.2.1 Curva de coexistencia de Metano, donde los datos de simulación se obtuvieron mediante el potencial de Jorgensen.

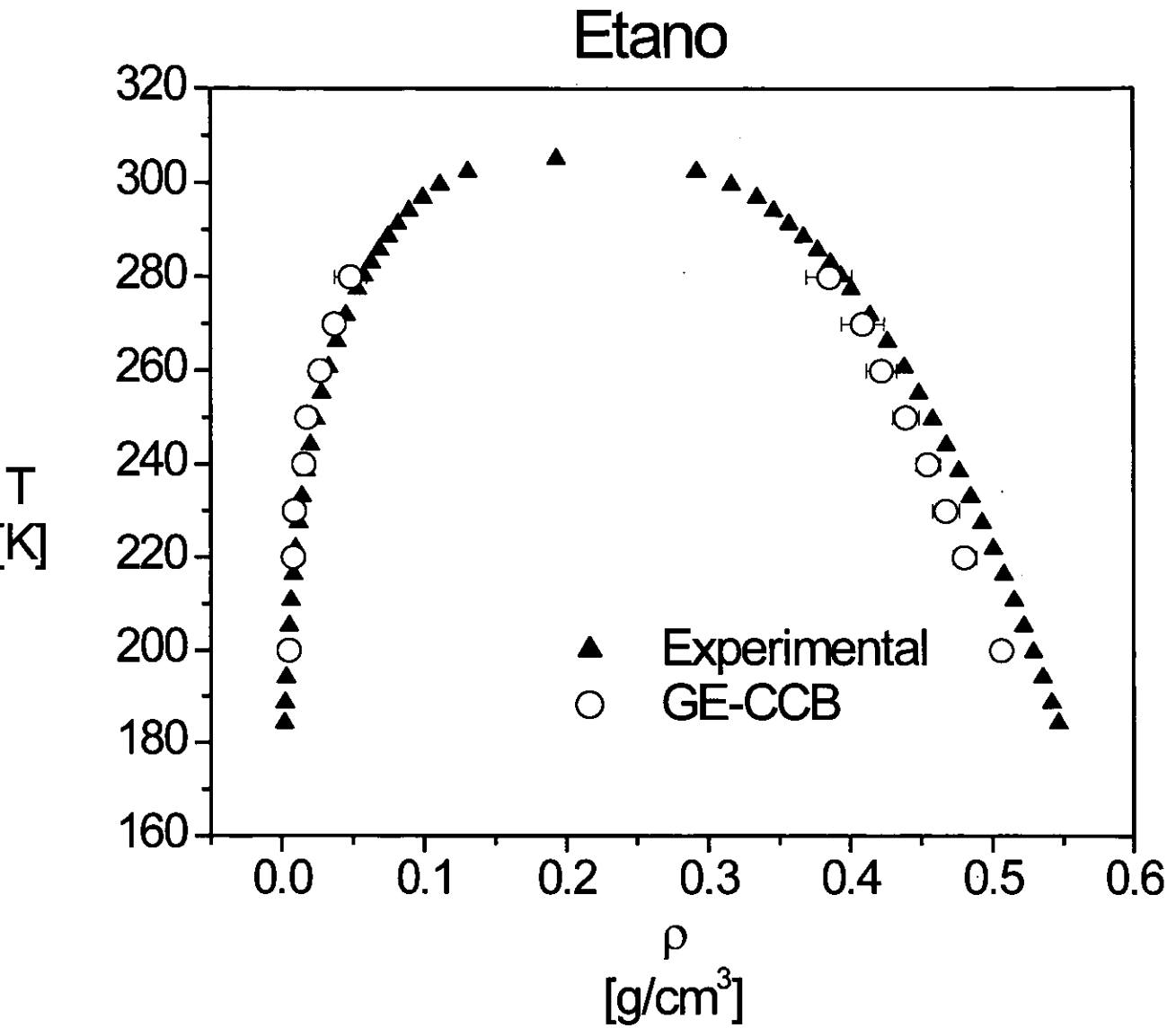


Figura 6.2.2 Curva de coexistencia para Etano, obtenida mediante el potencial NERD.

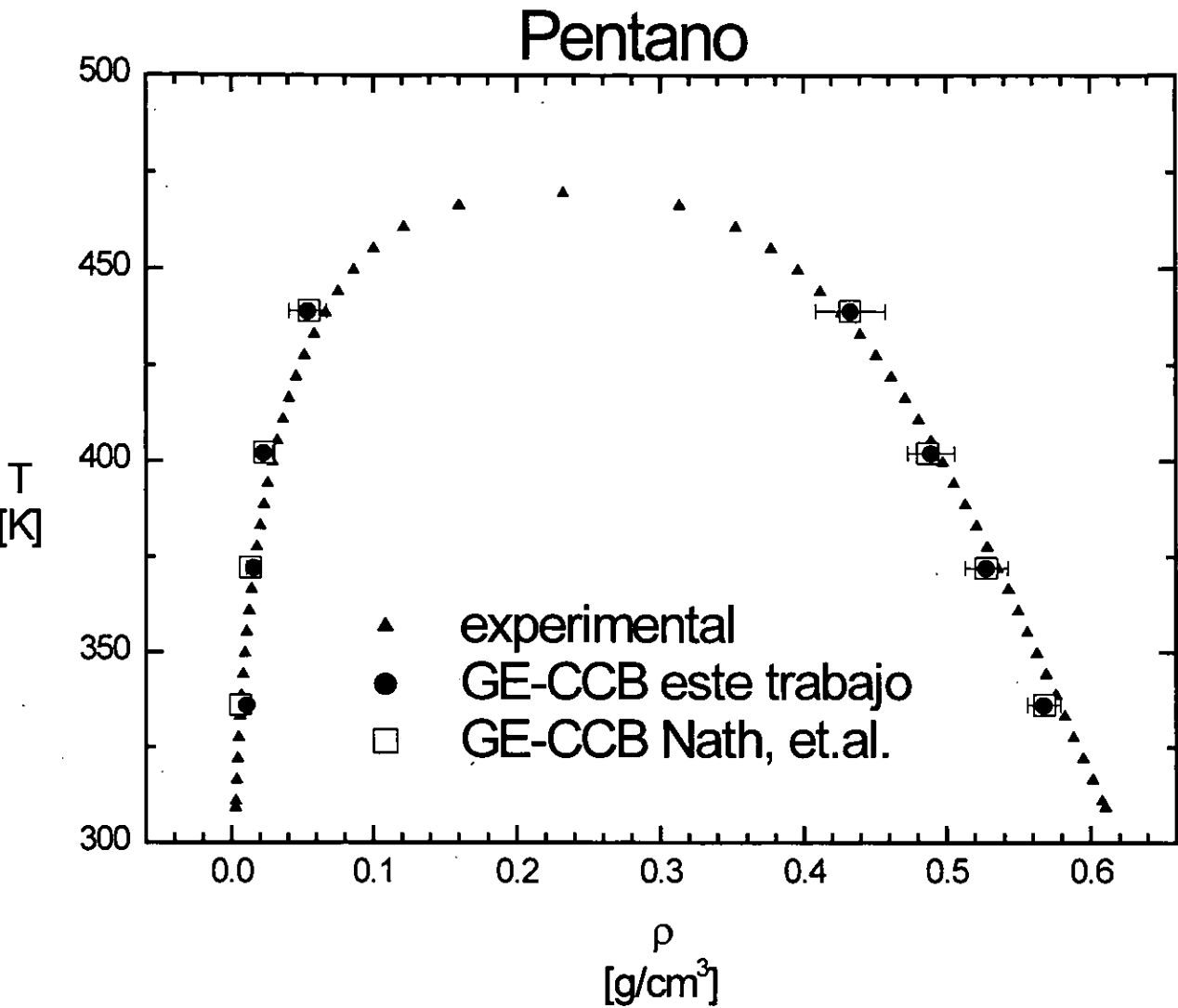


Figura 6.2.3 Comparación de datos de simulación del presente trabajo con datos de Nath, et al., 1998, utilizando el potencial NERD.

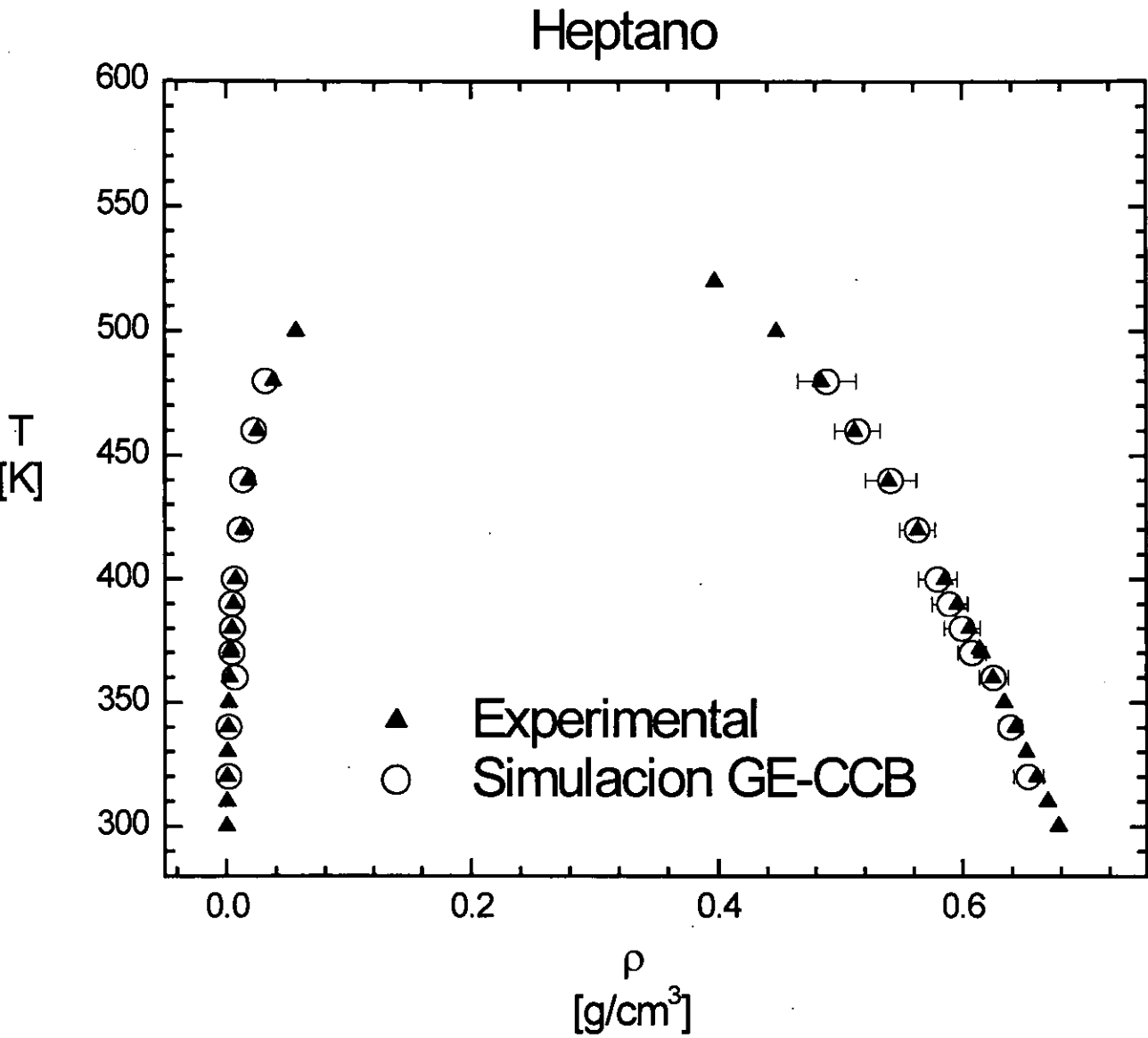


Figura 6.2.4 Curva de coexistencia para Heptano. Simulación utilizando potencial NERD.

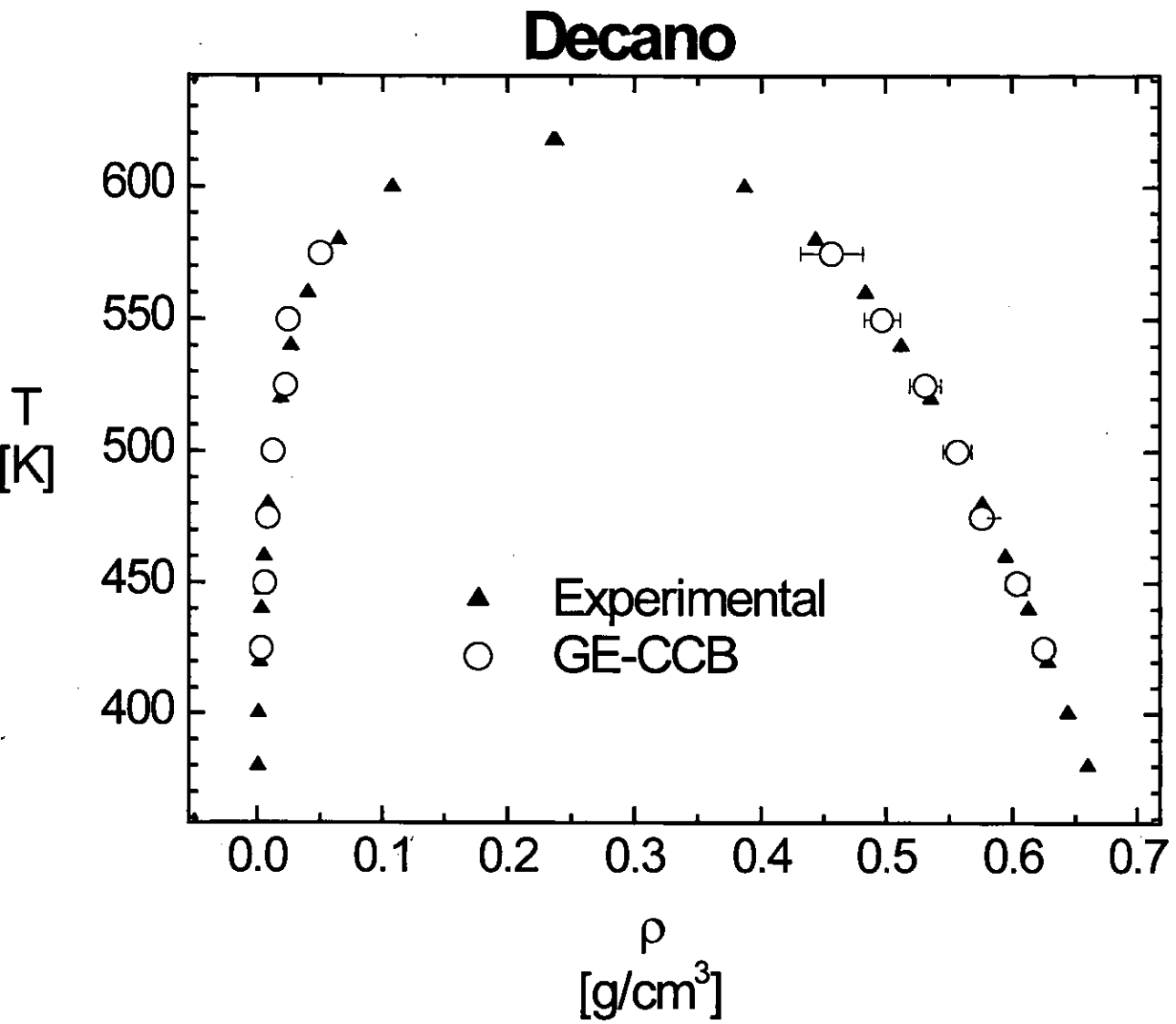


Figura 6.2.5 Curva de coexistencia para Decano, potencial de interacción NERD.

6.3 Resultados Sistemas Binarios

Etano-n-Heptano
@ T = 366 K

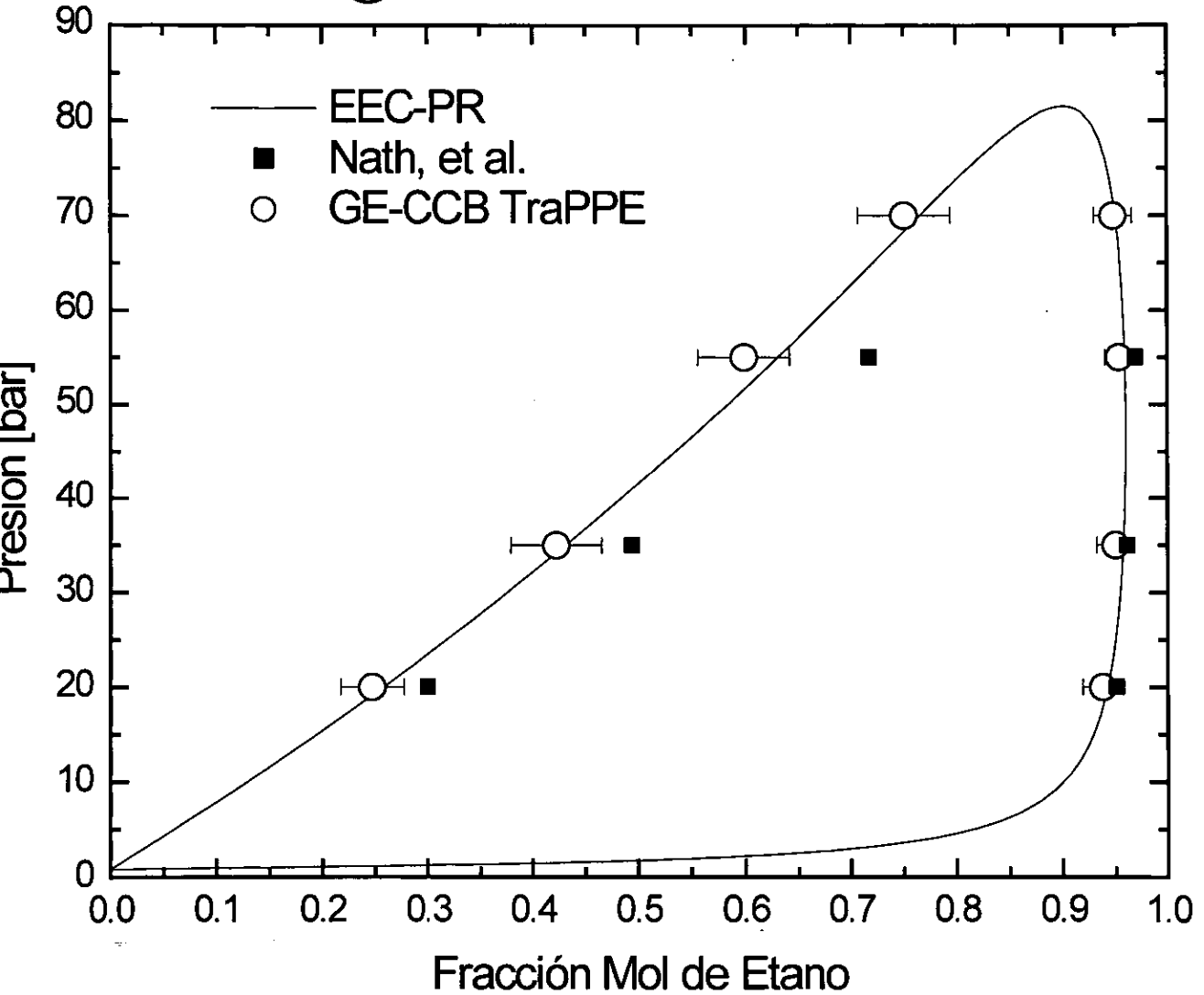


Figura 6.3.1 Diagrama P-x para el sistema etano-n-heptano, comparación campos de fuerza NERD y TraPPE

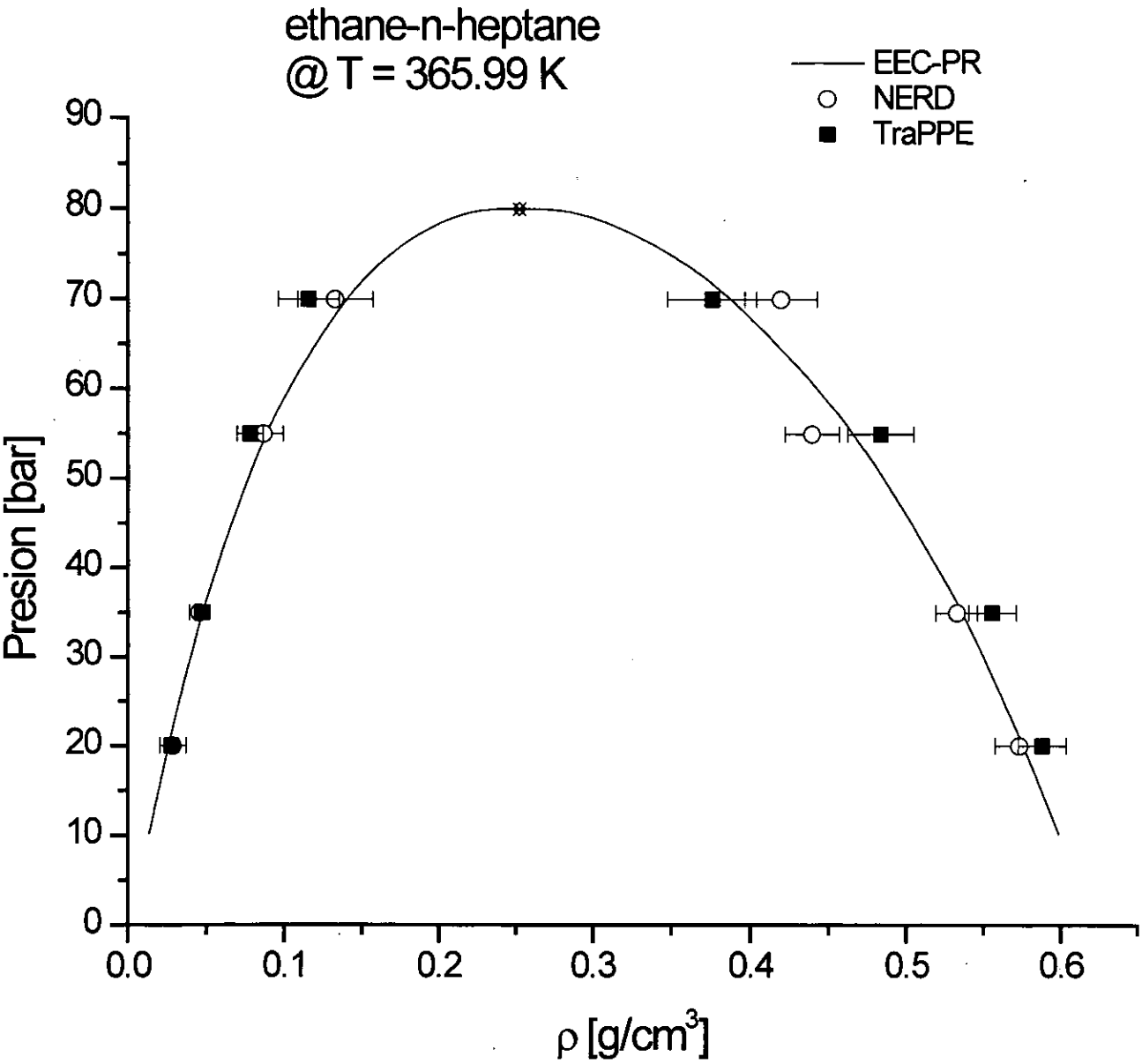


Figura 6.3.2 Diagrama P- ρ , comparación de resultados con los campos de fuerza de NERD y TraPPE.

Etano-n-Decano
@ T = 411 K

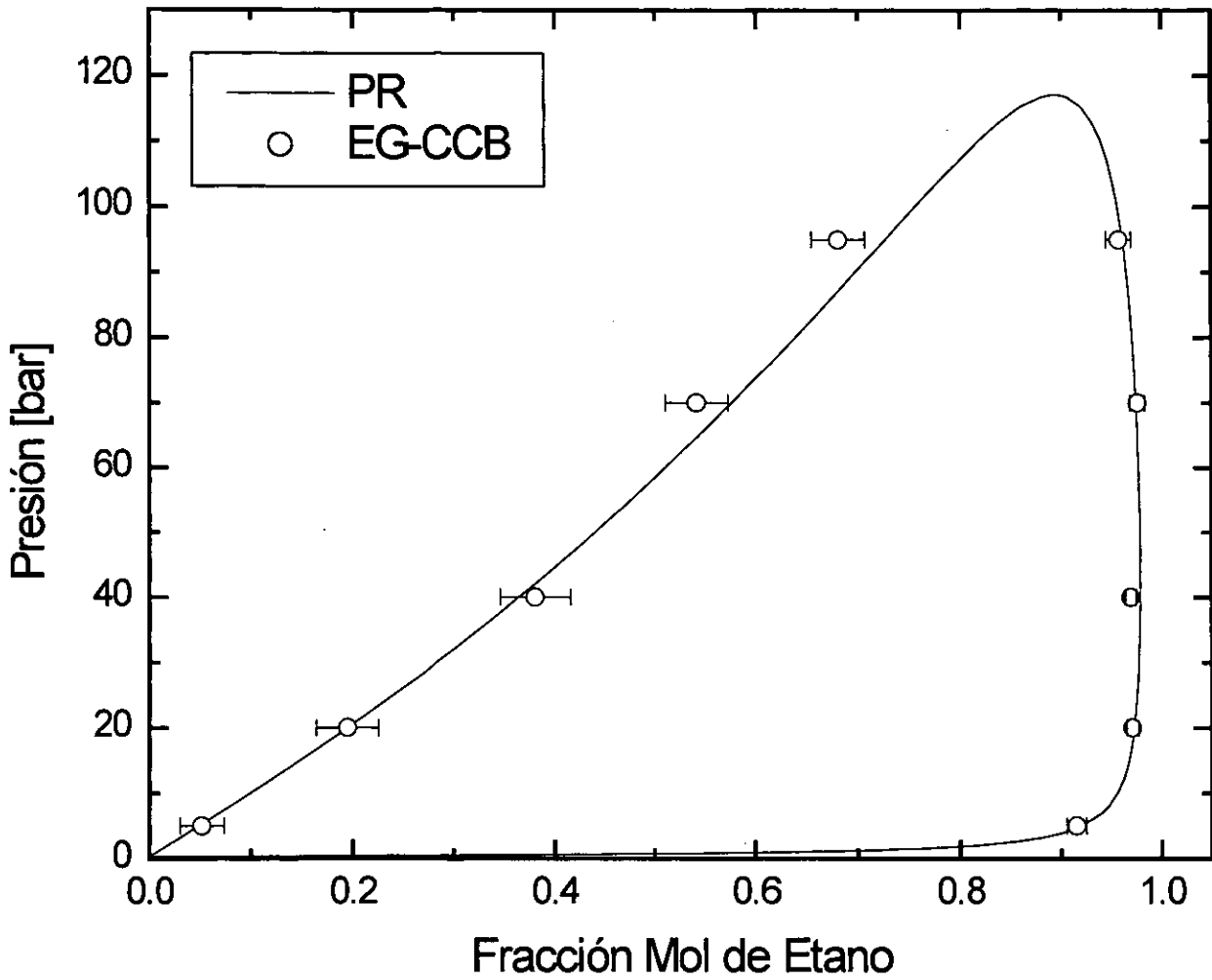


Figura 6.3.3 Diagrama P-x para el sistema etano-n-decano, potencial TraPPE

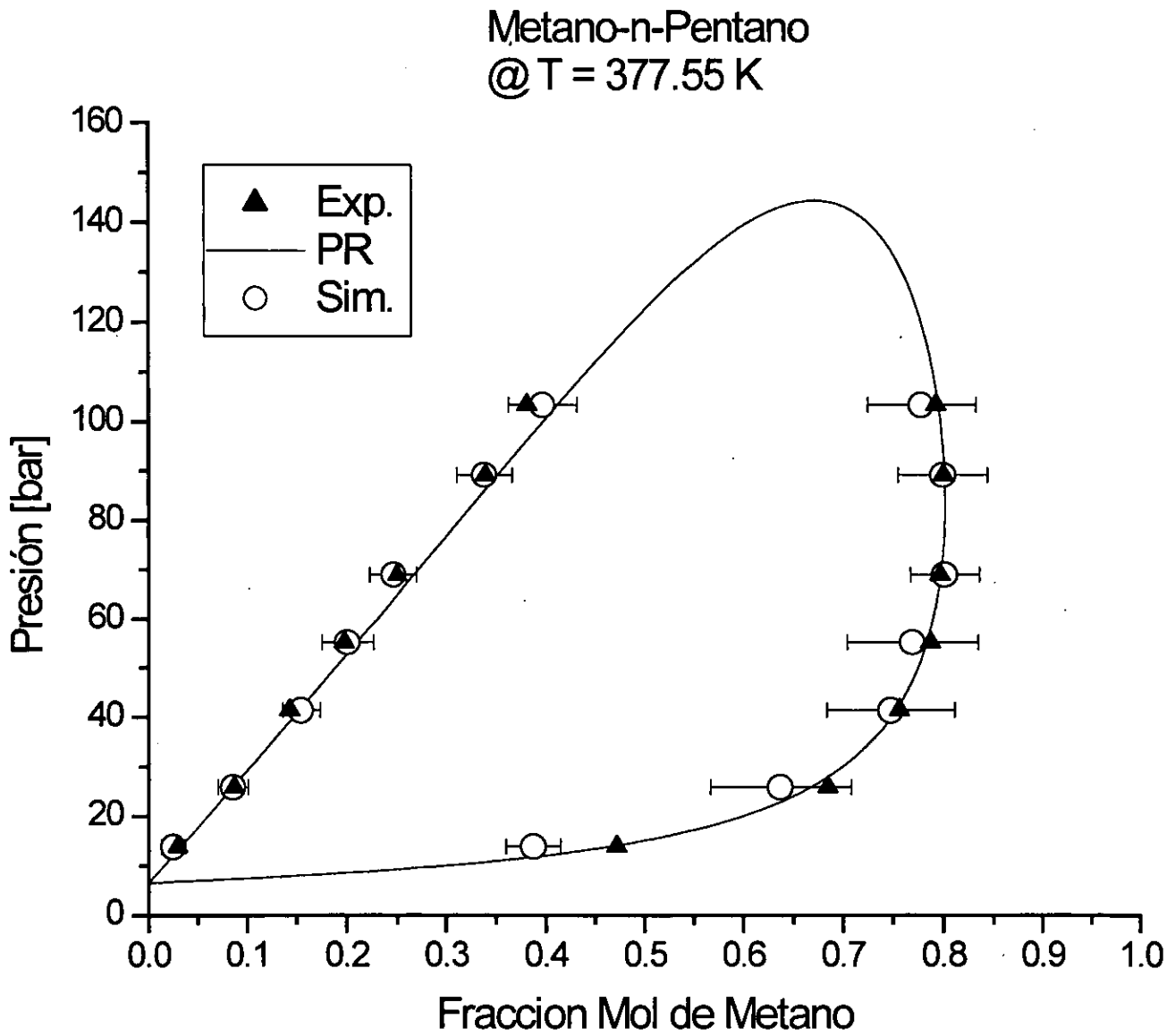


Figura 6.3.4 Diagrama P-ρ , para el sistema Metano-n.Pentano, utilizando el potencial de TraPPE

Metano-Ciclohexano
 @ T = 410.95 K

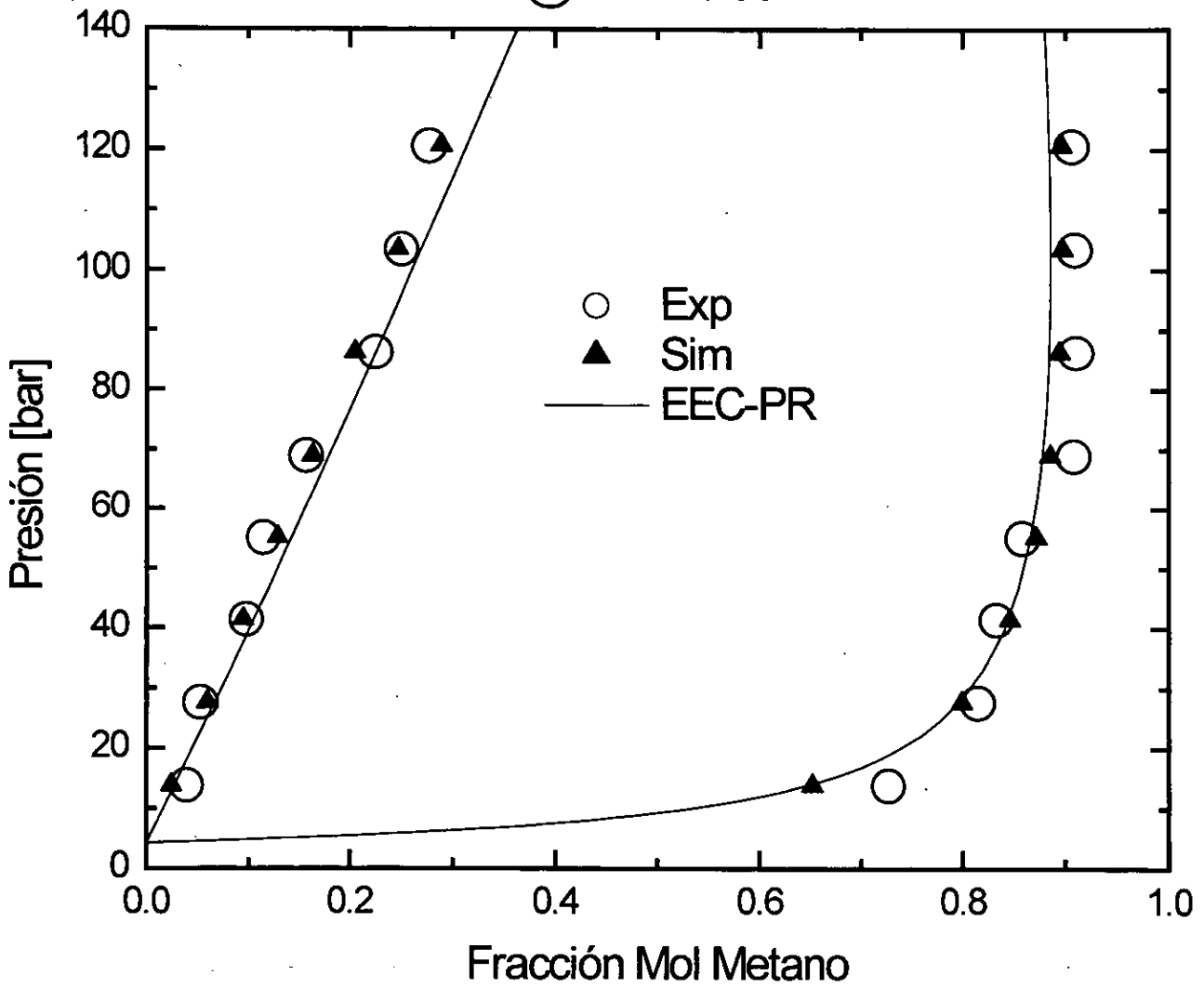


Figura 6.3.5 Sistema metano-ciclohexano, potencial de Jorgensen-EP

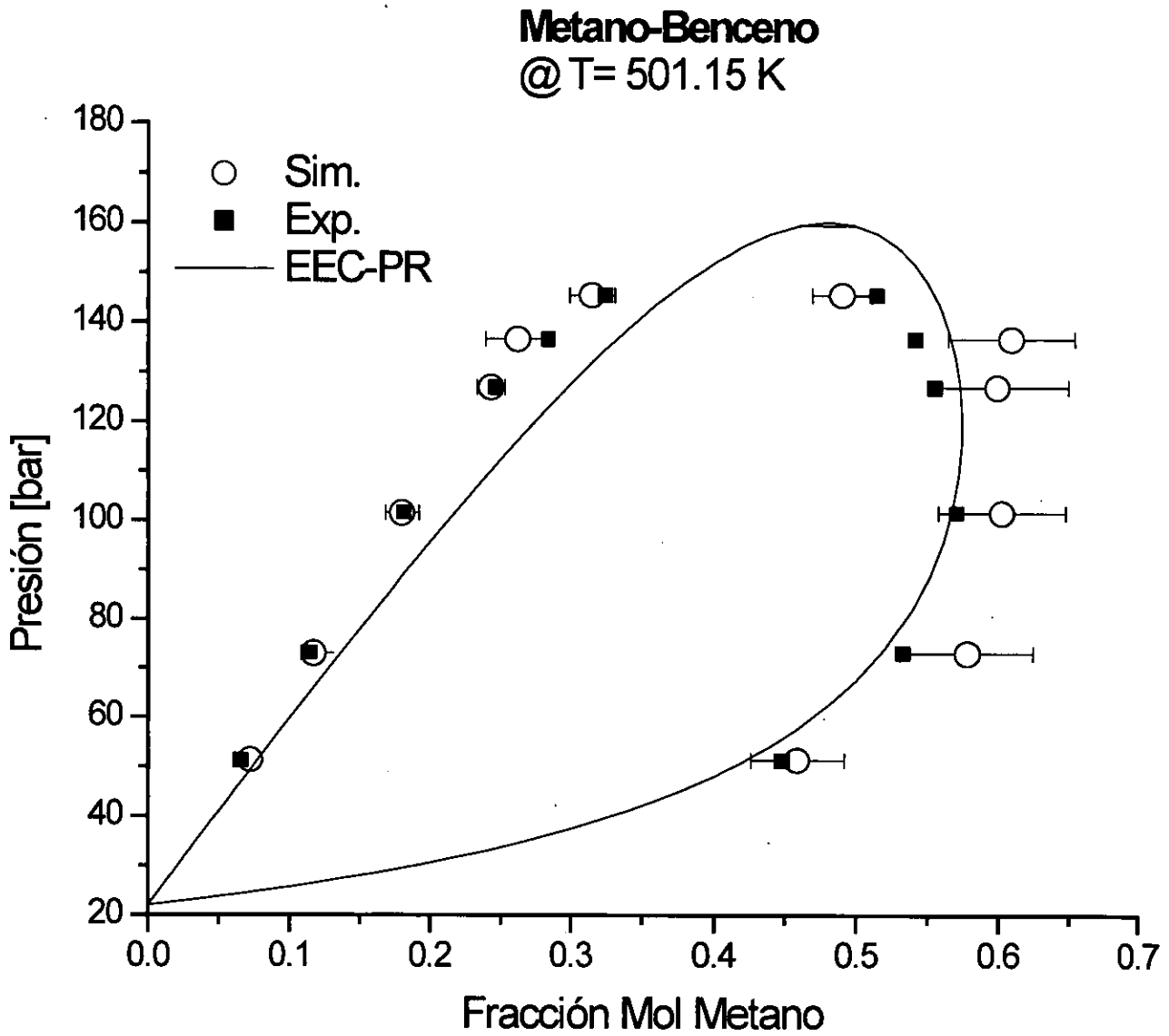


Figura 6.3.6 Sistema Metano-Benceno, potencial Jorgensen-EP

6.4 Analisis de Resultados.

Como puede observarse en las figuras 6.2.1 a 6.2.5 los resultados para n-alcános obtenidos con simulación utilizando el potencial **NERD** demostraron ser bastante precisos en la reproducción del equilibrio, siendo en el caso de etano en la parte de líquido donde se observó la desviación mayor subestimando los valores de densidad de líquido saturado con respecto a los datos experimentales, mejorando su comportamiento conforme aumenta el número de carbonos en la serie.

Con respecto a los sistemas binarios de n-alcános se observa en la figura 6.3.1 como la reproducción del comportamiento con respecto a la estimación de la ecuación de estado de Peng-Robinson, resulta ser mejor cuantitativamente hablando para los datos obtenidos mediante el potencial **TraPPE** con respecto a los de **NERD**, razón por la cual se eligió para simular los sistemas de metano-n-pentano y etano-n-decano, donde para estos sistemas el comportamiento cuantitativo presentado resulta ser otra vez el correcto, lo cual resulta ser mas obvio en la figura 6.3.4 donde los datos de simulación coinciden cercanamente con los datos experimentales ahí presentados, sobretodo a alta presión donde datos de literatura indican que el potencial de **NERD** presenta problemas. [Errington y Panagiotopoulos, 1999a]

Revisando ahora los resultados obtenidos para el sistema metano-ciclohexano y metano-benceno, para el primero los resultados mostrados en la figura 6.3.5, resultan ser excelentes tanto cualitativa como cuantitativamente, mientras que para el segundo la reproducción del comportamiento de fases es solo cualitativa siendo más pobre para el lado del vapor, como se muestra en la figura 6.3.6.

Conclusiones.

En el presente trabajo se han mostrado las bases para la aplicación de una de las técnicas de simulación molecular más utilizadas para la investigación del comportamiento de fases. Este método, conocido como el método del *ensamble de Gibbs*, en combinación con la técnica de *configuración influenciada* ("*configurational-bias*") ha demostrado ser capaz de reproducir el comportamiento de fluidos estructurados que se acercan más a los compuestos con los que lidia cotidianamente el Ingeniero Químico.

Con esto se ve que los esfuerzos encaminados a comprender el comportamiento macroscópico de fluidos tanto puros como mezclas multicomponentes a partir de las fuerzas microscópicas con que interactúan han rendido fruto y que en el futuro nos encontraremos tratando más a menudo con ecuaciones y teorías que surjan a partir de la termodinámica estadística.

Aquí se han reproducido los datos de equilibrio de un moderado intervalo de n-alcanos y de un tipo de alcanos cíclicos y aromáticos, mostrándose que las técnicas de simulación molecular pueden ser utilizadas en el campo de la ingeniería. Sin embargo los resultados de la utilización de estas técnicas están

actualmente sujetos al desarrollo de modelos mas detallados, los cuales tomen en cuenta las interacciones tanto intra como intermoleculares que más afecten en las propiedades que observamos a escala macroscópica.

Al haber desarrollado un código para la simulación de propiedades de n-alcenos, así como alcenos cíclicos (ciclohexano) y aromáticos (benceno) se ha cumplido el objetivo planteado al principio de esta tesis, en el cual se proponía contar con una herramienta que pudiera ser el comienzo para desarrollos posteriores en el campo de la simulación molecular, para la aplicación de estas técnicas a compuestos reales.

Se observó que los resultados obtenidos para datos de equilibrio de n-alcenos, así como algunas mezclas de ellos bien podrían ser usados como datos experimentales en situaciones en las que se careciera de los mismos o su obtención fuera difícil.

Un atractivo más que presentan las técnicas de simulación molecular se encuentra en el hecho de que al investigar cuáles son los parámetros o las interacciones que más afectan a una propiedad macroscópica en específico, los modelos de potencial pueden ser modificados de manera en que se "apaguen" o "prendan" dichas interacciones y se observe como afecta esto a los resultados finales, lo cual puede dar una buena orientación en el desarrollo de ecuaciones teóricas que pretendan predecir el comportamiento de ciertos compuestos, como es el caso de teorías del tipo SAFT.

Por último valdría la pena mencionar que lo siguiente en esta línea de trabajo sería representar el comportamiento de una mezcla modelo multicomponente para representar al crudo, donde la parte parafínica podría bien ser representada por un n-alceno, la nafténica por un compuesto cíclico, como ciclohexano o ciclopentano, la aromática por benceno o tolueno y la parte ligera por metano y CO₂.

Referencias Bibliográficas

- Allen, M. P. y Tildesley, D. J.; Computer Simulation Of Liquids; Oxford University Press, Inc.; New York (1994)
- Cebola, M.J., Saville, G. Y Wakeman, W. A.; Vapor-liquid equilibrium in the ternary system methane-n-hexane-n-tetradecane; Fluid Phase Equilibria; 150-151, 703-711 (1998)
- De Pablo, J. J. y Prausnitz, J. M.; Phase Equilibria For Fluid Mixtures From Monte Carlo Simulation; Fluid Phase Equilibria; 53, 177-189 (1989)
- De Pablo, J. J. y Prausnitz, J. M.; Vapor-Liquid Equilibria For Polyatomic Fluids From Site-Site Computer Simulations; Pure Hydrocarbons And Binary Mixtures Containing Methane; Fluid Phase Equilibria; 73, 187-210 (1992)
- De Pablo, J. J., Laso, M. y Suter, U. W.; Estimation Of The Chemical Potential Of Chain Molecules By Simulation; J. Chem. Phys.; 96 (8), 6157-6162 (1992a)
- De Pablo, J. J., Laso, M. y Suter, U. W.; Simulation Of Polyethylene Above And Below The Melting Point; J. Chem. Phys.; 96 (3), 2395-2403 (1992b)
- Errington, J.R.; Kiyohara, K.; Gubbins, K.E.; Panagiotopoulos, A.Z.; Monte Carlo simulation of high-pressure phase equilibria in aqueous systems; Fluid Phase Equilibria; 150-151, 33-40 (1998)
- Errington, J. R. y Panagiotopoulos, A. Z.; A New Intermolecular Potential Model for the n-Alkane Homologous Series; J. Chem. Phys.; 103 (30), 6314-6322 (1999a)
- Errington, J. R. y Panagiotopoulos, A. Z.; New Intermolecular Potential Models For Benzene And Cyclohexane; J. Chem. Phys.; 111 (21), 9731-9738 (1999b)

-
- Ferrenberg, A. M. y Swendsen, R. H.; New Monte Carlo Technique For Studying Phase Transitions; *Phys. Rev. Lett.*; 61 (23), 2635-2638 (1988)
 - Ferrenberg, A. M. y Swendsen, R. H.; Optimized Monte Carlo Data Analysis; *Computers in Physics*; Sep/Oct, 101-104 (1989)
 - Ferrenberg, A. M. y Swendsen, R. H.; Optimized Monte Carlo Data Analysis; *Phys. Rev. Lett.*; 63 (12), 1195-1198 (1989)
 - Frenkel, D. y Smit, B.; *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms To Applications*; Academic Press; San Diego (1996)
 - Frenkel, D., Mooij, G. C. y Smit, B.; Novel Scheme To Study Structural And Thermal Properties Of Continuously Deformable Molecules; *J. Phys: Condens. Matter*; 3 (18), 3053-3076 (1992)
 - Jorgensen, W. L., Madura, J. D. y Swenson, C. J.; Optimized Intermolecular Potential Functions For Liquid Hydrocarbons; *J. Am. Chem. Soc.*; 106 (22), 6638-6646 (1984)
 - Lira-Galeana, C.; Comunicación Personal; 2000
 - Martin, M.G. y Siepmann, J. I.; Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes; *J. Phys. Chem. B*; 102 (14), 2569-2577 (1998)
 - Martin, M.G., Chen, B. y Siepmann, J. I.; Molecular Structure and Phase Diagram of the Binary Mixture of n-Heptane and Supercritical Ethane: A Gibbs Ensemble Monte Carlo Study; *J. Phys. Chem. B*; 104 (10), 2415-2423 (2000)
 - Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N. y Teller, A. H.; Equation Of State Calculations By Fast Computing Machines; *J. Chem. Phys.*; 21 (6), 1087-1092 (1953)
 - Nath, S. K., Escobedo, F. A. y De Pablo; J. J.; On The Simulation Of Vapour-Liquid Equilibria For Alkanes; *J. Chem. Phys.*; 108 (23), 9905-9911 (1998a)
 - Nath, S. K., Escobedo, F. A. y De Pablo; J. J.; Simulation of Vapour-Liquid Equilibria for Alkane Mixtures; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 37 (8), 3195-3202 (1998b)
 - Panagiotopoulos, A. Z., Quirke, N., Stapleton, M., y Tildesley, D. J.; Phase Equilibria in the Gibbs Ensemble; Alternative Derivation, Generalization and

- Application to Mixture and Membrane Equilibria; *Molecuación Phys.*; 63 (4), pp. 527-545 (1988)
- Panagiotopoulos, A. Z.; Direct Determination of Phase Coexistence Properties of Fluids by Monte Carlo Simulation in a New Ensemble; *Molecuación Phys.*; 61 (4), pp. 813-826 (1987)
 - Panagiotopoulos, A. Z.; Monte Carlo Methods For Phase Equilibria Of Fluids; *J. Phys.: Condens. Matter*; 12, R25-R52 (2000a)
 - Prausnitz, J. M., Liechtenthaler, R. N., Gomez de Acevedo, E.; *Molecular Thermodynamics of fluid Phase Equilibria*; Prentice Hall; third Edition; New Jersey (1999)
 - Rowley, R. L.; *Statistical Mechanics For Thermophysical Property Calculation*; PTR Prentice Hall, Inc.; New Jersey (1994)
 - Rull, L. F., Jackson, G. y Smit, B.; The Condition Of Microscopic Reversibility In Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations Of Phase Equilibria; *Molecuación Phys.*; 85 (3), 435-447 (1995)
 - Siepmann, J. I. y Frenkel, D.; Configurational Bias Monte Carlo; A New Sampling Scheme For Flexible Chains; *Molecuación Phys.*; 75 (1), 59-70 (1992)
 - Siepmann, J. I., Karaborni, S. y Smit, B.; Simulating the Critical Properties of Complex Fluids; *Nature*, 365, 330-332 (1993)
 - Smit, B., De Smedt, Ph. y Frenkel, D.; Computer Simulations In The Gibbs Ensemble; *Molecuación Phys.*; 68 (4), 931-950 (1989)
 - Smit, B., Karaborni, S. y Siepmann, J. I.; Computer Simulations Of Vapor-Liquid Phase Equilibria Of n-Alkanes; *J. Chem. Phys.*; 102 (5), 2126-2140 (1995)
 - Smit, B.; Grand Canonical Monte Carlo Simulations Of Chain Molecules: Adsorption Isotherms Of Alkanes In Zeolites; *Molecuación Phys.*; 85 (1), 153-172 (1995)
 - Theodorou, D. N, y Suter, U. W.; Geometrical Considerations In Model Systems With Periodic Boundaries; *J. Chem. Phys.*; 82 (2), 955-966 (1985)
 - Tsangaris, D. M. y De Pablo, J. J.; Bond-Bias Simulation Of Phase Equilibria For Strongly Associating Fluids; *J. Chem. Phys.*; 101 (2), 1477-1489 (1994)

-
- Vlugt, T. J. H., Martin, M. G., Smit, B., Siepmann, J. I. y Krishna, R.; Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm; *Moleculación Phys.*; 94 (4), 727-733 (1998)
 - Wierzchowski, S. y Kofke, D. A.; A General-purpose Biasing Scheme for Monte Carlo Simulation of Associating Fluids; *J. of Chem. Phys.*; 114 (20), 8752-8760 (2001)
 - McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row, (1976)
 - Hill, T.L., *An introduction to statistical thermodynamics*, Dover Publications, Inc., (1986)
 - Brender, C. y Lax, M.; A Monte Carlo off-lattice method: The slithering snake in a continuum; *The J. of Chem. Phys.*, 79 (5), 2423-2425 (1983)
 - Gmehling, J. y Onken, U.; *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*; Chemistry Data Series; DECHEMA; Frankfurt/Main (1977-1999)