



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

Ciencia e Ingeniería
de Materiales

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIOS COMPUTACIONALES DE
FACTORES INVOLUCRADOS EN LA
FORMACIÓN DE AGREGADOS EN SISTEMAS
ELECTROSTÁTICOS DILUIDOS”**

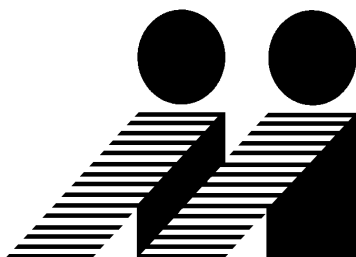
T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. EDGAR NÚÑEZ ROJAS

TUTOR: Dr. Héctor Domínguez



MÉXICO, D.F.

2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Este trabajo está dedicado a mi madre,
a mis hermanos, a mi
y a quien está aquí...

Agradecimientos
Al Dr. Héctor Domínguez,
al Instituto de Investigaciones en Materiales, a sus edificios
y a todos los que dejan sentir su presencia y es buena cosa.

Índice general

1. Resumen.	3
2. Objetivos.	6
3. Introducción.	7
3.1. Aspectos generales.	7
3.1.1. Interacciones electrostáticas.	7
3.1.2. Enfoque del Medio Continuo.	10
3.1.3. Coloides	11
3.1.4. Agregación.	13
3.1.5. Potencial de Interacción.	14
3.1.6. Función de distribución radial.	19
3.2. Técnicas de simulación.	20
3.2.1. Dinámica Molecular.	24
4. Modelo.	28
4.1. Interacciones de Corto Alcance.	28
4.2. Interacción Electrostática.	31
5. Temperatura.	37
5.1. Metodología.	37
5.2. Resultados.	39
5.3. Configuración inicial.	54
5.4. Energía Térmica ($k_B T$).	55

6. Densidad.	62
6.1. Metodología.	62
6.2. Resultados.	64
7. Conclusiones y trabajo a futuro.	94
7.1. Conclusiones.	94
7.2. Trabajo a futuro	97

Capítulo 1

Resumen.

Se realizaron una serie de simulaciones en sistemas diluidos de partículas cargadas electrostáticamente mediante el método de Dinámica Molecular utilizando interacciones electrostáticas tipo Coulomb e interacciones repulsivas con un modelo modificado del RPM (Restricted Primitive Model [1, 2]) para determinar la influencia de algunos factores involucrados en la formación de cúmulos y cadenas en sistemas electrolíticos diluidos.

El modelo modificado consiste en reemplazar la interacción de esferas '*duras*' por una de esferas '*suaves*' y de este modo utilizar el modelo conocido como SPM (Soft Primitive Model) [3].

Este procedimiento consistió en colocar de forma aleatoria dentro de una celda de simulación un conjunto de partículas cargadas electrostáticamente que interactuaron mediante el potencial mencionado.

Se estudiaron estos sistemas en términos de la distribución radial de las partículas y de la formación de cúmulos ó estructuras agregadas de partículas.

Los resultados de estos estudios mostraron que existe una región de densidad del sistema en la cual la formación de agregados de partículas presenta un comportamiento metaestable dentro del intervalo de densidad escogido. Esto es, con pequeñas variaciones de densidad el sistema presentó formación de estructuras agregadas y también presentó un comportamiento homogéneo sin la formación de ninguna estructura al volver a variar la densidad.

Este comportamiento sólo fue detectado en un cierto intervalo de densidad dentro del rango escogido en el trabajo de investigación.

Las densidades de sistema (N/V) utilizadas en este trabajo indican un nivel de dilución alto, de tal forma que aún el sistema más denso fue dos veces más diluido que el utilizado en trabajos simulacionales previos reportados en la literatura de sistemas electrolíticos diluidos [4, 5]. Esto indica que las condiciones del sistema estudiadas y los resultados de este trabajo no han sido reportados aún.

Un resultado interesante de esta investigación fue que la agregación de partículas no se presentó en los sistemas menos diluidos, es decir, en los sistemas con concentración más alta, donde el espacio libre de interacción de las partículas fue menor y por lo tanto la probabilidad de que las partículas se encontraran y formaran estructuras era mayor. La agregación se presentó de forma considerable, en un intervalo de densidad donde el sistema estaba menos concentrado.

Este resultado indica que en el intervalo de densidad elegido existe una región en la cual la agregación de partículas puede verse favorecida. Fuera de esta región, al aumentar la densidad, la formación de cúmulos no es considerable.

Con el fin de comprobar este resultado se realizaron simulaciones de sistemas con la misma densidad pero utilizando una celda de simulación más grande. Los resultados obtenidos de estas simulaciones corroboraron los resultados anteriores presentando una vez más el intervalo de densidades donde la formación de estructuras agregadas mostró un un comportamiento claramente sensible conforme el número de partículas cambiaba. Del mismo modo que en las simulaciones realizadas originalmente, aquí también se observó una región donde al aumentar la densidad del sistema la formación de agregados ya no fue considerable.

Por otro lado, con respecto a la temperatura se observó que en los sistemas electrostáticos diluidos estudiados, la agregación se presenta a distintas temperaturas y de igual forma desaparece al realizar pequeños cambios ($\Delta T=2$ o 3 grados Kelvin) en la temperatura. Al revisar las gráficas de la fracción de partículas agregadas con respecto a la temperatura, para todos los sistemas simulados se observa un comportamiento oscilatorio debido a que la formación de cúmulos se presenta y desaparece

de la forma mencionada.

Al realizar las simulaciones se observó que las partículas se atraen debido a su carga y tienden a formar agregados en forma de cadenas en su mayoría, sin embargo cuando la energía cinética del sistema aumenta estas cadenas o agregados comienzan a disgregarse haciendo del sistema diluido una mezcla homogénea de partículas.

Del mismo modo que en el estudio de la influencia de la densidad, este intervalo de temperaturas parece ser parte de una región que presenta características que han sido observadas en condiciones de temperatura y densidad distintas para un sistema semejante. La formación de estructuras agregadas del sistema electrostático ha sido estudiada para la región crítica del modelo de esferas duras [6].

La energía configuracional o potencial electrostática de cada sistema fue comparada con la energía térmica para determinar la influencia del balance entre la energía cinética del sistema y la energía de atracción debida a las cargas eléctricas de las partículas. Esta comparación mostró que la energía configuracional de los sistemas que presentan formación de cúmulos fue de la misma magnitud que la energía térmica. Por otro lado, en los sistemas donde la formación de agregados no fue considerable la energía configuracional estuvo muy por debajo de la energía térmica, es decir, la energía cinética del sistema fue mayor que la atracción electrostática, por tanto la formación de agregados no se ve favorecida.

Capítulo 2

Objetivos.

1. El objetivo principal de este trabajo de investigación es determinar la influencia de diversos factores presentes en el fenómeno de agregación en sistemas electrostáticos a régimen muy diluido mediante experimentos simulacionales.

2. Elaborar un método sistemático para el estudio de los agregados que se forman en los sistemas electrostáticos. Para este fin se utilizó la función de distribución radial por pares $[g(r)]$, así como un método mediante el cual las estructuras agregadas se determinaron y se describieron de acuerdo a sus características, tales como: número de partículas, carga eléctrica, arreglo espacial y evolución en el tiempo.

3. Cuando sea posible los resultados obtenidos simulacionalmente se relacionarán con algunos experimentos reales como aquellos que contienen electrolitos o partículas coloidales cargadas y que presentan agregación.

El estudio de este tipo de sistemas puede ayudarnos a entender mejor el comportamiento de sistemas coloidales, de los sistemas conocidos como “polimeros vivos” donde las cadenas poliméricas están en equilibrio con las unidades monoméricas y son muy sensibles a distintos cambios en las condiciones externas (como por ejemplo, el cambio en la temperatura [7]). Este tipo de investigación también puede ser enfocada al estudio del comportamiento de sistemas electrolíticos [8].

Capítulo 3

Introducción.

3.1. Aspectos generales.

3.1.1. Interacciones electrostáticas.

Todas las fuerzas conocidas en el Universo pueden agruparse en cuatro tipos básicos. Éstos son, en orden de intensidad decreciente: la fuerza fuerte, las fuerzas electromagnéticas, la fuerza débil y la fuerza gravitacional. Estas fuerzas desempeñan papeles importantes no sólo en las interacciones entre partículas, sino también en la desintegración de una partícula para formar otras partículas.

La fuerza fuerte. Es la responsable del enlace de los núcleos, esta fuerza es la dominante entre las reacciones y desintegraciones de la mayoría de las partículas fundamentales. Sin embargo, ciertas partículas (como el electrón) no perciben esta fuerza en absoluto. Su alcance es relativamente corto, del orden de 1 fm (10^{-15}m).

La fuerza electromagnética. El electromagnetismo es importante en la estructura y las interacciones de las partículas elementales. Por ejemplo, ciertas partículas interactúan o se desintegran primordialmente a través de este mecanismo. Las propiedades de los átomos y de las moléculas se determinan mediante las fuerzas electromagnéticas, y muchas de las fuerzas macroscópicas comunes (como la fricción, la resistencia del aire y la tensión superficial) se deben finalmente a la fuerza electromagnética.

La fuerza electromagnética entre protones vecinos es aproximadamente cien veces

menor que la fuerza fuerte, pero dentro del núcleo las fuerzas electromagnéticas pueden actuar acumulativamente. Como resultado, la fuerza electromagnética puede competir con la fuerza fuerte en la determinación de la estabilidad y la estructura de los núcleos.

La fuerza débil. Es la responsable de la desintegración nuclear beta y de otros procesos de desintegración semejantes que involucran a las partículas fundamentales. La fuerza débil entre los protones vecinos es de alrededor de 10^7 veces menor que la fuerza fuerte entre ellos, y el alcance de la fuerza débil es de menos de 1 *fm*. Es decir, en separaciones mayores de 1 *fm*, la fuerza débil entre las partículas es despreciable.

La fuerza gravitatoria. Todo cuerpo que tiene masa experimenta la gravedad. Sin embargo, ésta no tiene importancia alguna en la escala de las interacciones fundamentales entre las partículas subatómicas; por ejemplo, la interacción gravitatoria entre dos protones separados por una distancia semejante a su diametro estimado es aproximadamente 10^{38} veces menor que la fuerza fuerte entre ellos [9].

Dentro de las fuerzas electromagnéticas existen fuerzas intermoleculares que son puramente electrostáticas en su origen y que surgen de la fuerza coulombica entre dos cargas. Las interacciones entre cargas, dipolos permanentes, cuadrupolos, etcétera, están dentro de esta categoría.

La energía potencial para la interacción de Coulomb entre dos cargas Q_1 y Q_2 está dada por,

$$\phi_{coul}(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad . \quad (3.1)$$

Donde ϵ es la permitividad relativa o constante dieléctrica del medio, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y r la distancia entre entre las dos cargas. La expresión de la derecha es comúnmente utilizada para interacciones iónicas, donde la magnitud y el signo de cada carga iónica están dados en términos de la carga elemental ($e = 1,602 \times 10^{-19} C$) multiplicada por el producto de las valencias iónicas Z_i .

La fuerza de Coulomb está dada por,

$$F_{coul}(r) = -\frac{d\phi(r)}{dr} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (3.2)$$

Para cargas iguales tanto ϕ como F son positivas y la fuerza es repulsiva, mientras que para cargas opuestas ϕ y F son negativas y la fuerza es atractiva [10].

Un aspecto muy importante de las fuerzas coulombicas es el que se refiere al intervalo de la interacción. La dependencia con la distancia que tiene la fuerza coulombica (lo mismo que para la fuerza gravitacional) la convierte en una interacción con un intervalo de largo alcance, en aparente contradicción con la idea de que toda fuerza intermolecular debe decaer con la distancia mas rápido que $1/r^4$ ($1/r^3$ para la energía) [11]. Dado que los iones positivos tienden a tener iones negativos cerca, ya sea en una red cristalina o en solución, el campo eléctrico se ve *apantallado* y decae mas rápidamente lejos de ellas que de un ion realmente aislado [12].

En cualquier medio que contiene cargas libres todos los campos electrostáticos se *apantallan* debido a la polarización (desplazamiento) de estas cargas. Un campo eléctrico *apantallado* decae drásticamente de forma exponencial en función de la distancia r como $e^{-\kappa r}$, donde la longitud característica de decaimiento κ^{-1} es conocida como *longitud de Debye*. Valores típicos de κ^{-1} en soluciones electrolíticas son de ~ 10 nm en una solución 10^{-3} M (M=molaridad=número de moles/volumen) y ~ 1 nm en una solución 0.1 M.

La teoría de *Debye-Hückel* predice que, en una solución suficientemente diluida, el coeficiente de actividad iónica media debe depender sólo de las cargas de los iones y de su concentración, pero de ninguna otra de las características individuales de los iones [13]. La actividad iónica media es la media geométrica de las actividades iónicas individuales. La actividad mide la magnitud de la desviación del comportamiento ideal[14].

Cuando un solo ión está en el vacío o en solución, aunque puede no estar interactuando con otros iones, tiene una energía potencial electrostática igual al trabajo electrostático hecho para formar al ión asociada con él. En el vacío esta energía es conocida como *energía propia*, mientras que en un medio se le llama *energía de Born*

o *energía de solvatación* de un ión [15]. Esta cantidad determina entre otras cosas el grado en el cual los iones se disolverán. El concepto de la *energía de Born* surge al analizar el proceso de cargar eléctricamente un átomo o esfera de radio a aumentando gradualmente su carga desde cero hasta su carga completa Q . En cualquier etapa de este proceso la carga iónica es q y se incrementa en dq . La cantidad de trabajo realizado para traer esta carga adicional desde el infinito a $r=a$ es (de la ecuación 3.1, con $Q_1=q$, $Q_2=dq$, y $r=a$),

$$d\phi = \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} \quad . \quad (3.3)$$

de tal manera que la energía de Born es,

$$W = \int d\phi = \int_0^Q \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} = \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \quad . \quad (3.4)$$

La energía de Born representa la energía electrostática de un ión en un medio de constante dieléctrica ϵ y es la energía para mantener una carga neta Q distribuida en la superficie de una esfera contra su propia repulsión electrostática [16].

3.1.2. Enfoque del Medio Continuo.

La energía de Born de un ión es estrictamente una medida de la energía electrostática asociada con el campo eléctrico alrededor de un ion. De la teoría electrostática la densidad de energía libre de un campo eléctrico E que surge de una carga fija es $(1/2)\epsilon_0\epsilon E^2$ por unidad de volumen [17]. Integrando la densidad de energía sobre todo el espacio obtenemos la ecuación 3.4 para la energía de Born,

$$\mu^i = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon \int E^2 dV = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon \int_a^\infty \frac{Q^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon r^2)^2} 4\pi r^2 dr = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a} \quad . \quad (3.5)$$

Este resultado muestra interesantes puntos: primero, la energía-propia electrostática es vista no por estar concentrada en el ion mismo, sino por estar extendida sobre el espacio que rodea al ion. Por lo tanto, si en el cálculo realizado se integra desde $r=a$ hasta $r=R$, se encuentra que la energía contenida dentro de una esfera finita de radio R alrededor del ión es,

$$\mu^i = \frac{-Q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right] \quad (3.6)$$

Por ejemplo, para un ión de radio 0.1 nm, 50 % de su energía estará contenida dentro de una esfera de radio 0.2 nm y 90 % dentro de un radio de 1.0 nm. Por lo tanto, si la ecuación de la energía de Born es aplicable en un medio condensado, el valor de la constante dieléctrica del medio debe ser aproximadamente igual a su valor en el bulto a 0.1 nm lejos del ión.

Por otro lado, se puede demostrar que la interacción de Coulomb en un medio puede también ser derivada a partir del cambio en la energía del campo eléctrico al integrar sobre todo el espacio, cuando dos cargas se acercan.

La interacción de Coulomb puede ser considerada, por lo tanto, como un cambio en las energías de Born de dos cargas conforme se acercan. Esto es conceptualmente importante ya que muestra que la interacción de Coulomb en un medio no está determinada por la constante dieléctrica en la región entre dos cargas, sino por su valor en la región alrededor de ellas. Es por esta razón que la fuerza de la interacción de Coulomb de dos iones cargados de forma opuesta será reducida en un solvente aún si los iones permanecen en contacto, esto es, aún antes de que haya una molécula de solvente entre ellas.

Esto explica porqué un enlace iónico extremadamente fuerte se rompe tan fácilmente en un medio con una constante dieléctrica grande, como el agua, en contraste con un enlace covalente (cuya naturaleza es de *corto-alcance*) el cual generalmente no se rompe por un solvente.

3.1.3. Coloides

Una dispersión coloidal ha sido definida tradicionalmente como una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo. Debido a su capacidad de dispersión de la luz y a la aparente ausencia de presión osmótica, estas partículas se pensaron como moléculas mucho más grandes que las moléculas pequeñas y sencillas como las del agua, alcohol o benceno y sales simples como NaCl. Se supuso que eran agregados

de muchas moléculas pequeñas, unidas en una especie de estado amorfo diferente de los estados cristalinos comunes de estas sustancias. Hoy se reconoce que muchos de estos “agregados” son, de hecho, moléculas unidas con una masa molecular muy grande [18]. Los límites de tamaños son difíciles de especificar, pero si las partículas dispersadas se encuentran entre $1 \mu\text{m}$ y 1nm , podemos decir que el sistema es una dispersión coloidal [19].

En partículas coloidales los parámetros que juegan un papel importante son:

- Volumen Excluido de Repulsión: Este se refiere a la imposibilidad de cualquier traslapamiento entre las partículas.
- Interacción electrostática: Las partículas coloidales frecuentemente tienen una carga eléctrica y por lo tanto se atraen o repelen con otras. La movilidad de las fases así como su carga son factores que afectan esta interacción.
- Fuerzas de Van der Waals: Esta interacción es debida a las interacciones dipolo-dipolo inducido.

El estudio de la ciencia coloidal cubre un amplio rango de sistemas aparentemente muy diferentes, sistemas tales como crema de afeitar, pinturas, cosméticos, cerveza, tierras destinadas a la agricultura, mayonesa y hasta células biológicas. Lo que todos estos sistemas tienen en común es que consisten de partículas de una sustancia distribuidas más o menos uniformemente en otra sustancia. Esta última sustancia forma una fase que es continua mientras que las partículas forman una fase discontinua. La fase continua puede ser un gas, un líquido o un sólido. El sistema será coloidal si las partículas son suficientemente pequeñas, lo que usualmente se refiere a tamaños menores de μm de diámetro.

Hay algunos sistemas naturales y sintéticos importantes en los cuales las partículas sólidas o líquidas están dispersas en gas (conocidos como aerosoles) y unos pocos en los cuales la fase continua es un sólido (como en algunos minerales y aleaciones). También hay muchos sistemas importantes en los cuales la fase continua es líquida. Cuando una sustancia se disuelve en otra para formar una solución las partículas de soluto son de dimensiones moleculares. El diámetro de las moléculas de soluto es en estos casos de unos cuantos nanómetros y más usualmente de unos pocos cientos

de picómetros, lo cual es comparable con el tamaño de las moléculas del solvente. En los sistemas coloidales las partículas que corresponden al soluto son mucho más grandes que las del solvente o las de la fase continua. Tales sistemas pueden surgir de las siguientes formas:

1. El tamaño de una molécula de soluto puede ser mucho más grande que el tamaño de las moléculas del solvente. Este es el caso, por ejemplo, con soluciones de proteínas o polisacáridos en agua.
2. Un gran número de moléculas se pueden reunir para formar un agregado, el cual es mucho más grande que las moléculas de solvente individualmente. Si los enlaces entre las moléculas de soluto son enlaces químicos normales (covalentes) se considera al agregado resultante como un polímero y este sistema es entonces el mismo que se menciona en el punto 1. En cambio, si las moléculas de soluto se asocian mediante interacciones físicas mucho más débiles el agregado tiene propiedades muy especiales y nos referimos a él como una *asociación coloidal*. Las soluciones formadas mediante jabones y detergentes están dentro de esta categoría y son a veces llamadas electrolitos coloidales.
3. Una sustancia que es totalmente insoluble en un solvente particular puede ser descompuesta en partículas muy pequeñas que pueden después ser dispersas a través de todo el 'solvente'. Un precipitado finamente dividido de cristales de cloruro de plata o una arcilla mineral suspendida en agua es un ejemplo de dichos sistemas. Tales sistemas son considerados coloides si el tamaño de las partículas se encuentra en el rango de 1-1000 nm. La razón para esta definición un poco arbitraria, es que para partículas más pequeñas los sistemas muestran poca o ninguna diferencia de las soluciones ordinarias [20].

3.1.4. Agregación.

Se sabe que cuando un coloide experimenta una rápida coagulación el resultado es una ligera agregación, en la cual la mayoría de las partículas tienden a quedar unidas a sólo otras dos o tres partículas. La estructura total es muy tenue y tiene una gran cantidad de solvente (usualmente agua)[21].

La agregación en sistemas cargados ha sido estudiada de forma experimental, teórica y simulacional debido a su importancia en diversos procesos. Como ejemplo se puede mencionar la agregación espontánea de las sales que se encuentran en la bilis y que son surfactantes que facilitan la digestión, la adsorción y secreción de varios compuestos, esta agregación ha sido estudiada utilizando Dinámica Molecular [22]. También se han realizado estudios simulacionales de la formación de agregados en forma de cadenas en fluidos magnéticos bajo la influencia de campos magnéticos externos utilizando el método de Dinámica Molecular [23].

El fenómeno de agregación en sistemas de partículas no sólo ha sido estudiado en sistemas electrostáticos sino también en sistemas magnéticos mediante diferentes modelos como por ejemplo el DHS (Dipolar Hard Sphere). En este estudio simulacional [24] se presenta la formación de cadenas y estructuras en forma de anillos a baja densidad.

El modelo de interacciones electrostáticas conocido como RPM (Restricted Primitive Model) también se ha utilizado para estudiar la formación de agregados en sistemas de partículas esféricas coloidales, es decir la agregación coloidal. En realidad para este estudio [26] se utilizó un modelo análogo al RPM para fluidos iónicos 1:1. En un medio coloidal con partículas cargadas eléctricamente las interacciones coulombicas están *apantalladas* debido al electrolito en el medio. Por lo tanto, el rango de las interacciones en una mezcla coloidal es de menor alcance que en el RPM. Esta es la única diferencia entre un sistema iónico y uno coloidal.

3.1.5. Potencial de Interacción.

Sistemas como las sales fundidas, las soluciones electrolíticas y los sistemas coloidales son ejemplos de sistemas en los cuales las fuerzas dominantes entre partículas son las interacciones coulombicas. El potencial coulombico sin apantallar es una interacción de largo alcance dado que decae con la primera potencia de la distancia. Debido a la naturaleza de *largo-alcance* de las fuerzas iónicas la descripción mecánico-estadística precisa de estos sistemas es difícil de obtener, especialmente a baja temperaturas. En particular, si se realizan estudios simulacionales en sis-

temas iónicos se encuentran estas dificultades (implementación de la interacción electrostática) [27].

Otra interacción que surge a muy pequeñas distancias interatómicas se debe a las nubes electrónicas que se traslapan entre dos átomos o moléculas, cuando esto sucede surge una intensa fuerza repulsiva entre ellas. Estas fuerzas de repulsión se caracterizan por ser de corto alcance y aumentar abruptamente conforme los átomos o moléculas se acercan [28].

Desafortunadamente no hay una ecuación general para describir la dependencia de estas fuerzas con respecto a la distancia que separa a los átomos. A través de los años se han desarrollado algunas funciones empíricas de potencial de interacción, las cuales parecen ser satisfactorias en tanto que tienen la propiedad de presentar repulsión entre las partículas cuando la separación entre ellas es pequeña [29].

La forma general de este tipo de interacciones para pares de partículas la podemos escribir como,

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i < j}^N \phi(|r_i - r_j|) \quad , \quad (3.7)$$

Donde ϕ está dado por las distintas expresiones del potencial según el modelo utilizado.

Los modelos de potencial con parámetros determinados experimentalmente y expresiones analíticas simples son ampliamente utilizados en distintos problemas físicos y químicos [30, 31].

Un modelo de potencial simple frecuentemente permite la solución analítica del problema estudiado. Como una regla, una representación analítica del potencial está basada en los conceptos teóricos de la teoría intermolecular que seleccione las contribuciones más importantes para diferentes tipos de interacciones moleculares. Los modelos de potencial son ampliamente usados en las técnicas simulacionales de Dinámica Molecular y Monte Carlo para el estudio de cúmulos y materia condensada [32].

De estos potenciales, los tres más comunes son el potencial de esferas duras, el conocido como el *potencial de exponente inverso* y el potencial exponencial.

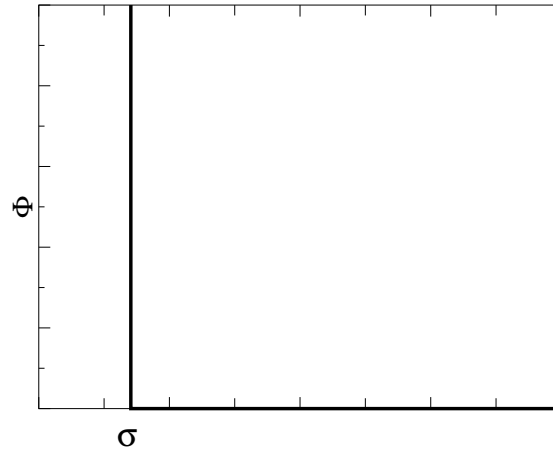


Figura 3.1: Potencial de Esferas Duras con diámetro σ .

Si los átomos son considerados como esferas duras, es decir, incompresibles, la fuerza repulsiva se vuelve infinita a una cierta distancia interatómica de separación entre las partículas.

Este modelo simple refleja la observación de que cuando diferentes átomos están juntos en líquidos y sólidos frecuentemente se comportan como esferas duras o bolas de billar de diámetros fijos característicos de cada átomo [33]. Definido de esta forma, el radio de un átomo (ya sea aislado o covalentemente enlazado) o una molécula es entonces llamado su *radio de esfera dura* o *radio de empaquetamiento de Van der Waals*. La forma gráfica de este potencial de interacción se puede observar en la figura 3.1 y su expresión es la siguiente,

$$\phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (3.8)$$

donde σ es el diámetro de las esferas.

Dado que para $r > \sigma$ el valor de $\phi(r)$ es efectivamente cero mientras que para $r < \sigma$ éste es infinito.

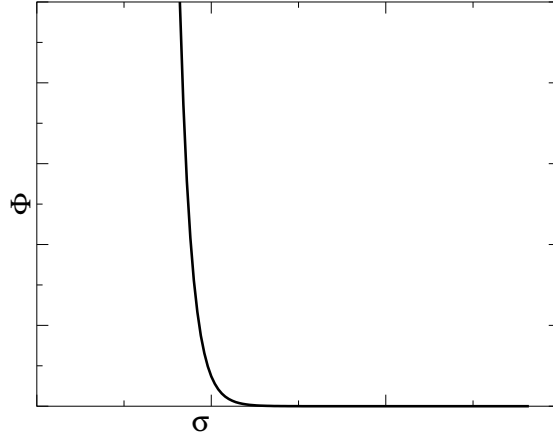


Figura 3.2: Potencial de Esferas Suaves.

Otro modelo de potencial que vale la pena mencionar es el conocido como *potencial de exponente inverso*, cuya expresión es,

$$\phi(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad , \quad (3.9)$$

donde n es ahora un entero (usualmente entre 9 y 16) [34]. La figura 3.2 muestra la forma de este potencial también conocido como *potencial de esferas suaves*. Es claro que conforme n va aumentando este potencial se convierte en un potencial de esfera semi-dura. Este modelo ha sido utilizado para estudiar propiedades de los sistemas electrolíticos tales como tensión superficial y formación de agregados en condiciones específicas [35, 36].

Y por último el *potencial exponencial*,

$$\phi(r) = Ce^{\left(\frac{-r}{\sigma_0}\right)} \quad , \quad (3.10)$$

C y σ_0 son constantes ajustables, con σ_0 el orden de 0.02 nm [37]. Estos dos potenciales son más realistas en tanto que permiten la compresibilidad o “suavidad” de

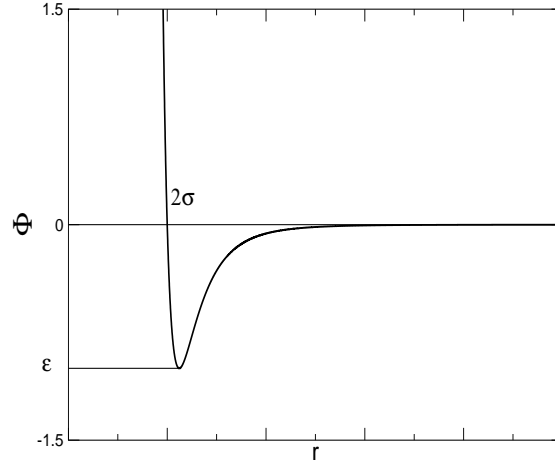


Figura 3.3: Potencial Lennard-Jones en unidades reducidas para un par de partículas de diámetro σ como función de la distancia r .

los átomos. El uso común de estos modelos es debido a su conveniencia matemática [38].

Otro modelo muy utilizado es el conocido potencial de Lennard-Jones (LJ) [39]. Este potencial incluye una interacción atractiva y una repulsiva entre dos partículas distintas. Si solo se contemplan interacciones entre dos cuerpos la energía potencial entre este par de partículas se puede escribir como,

$$\phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad . \quad (3.11)$$

Aquí σ es un parámetro que mide el diámetro de la partícula, ϵ_{LJ} nos mide la profundidad del pozo de potencial y r_{ij} es la distancia de separación entre las dos partículas. La gráfica de este potencial se puede ver en la figura 3.3.

Para gases nobles, como el kriptón o el argón el potencial de LJ describe varias propiedades termodinámicas y estructurales razonablemente bien. Este potencial también ha sido utilizado para estudiar el equilibrio líquido-vapor, disoluciones y el comportamiento de fluidos confinados en pequeños poros [40]. También se han propuesto ecuaciones de estado usando este modelo [41].

En el estudio computacional que se presenta en este trabajo de sistemas diluidos

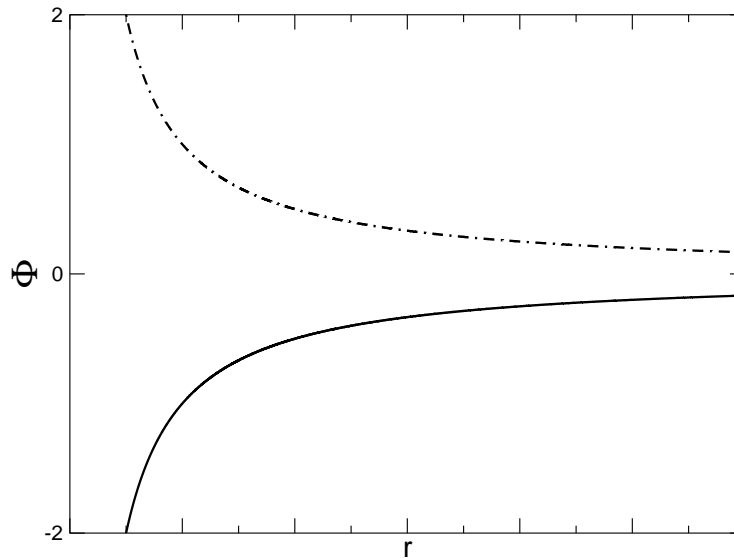


Figura 3.4: Potencial Coulombiano para un par de partículas de diámetro σ y a una distancia r . Las dos líneas representan los dos productos de las cargas, el positivo y el negativo.

existe además la interacción electrostática que ya fue mencionada en párrafos anteriores. Así, la interacción electrostática entre dos partículas cargadas está dada por la ecuación 3.1 y su gráfica está representada en la figura 3.4.

3.1.6. Función de distribución radial.

La función de distribución radial $g(r)$ da la probabilidad de encontrar un par de átomos separados una distancia r

Se puede definir como el número de moléculas situadas dentro del volumen de una cáscara esférica de espesor Δr y situada a una distancia r de una molécula central cualquiera.

Para definir $g(r)$ integramos la función de distribución configuracional sobre las posiciones de todos los átomos excepto dos, incorporando los factores de normalización apropiados [42]. En la figura 3.5 se muestra una función de distribución radial para un fluido concentrado Lennard-Jones [43].

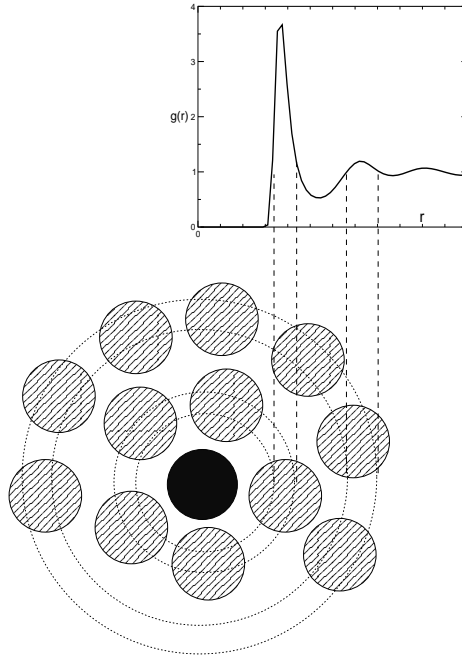


Figura 3.5: Función de Distribución de un fluido concentrado.

3.2. Técnicas de simulación.

Con la aparición de las computadoras surgió una nueva herramienta en la ciencia para estudiar los fenómenos de la naturaleza, las simulaciones por computadora.

Tradicionalmente el progreso de la ciencia se ha basado en dos enfoques clásicos: Los experimentos en un laboratorio, los cuales han permitido obtener mediciones de las propiedades de un determinado sistema, expresadas en forma numérica, y el desarrollo de modelos teóricos, usualmente bajo la forma de ecuaciones matemáticas. Actualmente se ha encontrado en las computadoras una herramienta alternativa poderosa para estudiar los fenómenos que se presentan en la naturaleza.

Es claro, que la aparición de las simulaciones por computadora ha influido en el de-

sarrollo de las áreas tradicionales de la ciencia. Por ejemplo, como una consecuencia de las nuevas capacidades de cálculo disponibles los modelos teóricos tiene que ser más detallados, asimismo su validación puede ser más rigurosa.

Por otro lado, las simulaciones por computadora permiten trabajar bajo condiciones de un sistema las cuales aún no es posible alcanzar experimentalmente (por ejemplo, temperaturas y presiones extremas).

Los experimentos computacionales están dando cada vez más resultados importantes con respecto a las propiedades de diferentes sistemas a nivel molecular. Los dos tipos de simulación clásica por computadora más populares son el de Monte Carlo (MC) y de Dinámica Molecular (MD). En la técnica MC un número de moléculas (o iones o partículas) son colocadas dentro de una celda de simulación. Entonces, una molécula, escogida aleatoriamente, se mueve a una posición diferente (también escogida aleatoriamente) mediante una probabilidad dada por las leyes de la mecánica estadística. El algoritmo computacional determina entonces si acepta o rechaza ese movimiento dependiendo del aumento o la disminución de la energía. Este proceso se repite muchas veces para todas las partículas del sistema hasta que el sistema ha alcanzado el equilibrio termodinámico [44].

En la Dinámica Molecular (MD) se calcula la fuerza en cada molécula que surge de la interacción con las demás moléculas y resolviendo las ecuaciones de Newton de movimiento se determina la forma en que la molécula se mueve en respuesta a esta fuerza. Este cálculo es hecho simultánea y continuamente para todas las moléculas dentro de la celda o caja por lo cual las trayectorias de las partículas pueden ser seguidas en el espacio y en el tiempo.

En el equilibrio termodinámico una simulación MD siempre da el mismo resultado final que una MC. La Dinámica Molecular puede darnos una mayor información para estudiar fenómenos dinámicos, es decir, sistemas que dependen del tiempo, sistemas que están fuera de equilibrio y otros fenómenos de transporte que no pueden ser estudiados con Monte Carlo.

Se considera que una simulación ejecutada apropiadamente, ya sea MC o MD, da como resultado la solución exacta de un problema bien definido. Las teorías dependen

del soporte que dan las simulaciones a sus predicciones. Por otro lado, los resultados correctos dependen del uso de un potencial de interacción adecuado. Este potencial puede ser establecido mediante una comparación con experimentos reales.

Las simulaciones por computadora han sido utilizadas para estudiar diversos sistemas, desde la forma en que el NaCl se ioniza en agua hasta las interacciones de polímeros y proteínas [45].

Las técnicas de simulación han cobrado importancia en áreas como:

Física. Estudios de mecánica estadística, materia condensada, física de partículas, teoría de campos, física del plasma y gravitación [46]. La Dinámica Molecular se ha utilizado también para estudiar propiedades de líquidos [47].

Química. Se aplican técnicas de simulación en el estudio de sistemas tales como sales iónicas, compuestos orgánicos, mezclas moleculares, se estudia el transporte a través de membranas y la construcción de diagramas de fase [48]

Biología. Se estudian macromoléculas tales como proteínas y ácidos nucleicos (ADN, ARN) [49].

Sin embargo, aún cuando las simulaciones pueden ayudar tanto a los investigadores teóricos como a los experimentales estas también presentan limitaciones. Por ejemplo el tamaño del sistema (número de partículas) está siempre limitado.

Las simulaciones típicas son del orden de cientos o miles de partículas lo cual representa una dificultad para simular sistemas reales, ya que al ser un número limitado de partículas las que conforman nuestro sistema muchas de ellas aparecen en las paredes o superficie de la celda de simulación donde sus propiedades son distintas de las que se encuentran dentro de la celda de simulación (en el bulto).

Este tipo de problema se resuelve implementando, lo que se conoce como condiciones periódicas de frontera. Básicamente se utilizan réplicas de la caja de simulación en todas las direcciones del sistema formando un arreglo infinito.

Así, si una partícula en la caja original se mueve, su imagen en las demás cajas, también se mueve. De tal forma que si esta sale de la caja su réplica entra por el lado opuesto al que haya salido. Esto nos asegura que el número de partículas siempre será el mismo aun cuando muchas partículas abandonen la celda de simulación (ver

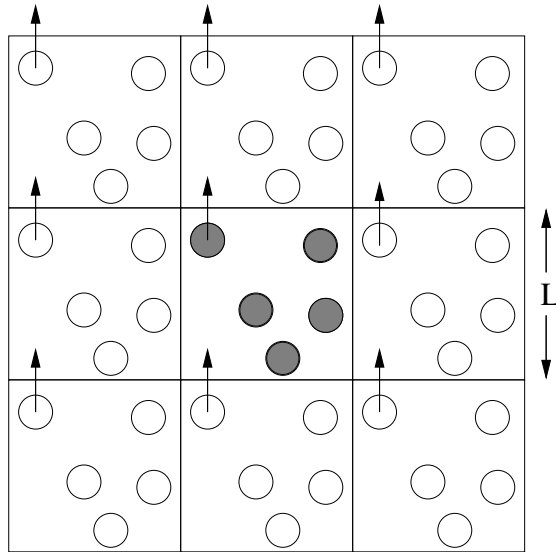


Figura 3.6: Condiciones periódicas utilizadas en la simulación por computadoras. Cuando las partículas abandonan la caja de simulación, en ese mismo instante su réplica entra en la caja por el lado opuesto.

figura 3.6 para una representación en 2 dimensiones).

Si consideramos potenciales aditivos por pares, por ejemplo, tenemos que calcular la fuerza de la partícula 1 con respecto a las restantes. En un sistema de N partículas, para calcular la fuerza de una partícula con respecto a las demás tenemos $N-1$ interacciones.

Para sistemas donde se usan condiciones periódicas de frontera, formalmente, debemos considerar también las interacciones de la partícula 1 con las imágenes del sistema. Este mismo proceso se debe realizar con todas las demás partículas del sistema de simulación, es decir, con la molécula 2, la 3, la 4..., la N . Como se puede ver, al final se tiene una sumatoria infinita de interacciones que consumiría un tiempo infinito de cómputo.

Sin embargo, para potenciales de corto alcance como el de Lennard-Jones, es posible cortar la sumatoria de estos términos, en lo que se conoce como convención de mínima imagen. Básicamente se construye una caja de iguales dimensiones a las de la

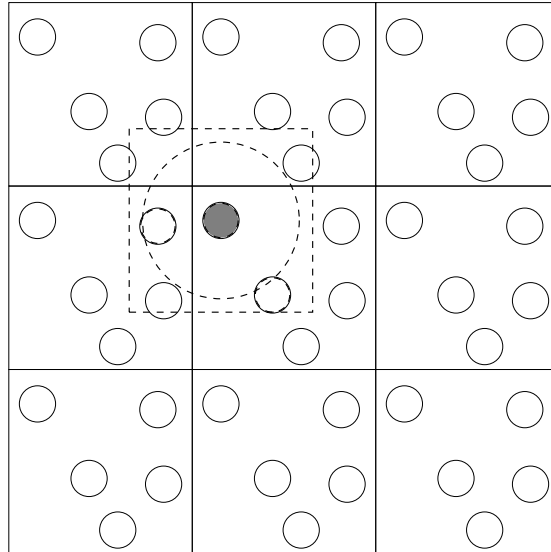


Figura 3.7: Convención de la mínima imagen en un sistema bidimensional. La caja central contiene cinco moléculas, la caja construida con la molécula 1 como centro también contiene cinco moléculas. La línea punteada representa el potencial de corte

caja original centrada en la partícula. Entonces, esta partícula interactúa solamente con las partículas cercanas a ella, que pueden ser partículas de la misma caja o partículas de la caja imagen (figura 3.7).

3.2.1. Dinámica Molecular.

Como su nombre sugiere, resuelve las ecuaciones de movimiento de las partículas que constituyen el sistema físico. Si se tiene un sistema con N partículas interactuando unas con otras a través de un potencial, las trayectorias de estas partículas se determinan resolviendo las ecuaciones clásicas de movimiento de todas las partículas en cuestión. Estas ecuaciones pueden ser escritas en términos de las ecuaciones de Newton y se tiene,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}(i) \quad , \quad (3.12)$$

donde m_i es la masa del átomo i y $\mathbf{f}(i)$ es la fuerza total ejercida sobre la partícula i . Formalmente este es un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas (para un sistema de N partículas) las cuales gobiernan las trayectorias de las partículas. No es posible resolver este sistema de ecuaciones analíticamente, por lo que usualmente son resueltas por métodos numéricos. Las interacciones entre partículas están descritas por un potencial continuo y las soluciones a las ecuaciones de movimiento están dadas por desarrollos de Taylor alrededor de la posición $\mathbf{r}_i(t)$,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + (1/2)\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 + \dots \quad , \quad (3.13)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\delta t + (1/2)\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 + \dots \quad , \quad (3.14)$$

donde δt es un intervalo de tiempo menor que el tiempo que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y \mathbf{a}_i es la aceleración de la partícula que fue calculada utilizando la masa m_i de la partícula y la fuerza, que es el gradiente del potencial. Sumando las dos ecuaciones resultantes y reorganizando términos se obtiene una expresión para la posición,

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad . \quad (3.15)$$

Una vez obtenida esta posición se vuelve a calcular el potencial y obtenemos una fuerza, y por lo tanto una aceleración, la cuál nos servirá para calcular la siguiente posición como lo indica la ecuación 3.15.

Si en lugar de sumar las ecuaciones 3.13 y 3.14, se restan se obtiene una expresión para la velocidad,

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad . \quad (3.16)$$

La velocidad v , en este caso, nos sirve para calcular la energía cinética del sistema, y por lo tanto, la energía total, una vez que adicionamos la energía potencial. Estos cálculos son realizados en una simulación de Dinámica Molecular para todas las partículas del sistema. Un paso en la Dinámica Molecular consiste en mover una

partícula de un tiempo t a un tiempo $t + \delta t$ y un ciclo consiste en mover todas las posiciones de todas las partículas de un tiempo t a un $t + \delta t$.

Dependiendo del número de ciclos de la simulación, es decir, de las veces que estos cálculos sean realizados para el sistema, eventualmente el sistema llega a un equilibrio.

El método anterior es conocido como el Algoritmo de Verlet, el cuál es probablemente el método más usado para resolver este tipo de ecuaciones. Existen, sin embargo, otros métodos de solución como el de predicción y corrección o modificaciones del algoritmo de Verlet, como el del salto de rana [42], que es el método que utilizamos en las simulaciones con interacciones electrostáticas. El algoritmo de este método es el siguiente:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t + 1/2\delta t) \quad , \quad (3.17)$$

$$\mathbf{v}_i(t + 1/2\delta t) = \mathbf{v}_i(t - 1/2\delta t) + \delta t \mathbf{a}_i(t) \quad . \quad (3.18)$$

A partir de las posiciones $r(t)$ iniciales se evalúan las aceleraciones $a(t)$ provenientes del cálculo del potencial.

La ecuación 3.18 para la velocidad es implementada utilizando la aceleración, entonces las velocidades son calculadas para el siguiente medio-paso y se obtienen los valores de $v(t + 1/2\delta t)$. Durante esta etapa, las velocidades pueden ser calculadas así,

$$\mathbf{v}_i(t) = 1/2(\mathbf{v}_i(t + 1/2\delta t) + \mathbf{v}_i(t - 1/2\delta t)) \quad . \quad (3.19)$$

La ecuación 3.17 es utilizada para calcular las posiciones nuevamente antes que las velocidades. Después de esto, las nuevas aceleraciones pueden ser evaluadas al calcular el nuevo potencial del sistema con las nuevas posiciones.

En este trabajo las ecuaciones se resolvieron conociendo las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas a un tiempo inicial. Con las posiciones se calculó la fuerza sobre cada una de las partículas (utilizando el potencial de interacción) y se resolvieron las ecuaciones a tiempos posteriores.

En el método de dinámica molecular todas las propiedades de equilibrio del fluido, tales como la temperatura, la presión, etc. están dadas como promedios en el tiempo.

En la figura 3.8 se muestra un diagrama esquemático del funcionamiento de la dinámica del programa.

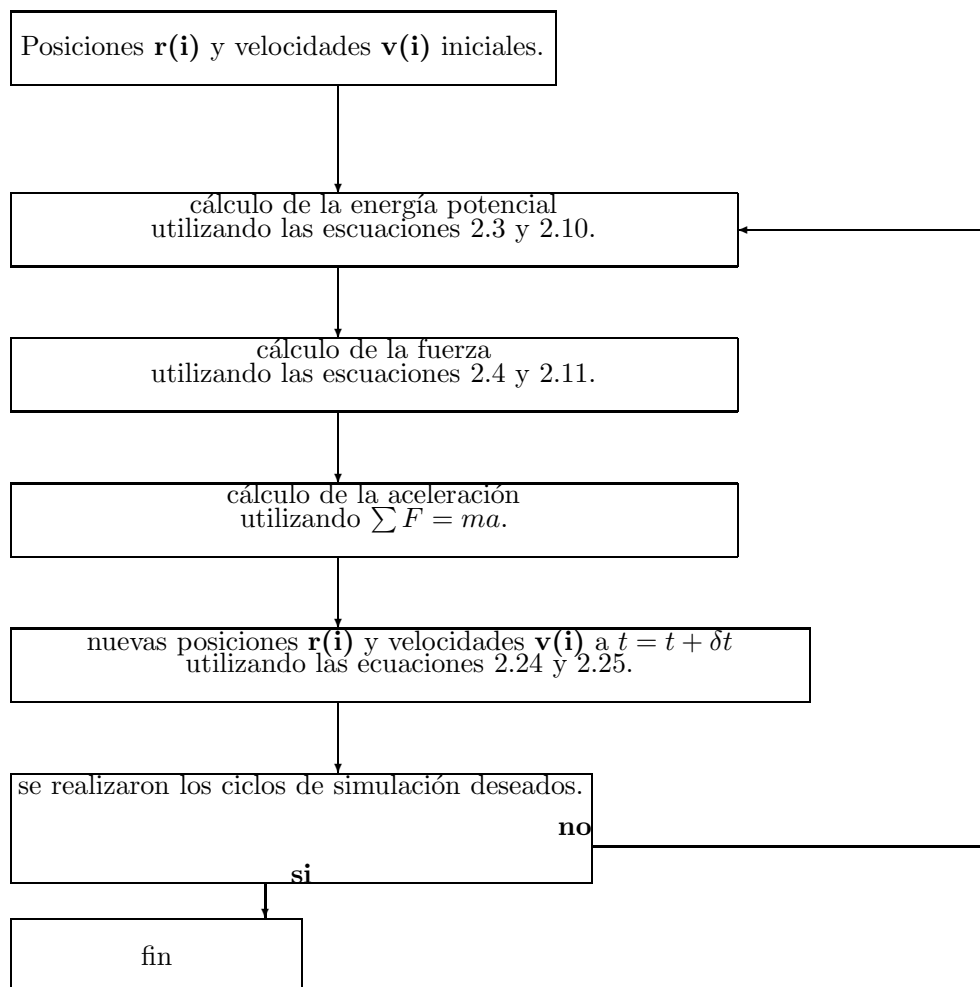


Figura 3.8: Diagrama de flujo del método de Dinámica Molecular.

Capítulo 4

Modelo.

4.1. Interacciones de Corto Alcance.

En realidad el potencial total del sistema es la suma de dos potenciales. El potencial que involucra las dimensiones de las partículas que interactúan que es de corto alcance y el potencial electrostático de Coulomb que es una interacción de largo alcance. El modelo utilizado en este trabajo es el conocido como SRPM (Soft Restricted Primitive Model) que es una modificación del RPM (Restricted Primitive Model). Esta modificación consiste en reemplazar las esferas duras por esferas suaves como lo muestra la ecuación 3.9 y la figura 3.2 del capítulo 3. Este modelo se ha utilizado para estudiar entre otras cosas la tensión superficial de fluidos iónicos [50]. Para estudiar los sistemas cuya interacción involucra cargas electrostáticas, las técnicas de simulación utilizan modelos que involucren los conceptos básicos de la electrostática, que tengan en cuenta el rango de *largo-alcance* de ésta interacción. En este sentido, uno de los modelos más utilizados ha sido el RPM (Restricted Primitive Model) que consiste en una mezcla equimolar de esferas duras cargadas negativa y positivamente que interactúan en un medio continuo definido por su constante dieléctrica.

Este modelo se ha utilizado para estudiar el sistema electrolítico en la región de fase líquido-vapor o bien para construir el diagrama de fase del sistema [51]. Del mismo modo se han creado técnicas que optimizan el proceso de cálculo de las propiedades

en estos procesos electrolíticos [52]

También se ha utilizado el modelo RPM para estudiar la formación de agregados en los sistemas electrolíticos a distintas condiciones. Se realizó una investigación de la presencia de agregados en sistemas electrolíticos 1:1 y 2:2 (por ejemplo: $NaCl$ y Na_2SO_4 respectivamente) [53].

Un estudio simulacional y de ecuaciones integrales se llevó a cabo a temperaturas bajas para determinar la presencia de agregados en el sistema electrostático. Se estudiaron funciones de distribución radial de los sistemas y se compararon resultados simulacionales con los resultados obtenidos al resolver las ecuaciones integrales. Este estudio presentó la formación de cúmulos de partículas que son inestables debido a que agregan y se disgregan con facilidad. Las ecuaciones integrales presentan los mismos resultados de las simulaciones hasta cierto valor de temperatura. En este artículo se propone una mejora al modelo para solucionar este problema. [4].

Incluso se han realizado estudios de sistemas electrolíticos usando geometrías no euclidianas y obteniendo resultados semejantes a los obtenidos mediante las simulaciones clásicas en los espacios mencionados. En estos procesos se estudió la influencia del radio iónico en la agregación de los sistemas electrostáticos diluidos. El modelo utilizado fue un modelo primitivo (PM) interactuando dentro de una esfera. Esto se llevó a cabo entre otras cosas para evitar el cálculo de las sumas de Ewald [54].

Un trabajo de investigación mostró que las propiedades termodinámicas del modelo RPM están en buen acuerdo cualitativo con las propiedades de ciertas sales reales, aunque algunas discrepancias cuantitativas sugieren que una sal real no puede ser totalmente descrita en términos del RPM. La principal debilidad de este modelo es la falta de un núcleo suave (*'soft core'*). De hecho, se sabe de otros resultados de simulaciones [55] que un modelo obtenido del RPM mediante (i) el reemplazo de la parte *dura* y (ii) la adición de fuerzas de Van der Waals en el potencial por pares genera propiedades estructurales y termodinámicas que están en buen acuerdo con los datos experimentales para ciertos sistemas reales como el KF (fluoruro de potasio)[56]. En este estudio se encontró que el modelo RPM representa en buen grado a un electrólito del tipo 1:1, y que a partir de que el número de oxidación de los iones comienza a variar (2:1, 2:2, etc) los resultados del modelo se van alejando

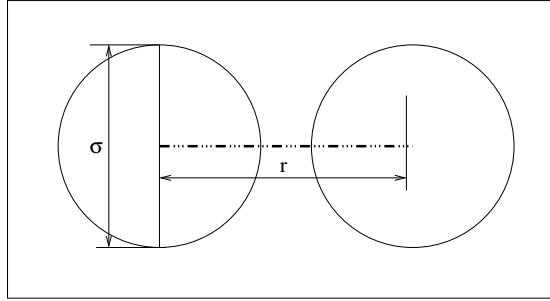


Figura 4.1: Dos esferas representando el potencial de interacción.

del valor experimental.

El modelo utilizado en este trabajo es un potencial de esfera suave de la forma siguiente:

$$\phi(r) = A \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad , \quad (4.1)$$

Donde A es un parámetro energético cuyo valor es $1J/Nk_B T$, σ es el diámetro de las partículas y r es la distancia entre ellas (ver figura 4.1). Para nuestro modelo $n=225$ y con esto el potencial de esfera suave se vuelve un potencial de esfera *semi-dura*. Las partículas que interactúan con este potencial están cargadas de forma puntual y el número de cargas negativas es el mismo número que hay de cargas positivas. La interacción se lleva a cabo en un medio continuo definido por su constante dieléctrica. Por lo tanto, este modelo es semejante al modelo RPM (Restricted Primitive Model). Algunos autores lo llaman SRPM (Soft Restricted Primitive Model) [57].

Las partículas se encuentran dentro de una celda de simulación de $L=256 \text{ \AA}$, todas las simulaciones se realizan utilizando condiciones periódicas de frontera, las cuales fueron explicadas en el capítulo 3.

4.2. Interacción Electroestática.

Para poder incluir en las simulaciones la interacción electroestática dada por el potencial de Coulomb hay que tomar en cuenta que ésta es una interacción de *largo alcance*, es decir, a distancias relativamente grandes la contribución a la energía dada por los distintos pares de partículas tiene un valor que no podemos considerar como despreciable. De esta forma no se puede utilizar un potencial truncado como se hace en el caso de Lennard-Jones porque entonces los resultados que obtenemos tienen un alto margen de error.

Lo que se hace en este caso es implementar métodos para poder cuantificar ese tipo de interacción. Una solución puede ser crear la celda de simulación tan grande que la interacción electroestática pueda calcularse en el sistema para distancias grandes, pero esto sería poco práctico ya que estas simulaciones llevan demasiado tiempo en realizarse.

Uno de los métodos utilizado en las simulaciones para resolver esta cuestión es el conocido como sumas de Ewald [58], que se explica a continuación.

Primeramente, se considera un sistema que consiste de partículas cargadas positiva y negativamente y que el sistema es eléctricamente neutro. Se asume que a distancias cortas las partículas se repelen unas a otras, de forma tal que $\sum_i n z_i = 0$. el cálculo de la contribución de Coulomb bajo estas características queda expresado como

$$\Phi_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i \phi(r_i) \quad , \quad (4.2)$$

donde $\phi(r_i)$ es el potencial electrostático en la posición i

$$\phi(r_i) = \sum_{j,n} \frac{Z_j}{|r_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad , \quad (4.3)$$

en la expresión anterior la sumatoria prima indica que la sumatoria es sobre todas las imágenes periódicas \mathbf{n} y sobre todas las partículas j , excepto para $j=i$, si $\mathbf{n}=0$.

Durante una simulación molecular no puede aplicarse la ecuación 4.3 debido a que contiene una sumatoria condicionalmente convergente. Para mejorar la convergencia

de la expresión para el cálculo de la energía potencial electrostática, se reescribe la expresión en términos de la densidad de carga. Se considera que una partícula i de carga Z_i esta rodeada por una distribución de carga difusa de signo contrario de tal forma que la carga total de esta nube cancele de manera exacta el valor de Z_i . El potencial electrostático de la partículas i está exclusivamente provocado por la fracción de Z_i que no está oculta por esta nube. a distancias alejadas de la partícula i la fracción rápidamente tiende a cero. En adelante se asume que la nube de cargas obedece a una distribución Gaussiana.

La contribución al potencial en el punto r_i debida a un conjunto de cargas ocultas puede fácilmente ser calculada mediante una sumatoria directa debido a que este conjunto de cargas es una función de r que decae rápidamente. Sin embargo, no tenemos interés por conocer las cargas ocultas, lo que es interesante es conocer son los puntos de cargas. De ahí surge la necesidad de hacer correcciones para eliminar el efecto de añadir la distribución de carga que oculta a cada partícula.

La distribución de compensación de cargas es una función que varía fácilmente en el espacio. Si es necesario calcular la energía electrostática en un punto iónico i , se debe excluir la contribución de la carga Z_i al potencial. Sin embargo, es conveniente añadir a la carga oculta alrededor del ion i para compensar la distribución de carga que debemos de sustraer. Para este caso, la distribución de carga se convierte en una función periódica. La idea es que esta función puede representarse con una serie de Fourier. Se debe hacer una corrección por incluir una interacción 'falsa' entre el ion i y la nube de compensación de carga conocida como 'auto-interacción' (*self interaction*).

Después de este esquema breve del método para evaluar la contribución electrostática al potencial de interacción el siguiente paso es describir los términos involucrados en el cálculo.

Primero, se define la distribución de cargas compensantes alrededor de un ion i , ésta se expresa como una distribución Gaussiana con un anchura proporcional a $\sqrt{\frac{2}{\alpha}}$

$$\rho_{Gauss}(r) = -Z_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2) \quad , \quad (4.4)$$

donde la elección de α se toma de acuerdo a la eficiencia computacional, es decir,

una vez que converge la sumatoria de Ewald el valor total de energía potencial es constante y no se ve afectado por ningún cambio infinitesimal del valor de α .

Primero, se evalúa la contribución a la energía de Coulomb debida a las cargas continuas de fondo, después se calcula la energía de la falsa 'auto-interacción' para finalmente determinar la contribución de las cargas ocultas en el espacio real.

En este método calcula para cada partícula primero la interacción con las partículas de la celda de simulación y después realiza este cálculo con las partículas contenidas en las réplicas de la celda de simulación mas cercanas.

Una vez que se ha realizado este cálculo, lo siguiente es calcular para las réplicas siguientes y después para las siguientes y así sucesivamente. Como se puede ver, debido a las condiciones periódicas de frontera, esta sumatoria resulta infinita.

Se ha de calcular el potencial electrostático en el punto r_i proveniente de la distribución de cargas $\rho_1(r)$ que consiste de una sumatoria de Gaussianos periódicos representados como

$$\rho_1(r) = \sum_{j=1}^N \sum_n Z_j \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\alpha |r - (r_j + nL)|^2\right) \quad (4.5)$$

Para calcular el potencial de interacción electrostático $\phi_1(r)$ provocado por la distribución de carga se utiliza la ecuación de Poisson

$$-\nabla^2 \phi_1(r) = 4\pi \rho_1(r) \quad (4.6)$$

o expresado en términos de Fourier

$$-\kappa^2 \phi_1(\kappa) = 4\pi \rho_1(\kappa) \quad (4.7)$$

Aplicando la transformada de Fourier a la densidad de carga ρ_1 se obtiene

$$\rho_1(r) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(-ik \cdot r_j) \exp\left(\frac{-\kappa^2}{4\alpha}\right) \quad (4.8)$$

Ahora se sustituye la ecuación anterior en la ecuación de Poisson 4.7 para obtener

$$\phi_1(\kappa) = \frac{4\pi}{\kappa^2} \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(-ik \cdot r_j) \exp\left(\frac{-\kappa^2}{4\alpha}\right) \quad (4.9)$$

se tiene que tener en cuenta que esta expresión está definida solamente para $\kappa=0$. Esta es consecuencia directa de la convergencia condicional de la sumatoria de Ewald. En adelante, se asume que el término $\kappa=0$ es despreciable.

Ahora se calcula la contribución al potencial debido a ϕ_1 usando la ecuación 4.2.

Pero antes debemos conocer a $\phi_1(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \phi_1(r) &= \sum_{\kappa \neq 0} \phi_1(\kappa) \exp(ik \cdot r) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\kappa \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi Z_j}{\kappa^2} \exp(-ik \cdot (r - r_j)) \exp\left(\frac{-\kappa^2}{4\alpha}\right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{2} \sum_i Z_i \phi_1(r_i) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\kappa \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi Z_i Z_j}{V \kappa^2} \exp(-ik \cdot (r - r_j)) \exp\left(\frac{-\kappa^2}{4\alpha}\right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

La contribución al potencial de interacción dada en la expresión 4.11 incluye el término $(1/2)Z_i \phi_{self}(r_i)$ debido a la interacción entre una nube Gaussiana continua de la carga Z_i y el punto de la carga Z_i localizado en el centro de la distribución.

Este término es considerado 'falso' y se debe corregir. Por lo tanto, se calcula el potencial en el origen de la distribución Gaussiana. La distribución de carga que hemos recontado es proporcional a $\rho_{Gauss}(r) = Z_i(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2)$.

El potencial electrostático debido a la distribución de carga puede ser calculado usando la ecuación de Poisson

$$-\frac{\partial^2 r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi r \rho_{Gauss}(r) \quad (4.12)$$

Después de dos integraciones parciales de la expresión anterior se llega a

$$r\phi_{Gauss}(r) = 2Z_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^r \exp(-\alpha r^2) dr \quad (4.13)$$

$$= z_i \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha r})$$

Aquí se ha empleado la definición de la función error $\operatorname{erf}(x) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-u^2) du$, por lo tanto

$$\phi_{Gauss}(r) = \frac{Z_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha r}) \quad (4.14)$$

Para el considerar el término falso se debe realizar el cálculo de la función $\phi_{Gauss}(r)$ cuando $r = 0$, donde se comprueba que $\phi_{Gauss}(r = 0) = 2Z_i(\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}$. Por lo tanto, la contribución al potencial de interacción del término falso está dada por

$$\Phi_{self} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i \phi_{self}(r_i) \quad (4.15)$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N Z_i^2$$

La ecuación 4.15 no depende de la posición de las partículas, por lo que puede ser considerada como un término constante durante una simulación.

Finalmente, el cálculo de la contribución a la energía electrostática debido a los puntos ocultos por las distribuciones de carga. Usando la ecuación 4.14 se puede escribir el potencial electrostático de corto alcance debido al punto de carga Z_i rodeado por la densidad de carga neta igual a $-Z_i$

$$\phi_{cortolance}(r) = \frac{Z_i}{r} - \frac{Z_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha r}) \quad (4.16)$$

$$= \frac{Z_i}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r})$$

donde se utiliza la definición de la función error complementaria $\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x)$. La contribución total al potencial de las interacciones ocultas de Coulomb está dada por

$$\Phi_{cortocancela} = \frac{1}{2} \sum_{1 \neq j}^N Z_i Z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r_{ij}}) / r_{ij} \quad (4.17)$$

Por lo tanto, la contribución total a la energía se expresa como la suma de las ecuaciones 4.11, 4.15 y 4.17.

$$\begin{aligned} \Phi_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi Z_i Z_j}{V \kappa^2} \exp(-ik \cdot (r - r_j)) \exp\left(\frac{-\kappa^2}{4\alpha}\right) & \quad (4.18) \\ & - \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N Z_i^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{1 \neq j}^N Z_i Z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r_{ij}}) / r_{ij} \end{aligned}$$

Capítulo 5

Temperatura.

5.1. Metodología.

En esta parte del trabajo se estudió el comportamiento de los sistemas electrostáticos con respecto a la temperatura llevando a cabo simulaciones de un sistema con la misma densidad a distintas temperaturas.

Las partículas cargadas tienen un diámetro de $\sigma=3,41 \text{ \AA}$ y la celda de simulación fue una caja cúbica con lados de $L=256 \text{ \AA}$, por lo tanto $L=75\sigma$. Se utilizaron cinco distintas densidades. La densidad ρ del sistema está definida como el número de partículas N dividido entre el volumen de la celda de simulación $V(L^3)$. Es útil definir en este punto la fracción de volumen ocupado, esto es, $\beta_o=(NV_e)/(V_T)$. Donde N es el número de partículas, V_e es el volumen de una partícula ($\sigma=3.41 \text{ \AA}$) y V_T es el volumen total de la celda de simulación ($L=256 \text{ \AA}$).

Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el siguiente procedimiento: primero se construyó el sistema colocando las partículas cargadas de forma aleatoria dentro de la celda de simulación.

Una vez construido el sistema se realizó la simulación a una temperatura de $T=270,15 \text{ K}$.

Al finalizar la simulación se repite el procedimiento para una temperatura aumentada un $\Delta T=2$ ó 3 grados. Estas simulaciones fueron realizadas dentro de un intervalo de temperaturas que fue desde $T=270,15 \text{ K}$ hasta $T=308,15 \text{ K}$.

Como ya se mencionó, este proceso fue llevado a cabo para cinco distintas densidades. Estas densidades corresponden a sistemas electrostáticos sumamente diluidos y sus magnitudes se mencionarán a continuación.

En la Dinámica Molecular se utilizó un tiempo de paso (*timestep* δt) de $\delta t=0,00395$ ps durante 180000 ciclos de simulación, es decir, $t=711$ ps. Una vez realizado esto, se realizó una corrida más con un δt más pequeño ($\delta t=0,0009$ ps) para verificar si las estructuras agregadas formadas eran estables o desaparecían. Una simulación de este tipo realizada en una computadora de 3 MHz de memoria en CPU requirió de un promedio de ocho días en tiempo real.

Una vez realizadas las simulaciones el sistema se estudió desde un punto de vista estructural analizando las funciones de distribución radial así como la formación de agregados de partículas y su configuración. De esta forma se estudió la influencia de la temperatura en la formación de agregados en sistemas electrostáticos diluidos.

En este trabajo, una estructura agregada de partículas está definida como aquella en la que cada partícula se encuentra a una distancia menor a dos diámetros de partícula σ de al menos otra partícula [24].

También se analizó la energía configuracional del sistema y se comparó con la energía térmica $k_B T$ del proceso de simulación, k_B es la constante de Boltzmann ($k_B=1,381 \times 10^{-23} J/K$)[25]. La energía del sistema reportada es un comparación directa con el parámetro de energía térmica $k_B T$. Esto se realizó para tratar de explicar la agregación en términos de la energía involucrada en el sistema electrolítico.

Con el fin de estudiar la influencia de la configuración inicial del sistema electrolítico se realizaron simulaciones de los sistemas con la misma densidad pero con condiciones iniciales distintas.

Primero, un sistema con densidad ρ es construido dentro de una celda de simulación situando las partículas dentro de ella de forma aleatoria. Entonces se calcularon las velocidades de las partículas y se realizó una simulación a la temperatura de $T=273,15$ K. De esta misma forma se realizaron todas las demás simulaciones aumentando la temperatura 2 ó 3 grados, es decir, en este caso los sistemas comenzaron

con una configuración aleatoria. Por lo tanto se consideraron independientes uno de otro.

En el segundo caso se llevaron a cabo simulaciones secuenciales del sistema con la misma densidad ρ del caso anterior. Primero, se construyó la celda de simulación y se situaron de forma aleatoria las partículas dentro de ella. Una vez hecho esto se procedió a iniciar la simulación a una temperatura de $T=273,15$ K. Una vez terminada esta simulación se toma la configuración final obtenida y a ésta se le aumenta la temperatura 2 ó 3 grados ($T=275,15$ K) en una nueva simulación, y así sucesivamente hasta alcanzar la misma temperatura a la cual se llegó mediante el primer proceso. Por lo tanto, en esta parte, lo que se hace es tomar siempre la última configuración de cada simulación y aumentarle la temperatura. Así cada nuevo resultado es dependiente del anterior a diferencia del primer proceso.

En ambos casos llevamos al sistema hasta su estado final mediante pequeños cambios en la temperatura

Esto es realizado para determinar la influencia de la configuración inicial del sistema en el proceso de formación de agregados.

5.2. Resultados.

Los resultados que se muestran a continuación son un estudio de la agregación en sistemas electrostáticos diluidos en función de la temperatura del sistema dentro de un intervalo. Dentro de esta agregación de partículas se estudia la formación de clusters (cúmulos), de cadenas y anillos. Los cúmulos amorfos son aquellos conjuntos de partículas que agregan sin presentar una forma definida.

En este trabajo de investigación una estructura agregada está definida como un conjunto de partículas en el cual cada una de estas está unida por lo menos a otra a una distancia menor o igual a dos diámetros σ de partícula medidos de centro a centro de las esferas.

La fracción agregada (ϕ) se define del mismo modo que en ciencia de polimeros como el número de partículas que se agregan a un cúmulo dividido entre el número de partículas totales del sistema [59].

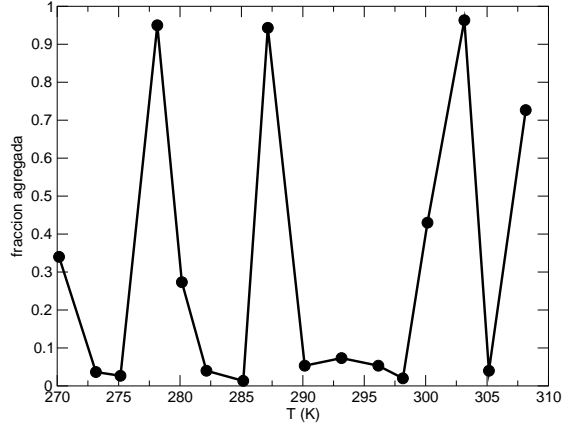


Figura 5.1: Fracción de partículas agregadas en función de la temperatura. $\rho = 1,788 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

Sistema con densidad $\rho=1,788 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. $N=300$ partículas. $\beta_o=3,71 \times 10^{-4}$.

La gráfica que se muestra en la figura 5.1 muestra la fracción agregada con respecto a la temperatura. Se puede observar que existen valores en la gráfica en los cuales la agregación se vió favorecida. Al iniciar con la temperatura de $T=270,15$ K el sistema no presenta una formación considerable de agregados. En este caso la fracción agregada es $\phi=0,34$. Estos agregados son principalmente pares de partículas. Al aumentar la temperatura a $T=273,15$ K la fracción agregada disminuye hasta $\phi=0,036$ y al aumentar a $T=275,15$ K la fracción agregada es $\phi=0,026$, esta es una agregación poco considerable y está dada principalmente por algunos pares de partículas y muy pocos conjuntos de 3 partículas. A temperatura de 278.15 K el sistema muestra una fracción agregada $\phi=0.95$. Aquí, una cadena de 16 partículas se va cerrando hasta que forma un anillo, también se observa un anillo de 14 partículas y unas estructuras empacadas de 10, así como cúmulos de 11 partículas y anillos de 6.

Cuando se aumenta la temperatura a $T=280,15K$, $282,15K$ y $285,15K$ la fracción agregada disminuye como puede observarse en la gráfica.

Posterior a esto, el sistema no presenta agregación sino hasta $T=287,15$ K, donde $\phi=0,94$. Aquí encontramos formación principalmente de cúmulos o agregados amor-

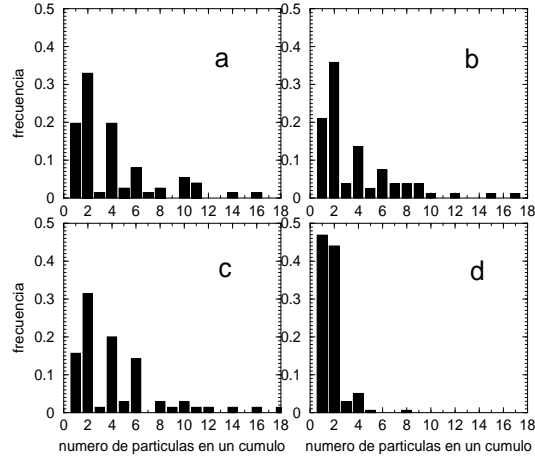


Figura 5.2: Aquí se muestra la frecuencia de N_p (número de partículas en un cúmulo) en los agregados formados en el sistema de $\rho=1,788 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) $T=278,15K$. b) $T=287,15K$. c) $T=303,15K$. d) $T=308,15K$

fos, el más grande es de 17 partículas y es una cadena con un cúmulo en un extremo, cadena larga de 15 partículas, cúmulos de 10, 12 y 9 partículas, empaquetamientos de 8 y 6, y por último, anillos de 6 y cadenas de 7 partículas.

Al aumentar a $T=300,15 K$ la fracción agregada aumenta a $\phi=0,43$, aunque el sistema no muestra cúmulos grandes, una vez más esta agregación está dada principalmente por pares de partículas formados en el sistema.

A $T=303,15 K$ se vuelve a observar un valor significativo de la agregación $\phi=0,96$, en este caso la agregación es en su mayoría en forma de cúmulos amorfos excepto por la formación de anillos de 6 y de 8 partículas.

Cuando $T=303,15 K$ el valor de la agregación disminuye a $\phi=0,04$.

Por último, a $T=308,15 K$ el sistema presenta una fracción agregada de $\phi=0,72$ y la formación de cadenas y cúmulos de 8 partículas como máximo.

En la figura 5.2 se puede observar la frecuencia de los agregados en los sistemas más representativos, es decir aquellos con una fracción agregada $\phi > 0.7$ (ver figura 5.1). Es claro que la formación de pares de partículas es predominante, sin embargo, los cúmulos de 4 y más partículas también se presentan con la frecuencia indicada. De hecho, se observa que la frecuencia de los agregados que están formados de un

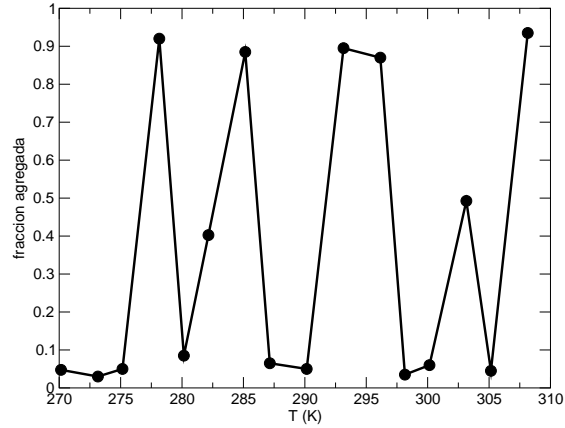


Figura 5.3: Fracción de partículas agregadas en función de la temperatura. $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

número de partículas par se comporta con una tendencia descendente conforme N_p (número de partículas presentes en un cúmulo) aumenta, mientras que la frecuencia de los agregados con número de partículas impar no muestra esta tendencia. Esta tendencia es menos apreciable en el sistema a $T=308,15 \text{ K}$, esto es debido a que la fracción agregada aquí fue menor ($\phi=0,72$).

Sistema con densidad $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. $N=400$ partículas. $\beta_o=4,95 \times 10^{-4}$.

En la figura 5.3 se muestra la fracción agregada en función de la temperatura para este sistema. Como puede observarse a $T=270,15 \text{ K}$ la agregación no es considerable. Posteriormente se aumenta la temperatura a $T=273,15 \text{ K}$ y el sistema continúa sin mostrar agregación. Cuando la temperatura aumenta a $T=275,15 \text{ K}$ el sistema sigue sin presentar formación de agregados.

Al igual que en el sistema de 300 partículas, este sistema comienza a presentar una agregación considerable a $T=278,15 \text{ K}$ (aquí $\phi=0,94$) donde encontramos la formación de cúmulos de hasta 16 partículas. En realidad las estructuras presentes aquí son principalmente cúmulos amorfos y pequeñas cadenas (ver figura 5.3).

Cuando la temperatura se incrementa a $T=280,15 \text{ K}$ la agregación disminuye hasta un valor pequeño $\phi=0,085$.

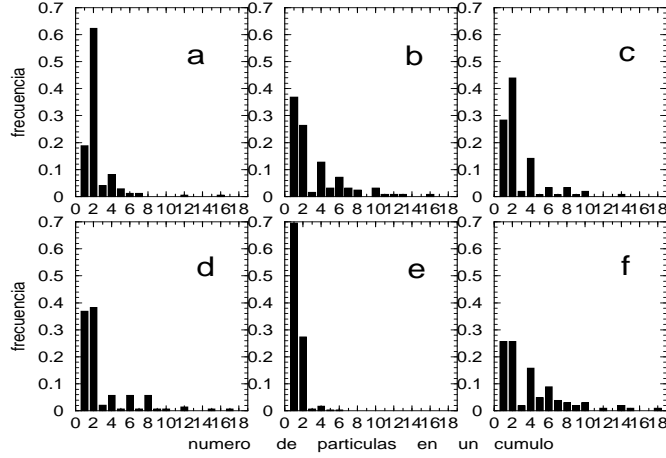


Figura 5.4: Aquí se muestra la frecuencia de N_p en las estructuras agregadas formadas en el sistema de $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) $T=278,15\text{K}$. b) $T=285,15\text{K}$. c) $T=293,15\text{K}$. d) $T=296,15\text{K}$. e) $T=303,15\text{K}$. f) $T=308,15\text{K}$.

Después, cuando la temperatura aumenta a $T=282,15\text{K}$, la fracción agregada es $\phi=0,40$, sin embargo, las cadenas más grandes encontradas aquí son de 5 partículas. Al aumentar la temperatura a $T=285,15\text{K}$ la agregación aumenta considerablemente, $\phi=0,88$, en este caso se forman cúmulos de hasta 16 partículas. Principalmente observamos cúmulos pero también encontramos formación de anillos de 6 partículas.

Al aumentar la temperatura a $T=287,15\text{K}$ y $T=290,15\text{K}$ el sistema no presenta formación de agregados considerable.

Sin embargo, cuando la temperatura aumenta a $T=293,15\text{K}$ la fracción agregada es de $\phi=0,89$, es decir, casi la misma que a $T=285,15\text{K}$.

Cuando el sistema fue simulado a $T=296,15\text{K}$ la fracción agregada fue de $\phi=0,87$ y encontramos una cadena larga de 17 partículas y unas estructuras empaquetadas de 12 partículas. También se observa la formación de anillos de 8 partículas y el empaquetamiento de 6, así como la formación de cúmulos de 10 partículas.

Una vez más, al aumentar la temperatura a $T=298,15\text{K}$ y $T=300,15\text{K}$ el sistema vuelve a mostrar un comportamiento homogéneo y no presenta formación de agregados.

Aumentamos al temperatura a $T=303,15$ K y la fracción agregada aumenta a $\phi=0,49$. En este caso, a pesar de que la fracción agregada aumenta, los agregados formados son principalmente pares de partículas.

Al aumentar la temperatura a $T=305,15$ K el sistema no presenta formación de agregados.

Cuando $T=308,15$ K se observan cúmulos y cadenas de hasta 18 partículas e incluso un anillo de 12 partículas. Asimismo se forman una cantidad considerable de anillos y empaquetamientos de 6 partículas, aquí $\phi=0,93$.

En la figura 5.4 puede observarse la frecuencia del número N_p de partículas en los agregados formados, al igual que en el sistema anterior se puede ver que los cúmulos con número de partículas impar aparecen con menos frecuencia que aquellos cuyo número de partículas es par. Este resultado muestra que dentro de este intervalo de densidad y temperatura el sistema electrostático preferentemente forma estructuras agregadas con números par de partículas.

Aquí, una vez más se observa la tendencia decreciente de la frecuencia de los cúmulos constituidos de un número de partículas par y donde no es apreciable esto es debido a que los agregados de número de partículas mayores a 3 no fueron frecuentes, es decir, que en el sistema predominaron los pares de partículas.

Sistema con densidad $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. N=500 partículas. $\beta_o=6,18 \times 10^{-4}$.

En estas simulaciones, como muestra la gráfica (figura 5.5), la agregación se observa desde una temperatura de $T=270,15$ K ($\phi=0,74$), aunque el mayor de los cúmulos tiene 8 partículas y en realidad lo que observamos aquí fue la formación de cadenas de 7 y de 6 partículas.

Al aumentar la temperatura a $T=273,15$ K el sistema no presenta un formación considerable de agregados. Aquí $\phi=0,16$.

Después, se incrementó la temperatura a $T=275,15$ K y la fracción agregada fue de $\phi=0,90$. En este caso encontramos principalmente cadenas de hasta 9 partículas y cúmulos de 10 y 6 partículas.

Cuando la temperatura aumentó a $T=278,15$ K, $T=280,15$ K y $T=282,15$ K el sistema no muestra formación de agregados considerable. De estas simulaciones la

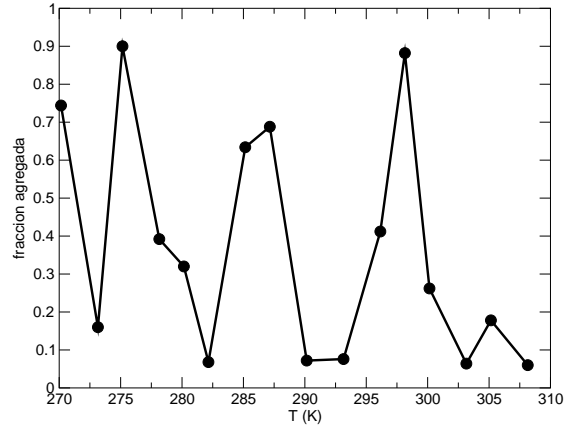


Figura 5.5: Fracción de partículas agregadas en función de la temperatura. $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

fracción agregada más alta obtenida fue de $\phi=0,39$, correspondiente al sistema simulado a $T=278,15\text{K}$. Por otro lado, los agregados que presentó este sistema fueron principalmente pares de partículas y algunos conjuntos de 3 partículas.

Después a $T=285,15\text{K}$ la fracción agregada es $\phi=0,84$ y sólo se encuentran cúmulos de hasta 8 partículas. Posteriormente a $T=287,15\text{K}$ se observa una agregación de $\phi=0,86$ y la formación de cúmulos y cadenas de hasta 13 y 9 partículas, así como de estructuras empacadas de 6 y 8 partículas.

Se aumenta la temperatura a $T=290,15\text{K}$ y $T=293,15\text{K}$ y el sistema electrostático no muestra una fracción agregada considerable.

A $T=296,15\text{K}$, el sistema agrega aunque no de forma considerable, solamente se forman cúmulos y cadenas de 6 partículas con una agregación de $\phi=0,41$. A $T=298,15\text{K}$, el sistema presenta una agregación de $\phi=0,88$, con la formación de cúmulos de 6, 5 y principalmente 4 partículas.

A partir de esta temperatura el sistema no muestra una agregación considerable como se puede ver en la figura 5.5.

En la figura 5.6 se presentan las frecuencias de los agregados en los sistemas con esta densidad. Lo que se observa en estas gráficas es que en esta densidad los agregados predominantes son aquellos de 2 partículas como en las gráficas anteriores.

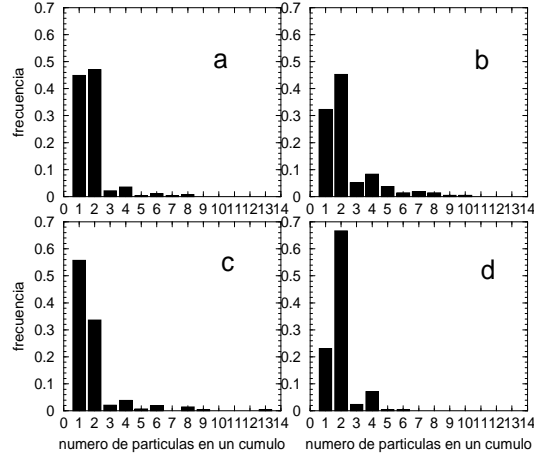


Figura 5.6: Aquí se muestra la frecuencia de N_p en las estructuras agregadas formadas en el sistema de $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) $T=270,15 \text{ K}$. b) $T=275,15 \text{ K}$. c) $T=287,15 \text{ K}$. d) $T=298,15 \text{ K}$.

Los agregados de más partículas se presentan pero con una frecuencia mucho menor (4 partículas). En el sistema que se simuló a $T=287,15 \text{ K}$ se puede observar que hay un gran número de partículas que no se agregan, incluso éstas son más que los pares de partículas. Sin embargo, en este sistema aparecieron incluso agregados de hasta 13 partículas.

Sistema con densidad $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. $N=600$ partículas. $\beta_o=7,42 \times 10^{-4}$.

En la figura 5.7 se muestra la fracción agregada con respecto a la temperatura del sistema de densidad $\rho=3,576 \times 10^{-5}$.

Al inicio, a $T=270,15 \text{ K}$ y $T=273,15 \text{ K}$ el sistema no presenta agregación considerable, $\phi=0,06$ y $\phi=0,05$ respectivamente.

La agregación se presentó desde la temperatura de $T=275,15 \text{ K}$ con una fracción agregada de $\phi=0,67$, sin embargo, sólo se observan cúmulos pequeños de 7 partículas como máximo. A $T=278,15 \text{ K}$, con $\phi=0,79$, aparecen empaquetamientos tanto de 10 como de 8 partículas, así como cadenas de hasta 15 partículas y cúmulos de 14, 11 y 9 partículas.

Después se aumentó la temperatura a $T=280,15 \text{ K}$ y la fracción agregada vuelve a

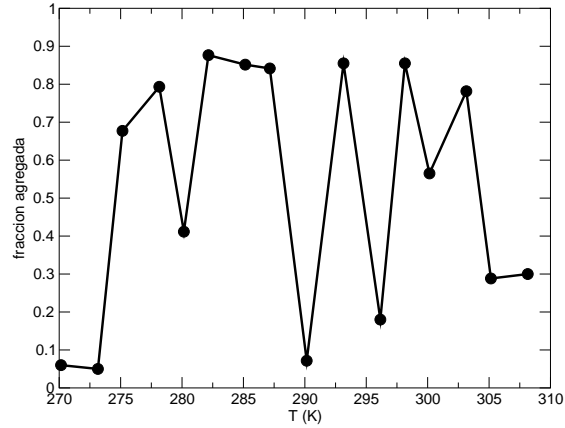


Figura 5.7: Fracción de partículas agregadas en función de la temperatura. $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

disminuir hasta un valor de $\phi=0,41$. Este sistema presenta principalmente formación de pares de partículas y algunas triadas.

Al aumentar la temperatura a $T=282,15 \text{ K}$ ($\phi=0,87$) el sistema no presenta formación de anillos y sí muestra la formación de cadenas de 15 partículas cúmulos de 16, 14 y 11 partículas, así como cadenas y cúmulos de 13, 12, 10 y 9 partículas.

Cuando la temperatura aumenta a $T=285,15 \text{ K}$ la formación de agregados se ve aún más favorecida $\phi=0,85$. Aunque la fracción agregada es menor, se forman cúmulos y cadenas más grandes de hasta 26 partículas. También se forman cúmulos de 18, 15, 14, 13, 12, 11 y 10 partículas, cadenas de 14 e incluso anillos de 8 y 6 partículas. Este sistema ve favorecida la agregación en este rango de temperaturas ya que al aumentar a $T=287,15 \text{ K}$ la fracción agregada es $\phi=0,84$, aunque presenta conjuntos con un número menor de partículas al anterior, aquí podemos observar la formación de cúmulos de 17 y 9 partículas, cadenas de 10 y anillos de 6 partículas.

Se aumentó la temperatura a $T=290,15 \text{ K}$ y el sistema presentó una fracción agregada de $\phi=0,07$. Aquí no hubo formación de agregados considerable.

Posteriormente, al aumentar a $T=293,15 \text{ K}$ se observa un fracción agregada de $\phi=0,85$, y la formación de cúmulos de hasta 23 partículas. Los agregados en este sistema son principalmente cúmulos aunque encontramos un anillo de 12 partículas

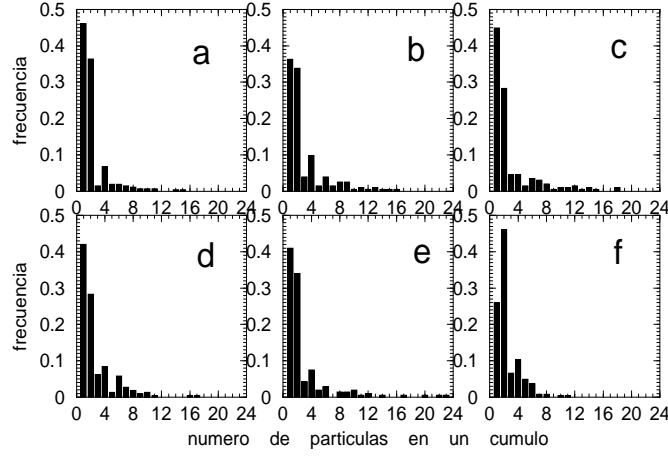


Figura 5.8: Aquí se muestra la frecuencia de N_p en las estructuras agregadas formadas en el sistema de $\rho = 3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) $T=278,15K$. b) $T=282,15K$. c) $T=285,15K$. d) $T=287,15K$. e) $T=293,15K$. f) $T=298,15K$.

y un empaquetamiento de 6.

El comportamiento tipo oscilatorio mostrado por los sistemas anteriores está presente en este sistema también. Al aumentar la temperatura a $T=296,15 \text{ K}$ nuevamente la fracción agregada disminuye hasta $\phi=0,18$

Cuando la temperatura aumenta a $T=298,15 \text{ K}$, el sistema muestra una agregación de $\phi=0,89$ y la formación de cúmulos de hasta 11 partículas. En este caso encontramos también la formación de un anillo de 8 y otro de 6 partículas, así como algunos cúmulos más y una cadena de 10 partículas.

A $T=300,15 \text{ K}$ se presenta la agregación en forma de cúmulos de hasta 14 partículas con una agregación de $\phi=0,56$.

Al aumentar la temperatura a $T=303,15 \text{ K}$ se obtiene una fracción agregada de $\phi=0,78$ y cúmulos de hasta 15 partículas y pocos anillos de 6. En este caso las estructuras agregadas son en su mayoría aglomerados de partículas sin forma definida.

Por último, al realizar las simulaciones correspondientes a $T=305,15 \text{ K}$ y $T=308,15 \text{ K}$ el sistema presenta una fracción agregada de $\phi=0,27$ y $\phi=0,26$ respectivamente. Este resultado se debe principalmente a pares de partículas formados en los sistemas. En realidad esta formación de agregados no es considerable.

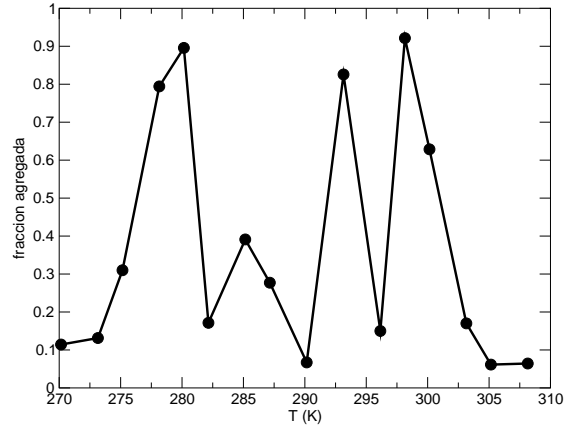


Figura 5.9: Fracción de partículas agregadas en función de la temperatura. $\rho = 4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

Los resultados están reportados en la figura 5.7.

En la figura 5.8 se presenta la frecuencia de los cúmulos encontrados en las simulaciones realizadas a esta densidad. Una vez más se puede observar la tendencia mencionada en los cúmulos de número de partículas par, aunque en algunos sistemas no es posible ver esto debido a que muchas partículas no se agregan con otra más. Lo que se puede observar, también, es que la agregación se presenta principalmente en forma de pares de partículas.

Sistema con densidad $\rho = 4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. N=700 partículas. $\beta_o = 8,66 \times 10^{-4}$.

Los resultados de estas simulaciones con respecto a la agregación y a la temperatura se muestran en la figura 5.9.

Al iniciar a $T = 270,15$ K se presenta una fracción agregada de $\phi = 0,11$. A $T = 273,15$ K y $T = 275,15$ K el sistema muestra unas fracciones agregadas de $\phi = 0,13$ y $\phi = 0,31$ respectivamente. En estas temperaturas la formación de cúmulos no es considerable. En esta densidad una agregación considerable se observó al aumentar la temperatura a $T = 278,15$ K, con $\phi = 0,79$, y con una formación de cúmulos de 11 partículas y anillos de 10, también se observan cúmulos y cadenas de 9 partículas así como anillos de 6.

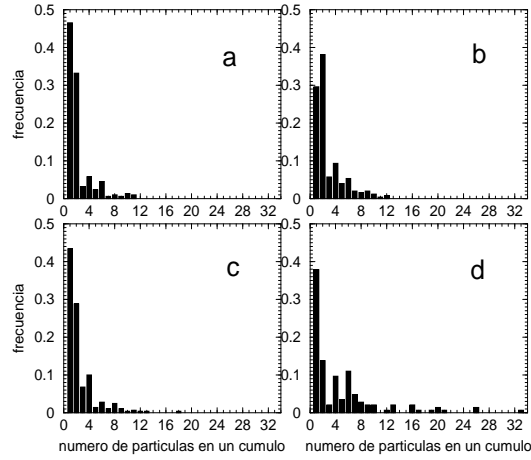


Figura 5.10: Aquí se muestra la frecuencia de N_p en las estructuras agregadas formadas en el sistema de $\rho = 4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) $T=278,15 \text{ K}$. b) $T=280,15 \text{ K}$. c) $T=293,15 \text{ K}$. d) $T=298,15 \text{ K}$.

Cuando la temperatura se aumenta a $T=280,15 \text{ K}$ se encuentra una fracción agregada de $\phi=0,89$ y se puede observar la formación de cúmulos de hasta 12 partículas. También se observa la presencia de cúmulos más pequeños y anillos de 6 partículas. Después, se aumentó la temperatura a $T=282,15 \text{ K}$, $T=285,15 \text{ K}$, $T=287,15 \text{ K}$ y $T=290,15 \text{ K}$. En ninguno de estos casos se presentó una fracción agregada considerable. En las primeras tres temperaturas se formaron algunos cúmulos de hasta 5 partículas pero la agregación estuvo dada primordialmente por pares.

Al aumentar la temperatura a $T = 293,15 \text{ K}$ el sistema presenta una fracción agregada de $\phi = 0,82$ y se observan cúmulos de 18 partículas, cadenas y agregados de 13 y unas estructuras empacadas de 12 partículas. También se formaron cúmulos y cadenas de 11 y 10 partículas y en general cúmulos y cadenas más pequeños.

Se aumentó la temperatura a $T = 296,15 \text{ K}$ y el sistema presentó una fracción agregada de $\phi = 0,15$, es decir, se vuelve a presentar el comportamiento ya mencionado. Aquí el sistema muestra una formación de agregados poco considerable.

A $T=298,15 \text{ K}$, la fracción agregada es de $\phi=0,92$ y se puede observar una gran variedad de agregados, desde cúmulos de 33 partículas hasta estructuras empacadas de 21 y 16 partículas. Cadenas largas de 20, 17, 13 y 10 partículas y pequeñas

cadenas y cúmulos con números de partículas menores. En este sistema es en el que se encuentran los agregados con más partículas que se obtuvieron en las simulaciones. Cuando la temperatura aumenta a $T=300,15$ K, se observa una fracción agregada de $\phi=0,63$, con la formación de cúmulos de hasta 11 partículas, cadenas de 8 partículas y algunos anillos, cadenas y cúmulos de 6.

El sistema no presenta una agregación considerable en las temperaturas siguientes, $T=303,15$ K, $T=305,15$ K y $T=308,15$ K. Los resultados de las simulaciones a esta densidad se encuentran en la figura 5.9.

En la gráfica de la figura 5.10 se presenta la frecuencia de los cúmulos constituidos de un número de partículas N del mismo modo que se ha presentado para los sistemas anteriores. A la temperatura de $T=280,15$ K se puede observar que la aparición de los cúmulos de número de partículas par es uniformemente decreciente, mientras que los cúmulos constituidos por un número de partículas impar, al igual que en resultados anteriores, no presentan una tendencia marcada en su frecuencia.

Al analizar las gráficas que representan la fracción agregada en función de la temperatura del sistema electrostático diluido se puede observar que en todos los casos el sistema presenta agregación con ligeros cambios de temperatura dentro del intervalo elegido. Este tipo de comportamientos con frecuencia se deben a cambios de fase en el sistema, por ejemplo, la variación de la energía interfacial sólido-líquido como función del tiempo presenta un comportamiento semejante [63].

Temperatura (K)	N = 300	N = 400	N = 500	N = 600	N = 700
278.15	3 anillos				3 anillos
280.15					1 anillo
285.15		2 anillos	3 anillos		
287.15	1 anillo			4 anillos	
293.15					1 anillo
296.15		1 anillo			
298.15					2 anillos
300.15					3 anillos
303.15	5 anillos				
308.15		6 anillos			

Cuadro 5.1: Estructuras en forma de anillos encontradas en las simulaciones de sistemas electrostáticos diluidos.

Al realizar el cálculo de la energía configuracional involucrada en diferentes tipos de estructuras de partículas cargadas eléctricamente se puede observar que las estructuras de partículas en forma de anillo implican una energía intermedia de interacción entre las estructuras en forma lineal y aquellas en formas empaquetadas o estructuras en forma de aglomerados de partículas. Debido a que los resultados obtenidos mostraron que el sistema electrostático se comporta de forma muy sensible en la formación de estructuras agregadas, es interesante determinar cuál es la influencia de la temperatura en la formación de tales estructuras en formas de anillo.

Un anillo se generará a partir de grupos de partículas donde N sea par, esto es debido a la carga electrostática, ya que si ambos extremos de la cadena tiene cargas iguales (número impar de partículas) no se cerrarán debido a la repulsión electrostática.

Los sistemas simulados fueron estudiados estructuralmente para determinar la influencia de la temperatura en la formación de dichas estructuras.

En la figura 5.11 puede observarse la formación de un anillo de 16 partículas desde que a una cadena lineal de 14 partículas se le acerca un par de partículas. Esta formación tuvo lugar en la simulación del sistema con $N = 300$ a la densidad de $\rho = 1,788 \times 10^{-5}$. Se puede observar como la cadena paulatinamente se va flexionando hasta que se cierra formándose un anillo. Cada figura respresenta al sistema en distintas etapas del proceso (cada 35.55 ps), la primera configuración que se observa es la del cúmulo después de 180000 ciclos de simulación con un tiempo de paso de $\delta t = 0.00395$ ps.

Las siguientes configuraciones del agregado fueron obtenidas en secuencias alternadas de la simulación de 17000 ciclos con tiempo de paso de $\delta t = 0.0009$ ps.

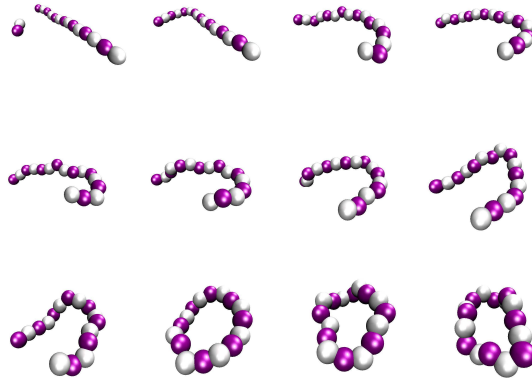


Figura 5.11: Seguimiento de la formación de un anillo de partículas cargadas en un sistema de densidad $\rho = 1,788 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Cada figura representa el sistema de partículas cada 35.55 ps. Los colores de las partículas caracterizan las cargas positiva y negativa.

En estas simulaciones tratamos de determinar la influencia de la temperatura en la formación de estructuras en forma de anillo. Ya que estas estructuras representan un estado energético intermedio entre una cadena lineal y una estructura empaquetada. En la tabla 5.1 se presentan los resultados con respecto a la formación de estructuras cíclicas. En realidad, con estos resultados no es posible establecer una tendencia de la formación de dichas estructuras en términos de la temperatura. Lo que sí es posible observar, es que en el sistema más denso es donde aparecen con mayor frecuencia las formaciones cíclicas. Sin embargo, en el sistema con $N=600$ que es el siguiente en términos de la densidad, solamente a $T=287,15$ K se presentan anillos de partículas. Por otra parte, el sistema más diluido simulado presentó la formación de tales estructuras a 3 temperaturas distintas, lo cual indica que no se puede determinar la influencia de la temperatura en la formación de estructuras anilladas.

Los resultados obtenidos en estas simulaciones, de la misma forma que con la agregación, no reflejan una influencia obvia de la formación de anillos con respecto a la temperatura o a la densidad.

Cuando la agregación es considerable, los sistemas simulados con respecto a la tem-

peratura forman agregados con distintas estructuras. Con los resultados obtenidos solamente es posible determinar la temperatura (dentro del intervalo propuesto) en la cual se presentará la agregación, pero no es posible determinar la estructura de estos agregados ya que la morfología de los cúmulos es diversa y no parece seguir ninguna tendencia.

No obstante lo anterior, los sistemas simulados mostraron una tendencia a formar en su mayoría, cúmulos amorfos, es decir, aglomerados de partículas cuya forma es indefinida. Dado que para un mismo número de partículas la energía configuracional es menor en un empaquetamiento y mayor en una cadena lineal, esto explica porque los sistemas tienden a formar este tipo de estructuras (aglomerados de partículas) que son más parecidas a un empaquetamiento que a una cadena.

5.3. Configuración inicial.

Con el fin de determinar la influencia de la configuración inicial en la agregación en los sistemas diluidos electrostáticos se llevaron a cabo algunas simulaciones de forma paralela a las anteriores.

La primera parte de este proceso consistió en realizar simulaciones de un sistema con densidad ρ a diferentes temperaturas. Este proceso es el mismo que se llevó a cabo en la primera parte, es decir, para cada temperatura T se sitúa a un conjunto de partículas dentro de una celda cúbica de simulación. Se realiza la simulación a una temperatura dada. Para la siguiente temperatura se hace nuevamente el proceso de establecer un conjunto de partículas en una celda cúbica. De tal forma que todos los sistemas tienen configuraciones iniciales independientes.

Por otro lado se realizó una simulación de un sistema con la misma densidad ρ a la temperatura más baja que haya sido utilizada en el proceso anterior ($T=270,15$ K). Una vez finalizado este proceso se toma la configuración final del sistema y se realiza una Dinámica Molecular con ella aumentando la temperatura un ΔT .

Este proceso se llevó a cabo hasta alcanzar la temperatura más alta utilizada en este trabajo ($T=308,15$ K). Por lo tanto en esta parte, la configuración inicial de cada simulación es la configuración final de la simulación realizada a una temperatura

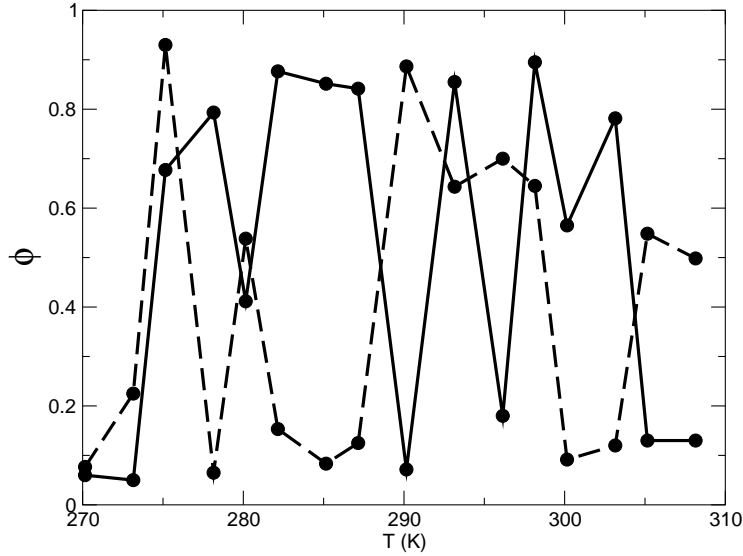


Figura 5.12: Comparación de la fracción de partículas agregadas en función de la temperatura a una densidad de $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Aquí, la línea continua corresponde al sistema en el cual cada configuración inicial fue independiente de las demás simulaciones. La línea discontinua corresponde al sistema en que las configuraciones iniciales para cada temperatura fueron las configuraciones finales de la temperatura anterior.

menor.

Se utilizó un sistema con densidad $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ para ambos casos.

Los resultados de la fracción agregada de estas simulaciones son mostrados en la figura 5.12. En esta gráfica se puede observar que el comportamiento oscilatorio que ha estado presente en los demás sistemas vuelve a presentarse. Los valores obtenidos de fracción agregada no son los mismos para las mismas temperaturas debido a que la configuración inicial fue otra, no obstante, el comportamiento del sistema en el intervalo de temperaturas utilizado es el mismo.

5.4. Energía Térmica ($k_B T$).

En la tabla 5.2 se muestra la energía configuracional de cada sistema de los estudiados en esta parte de la investigación. Aquí la energía configuracional es $E^*=E/Nk_B T$, por tanto, es adimensional y también es una comparación directa

Temperatura (K)	N = 700	N = 600	N = 500	N = 400	N = 300
270.15	0.2199	0.2123	0.8396	0.1451	0.4139
273.15	0.2537	0.1746	0.2782	0.1434	0.1380
275.15	0.3481	0.6281	1.0167	0.1489	0.1288
278.15	1.0535	0.9996	0.5607	0.9381	1.1692
280.15	1.0463	0.5445	0.5103	0.1602	0.3553
282.15	0.2448	1.1072	0.1657	0.5008	0.1462
285.15	0.4281	1.1384	0.8428	1.1556	0.1289
287.15	0.3438	1.0929	0.8684	0.1556	1.1444
290.15	0.1763	0.2050	0.1930	0.1509	0.1308
293.15	1.0750	1.1222	0.1750	1.0446	0.1416
296.15	0.2403	0.2497	0.6059	1.1088	0.1310
298.15	1.2815	0.9812	0.8733	0.1505	0.0890
300.15	0.9575	0.7951	0.4156	0.1528	0.4955
303.15	0.2616	0.9567	0.1683	0.6369	1.1876
305.15	0.1872	0.2703	0.3311	0.1636	0.1378
308.15	0.1962	0.2675	0.1703	1.1782	0.8149

Cuadro 5.2: Energía configuracional ($J/Nk_B T$) obtenida en los sistemas simulados a distintas temperaturas T y densidad ρ . Aquí, el volumen es constante y por tanto el número de partículas N es la variable que va cambiando.

con la energía térmica ($k_B T$) por partícula.

En la figura 5.13 y en la tabla 5.3 se pueden observar los resultados de las simulaciones en función de la temperatura de los sistemas electrostáticos diluidos con respecto a la fracción agregada ϕ .

La agregación de los sistemas electrostáticos presenta un comportamiento muy variable conforme la temperatura cambia dentro del intervalo de temperaturas escogido. Esto puede ser explicado si tomamos en cuenta la comparación entre la energía térmica y la energía configuracional de cada sistema (ver tabla 5.2). En las simulaciones lo que se obtiene es la energía configuracional del sistema dividida entre el parámetro energético $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura, de tal forma que lo que se muestra es la energía configuracional del sistema comparada con la energía térmica.

Con este resultado podemos determinar si la interacción de las partículas es más intensa que la energía térmica $k_B T$. Si esto sucede, las partículas tenderán a asociarse en agregados o cúmulos debido a que la interacción de Coulomb es atractiva entre partículas cargadas de forma opuesta.

De la misma forma, si la energía configuracional es menor que la energía térmica, lo que podemos esperar es que no se presente la agregación. Ya que este resultado muestra que la energía cinética de las partículas es más grande que la interacción

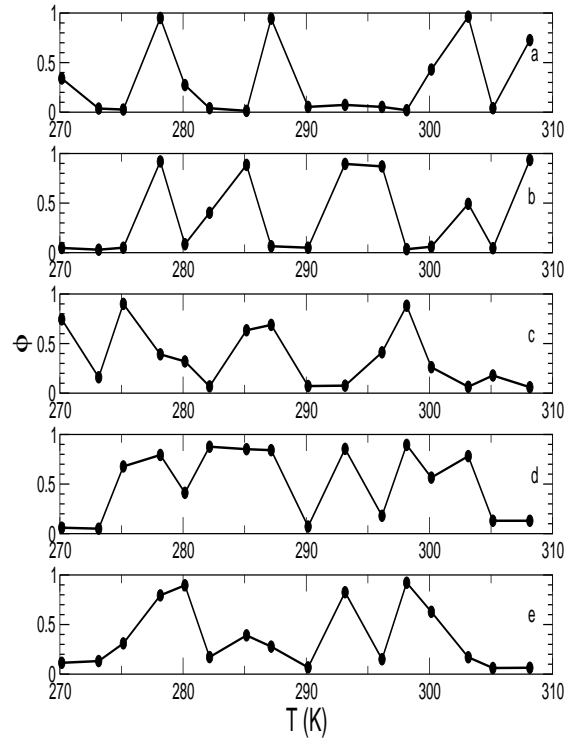


Figura 5.13: Fracción de partículas agregadas en función de la temperatura. Comparación de las simulaciones realizadas para las distintas densidades. a) $\rho=1,788 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. b) $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. c) $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. d) $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. e) $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

electrostática que hace que las partículas se atraigan.

Lo anterior fue observado en los resultados obtenidos en las simulaciones. Las energías configuracionales menores a $k_B T$ no presentan agregación o la presentan de una forma poco considerable mientras que en los sistemas que presentaron energías de interacción mayores a $k_B T$ se pudo observar la formación de estructuras agregadas grandes.

Si se calcula la energía de interacción entre dos partículas en una celda cristalina, por ejemplo de NaCl, se encontrará que a temperatura ambiente esta interacción es $\approx 200 k_B T$, de tal forma que este sistema tiene una configuración que no se ve afectada por la energía térmica y por tanto este compuesto es un sólido estable a

Temperatura (K)	N = 700	N = 600	N = 500	N = 400	N = 300
270.15	0.1143	0.0600	0.7440	0.0475	0.3400
273.15	0.1314	0.0500	0.1600	0.0300	0.0366
275.15	0.3100	0.6771	0.9000	0.0500	0.0267
278.15	0.7943	0.7933	0.3920	0.9200	0.9500
280.15	0.8957	0.4116	0.3200	0.0850	0.2733
282.15	0.1714	0.8766	0.0680	0.4025	0.0400
285.15	0.3911	0.8516	0.6340	0.8850	0.0133
287.15	0.2771	0.8416	0.6880	0.0650	0.9433
290.15	0.0671	0.0716	0.0720	0.0500	0.0533
293.15	0.8257	0.8550	0.0760	0.8950	0.0733
296.15	0.1500	0.1800	0.4120	0.8700	0.0533
298.15	0.9214	0.8550	0.8820	0.0350	0.0200
300.15	0.6286	0.5650	0.2620	0.0600	0.4300
303.15	0.1700	0.7816	0.0640	0.4925	0.9633
305.15	0.0614	0.2883	0.1780	0.0450	0.0400
308.15	0.0643	0.3000	0.0600	0.9350	0.7266

Cuadro 5.3: Fracción agregada para cada sistema simulado a distintas temperaturas T y densidad ρ .

temperatura ambiente [60]. Esto se menciona ya que para los sistemas electrostáticos simulados en este trabajo se realiza una comparación semejante para determinar la estabilidad de las estructuras agregadas que se forman en él.

Al analizar los resultados mostrados en las tablas 5.2 y 5.3 se puede observar que las energías configuracionales de los sistemas simulados tienen magnitudes del orden de la energía térmica.

Ahora, lo que se observa una vez analizadas las estructuras formadas es que cuando la energía del sistema es menor a $k_B T$ el sistema no presenta la formación de cúmulos de partículas ($E < 0.6 k_B T$). Esto es de esperarse debido a que el resultado significa que la energía de interacción no es tan intensa como la energía térmica.

Cuando la energía de interacción se va acercando al valor de $k_B T$ ($E \approx k_B T$), e incluso la supera, podemos observar que todos estos sistemas presentan formación de cadenas, cúmulos y anillos. Por otro lado, aunque la energía de interacción sea mayor que la térmica, aún sigue siendo del orden de magnitud de ésta, de tal forma que debe existir un balance entre estas dos energías en el cual las partículas finalmente se agrupan o no lo hacen. Esto puede explicar porque las partículas con ligeros cambios en la temperatura se comportan de la forma en que muestran los resultados de la tabla 5.3. En este caso estamos dentro de una región que presenta características de *meta-estabilidad* para este sistema.

Temperatura (K)	ϕ (fracción agregada)
615	0.0914
618	0.0886
621	0.0543
624	0.0871
627	0.0571
850	0.0700

Cuadro 5.4: Fracción agregada para cada sistema simulado a temperaturas altas donde la interacción electrostática es menor a la energía térmica.

Utilizando la ecuación 3.1 se puede hacer un cálculo de la energía de interacción máxima que el sistema podría tener. Ésta se presenta cuando las partículas están unidas a la distancia mínima, es decir, su diámetro σ de centro a centro de esfera. Con este resultado ($E=8,616 \times 10^{-21}$ J) se puede calcular la temperatura de la energía térmica que correspondería a esta energía de interacción, esto se hace dividiendo la energía de interacción calculada entre la constante de Boltzmann. De esa forma obtenemos una temperatura en la cual se puede esperar que no se formen agregados debido a que la energía térmica siempre será mayor que la energía coulombica involucrada en el proceso.

Se realizaron simulaciones de sistemas diluidos a estas temperaturas y algunas más alrededor de ésta. Los resultados que se obtuvieron y que se muestran en la tabla 5.4, fueron congruentes con la hipótesis de que no se formarían agregados. Aunque el valor de la fracción agregada varía siempre es menor a $\phi=0,1$, eso significa que en estos sistemas no hay agregación, o que la que se presenta no es considerable.

La gráfica de la figura 5.14 muestra la función de distribución radial para un sistema de densidad $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ que fue simulado a una temperatura de $T=624$ K. Lo que se puede observar es que esta gráfica es congruente con los resultados de la agregación mostrados en la tabla 5.4. En la descripción de las partículas con signos opuestos se presenta un pico que describe a los pocos pares de partículas que se presentaron en el sistema.

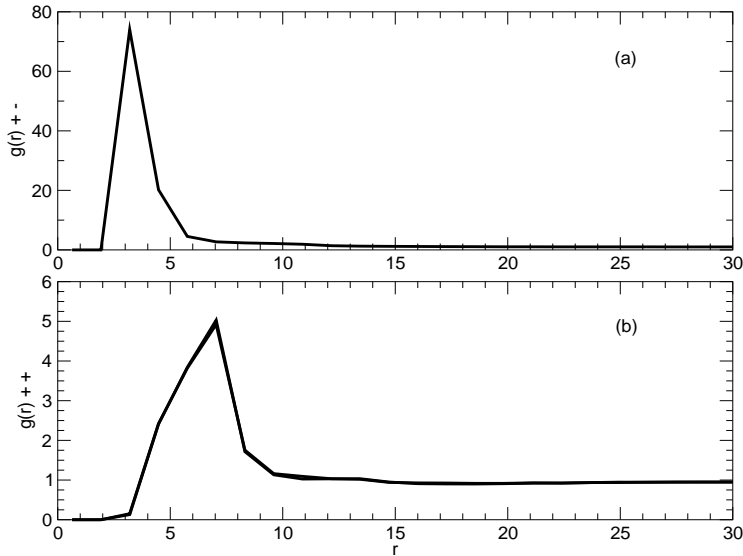


Figura 5.14: Función de distribución radial de un sistema simulado a una temperatura de $T=624$ K. a) $g(r)$ para partículas con carga opuesta. b) $g(r)$ para partículas con cargas iguales. Notar la diferencia en la escala de las gráficas.

El pico que se observa en la descripción de la interacción de las partículas con cargas iguales representa a algunas partículas que formaron cúmulos de 3 partículas, sin embargo esta formación de estructuras no es significativa. esto es evidente al observar la escala de la gráfica (figura 5.14), de hecho en los resultados de este sistema, se encontraron solamente 3 cúmulos de esta clase.

Por último, se realizó una simulación de un sistema electrostático con la misma densidad a una temperatura de $T=850$ K. La función de distribución radial se muestra en la figura 5.15. Aquí se puede observar que entre las partículas con cargas iguales no hay asociación y se presenta un comportamiento típico de fluido diluido [61]. Solamente hay algunos pocos pares de partículas. Esto se observa en la altura del pico para la interacción de partículas con carga opuesta (línea discontinua).

Este resultado es el esperado ya que en este caso la energía térmica es más intensa que la energía de Coulomb. En consecuencia no hay formación de estructuras agregadas. En esta simulación la fracción agregada fue de $\phi=0.07$ debido a los pares de

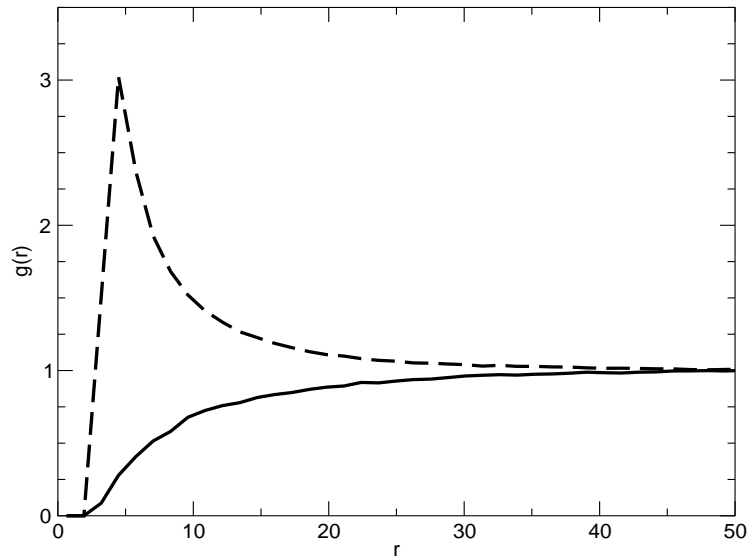


Figura 5.15: Función de distribución radial de un sistema simulado a una temperatura de $T=850$ K. La línea sólida describe la interacción de partículas con cargas iguales. La línea discontinua describe la interacción de partículas con carga opuesta.

partículas formados.

Capítulo 6

Densidad.

6.1. Metodología.

En esta parte del trabajo se utilizó una temperatura constante para las simulaciones realizadas ($T=298.15$ K). Las simulaciones se llevaron a cabo con varios sistemas de partículas a distintas densidades ($\rho=N/V$), aquí N es el número de partículas y V es el volumen de la celda de simulación como ya se mencionó. El volumen utilizado fue el mismo que se usó en las simulaciones con respecto a la temperatura ($L=256$ Å), y fue constante, por lo tanto el parámetro variable fue N . La configuración inicial del sistema de partículas fue establecida de forma aleatoria. Se utilizaron condiciones periódicas de frontera y el radio de las partículas fue de $\sigma=3,41$ Å.

Los resultados obtenidos son analizados estructuralmente determinando la formación de agregados y observando la función de distribución radial de las partículas en el sistema.

La tabla 6.1 muestra las simulaciones realizadas con respecto a la densidad del sistema. El volumen ocupado es el volumen total de las partículas dividido entre el volumen de la celda cúbica de simulación.

Las simulaciones fueron realizadas utilizando un tamaño de paso igual a $\delta t=0.00395$ durante 180000 ciclos de simulación es decir, el sistema fue estudiado durante un promedio de 710 ps. Una vez que estas simulaciones terminaron cada sistema se corrió otros 180000 ciclos de simulación con un tamaño de paso más pequeño, $\delta t=0.0009$

Número de partículas	$\rho X 10^{-5} (\text{\AA}^{-3})$	% Volumen ocupado
300	1.788	0.03712
350	2.086	0.04331
400	2.384	0.04950
420	2.503	0.05197
430	2.563	0.05321
440	2.623	0.05445
450	2.682	0.05568
480	2.861	0.05940
500	2.980	0.06187
520	3.099	0.06435
550	3.278	0.06806
580	3.457	0.07177
600	3.576	0.07425
620	3.695	0.07672
640	3.815	0.07920
660	3.934	0.08167
680	4.053	0.08415
700	4.172	0.08662
720	4.291	0.08910
740	4.411	0.09157
760	4.530	0.09405
780	4.649	0.09652
800	4.768	0.09899
900	5.364	0.11137
1000	5.960	0.12375
1100	6.556	0.13612
1200	7.153	0.14849
1300	7.749	0.16087
1400	8.345	0.17325
1500	8.941	0.18562
1600	9.537	0.19799
1700	10.132	0.21037
1800	10.729	0.22274
1900	11.325	0.23512
2000	11.921	0.24749

Cuadro 6.1: Simulaciones realizadas hasta alcanzar el equilibrio termodinámico para determinar la influencia de la densidad ρ en la formación de estructuras agregadas de partículas. La temperatura del proceso fue $T=298.15$ K.

ps. Este proceso se realizó para corroborar la estabilidad de los agregados formados en el sistema.

Un criterio para determinar el momento adecuado en el que una simulación se puede considerar terminada es el tamaño de la fluctuación de la energía configuracional del sistema. Este es el criterio utilizado en este trabajo. Las interacciones electrostáticas entre las partículas en ocasiones determinan la agregación, sin embargo, la energía térmica juega un papel preponderante en este trabajo y será analizada posteriormente.

6.2. Resultados.

Fracción agregada ϕ y Funciones de distribución radial $g(r)$.

El primer sistema simulado fue el de densidad $\rho=1,788 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$ (300 partículas dentro de la celda de simulación mencionada).

En la gráfica que se muestra en la figura 6.1a se observa un comportamiento típico de sistema diluido [61, 62].

Aquí, la fracción agregada fue de $\phi=0,02$.

El sistema siguiente fue el que consistió de 400 partículas, con una densidad de $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$.

Aquí el sistema muestra resultados semejantes al anterior (figura 6.1 b) con comportamiento de fluido diluido para la interacción de partículas con cargas iguales y un pico en la interacción de partículas con carga opuesta.

En este caso, como en la densidad anterior, el sistema muestra la formación de clusters de a lo mas tres partículas. La agregación fue de $\phi = 0,035$.

La fracción agregada cuyo rango es el mismo que para el sistema anterior indica que el sistema es homogéneo, es decir, que la configuración espacial de las partículas es tal que éstas se encuentran dispersas en el medio y no se agregan. Las estructuras formadas son de menos de tres partículas.

Si se piensa en términos del volumen ocupado por las partículas es claro que el espacio entre las partículas es muy grande comparado con el volumen de cada partícula,

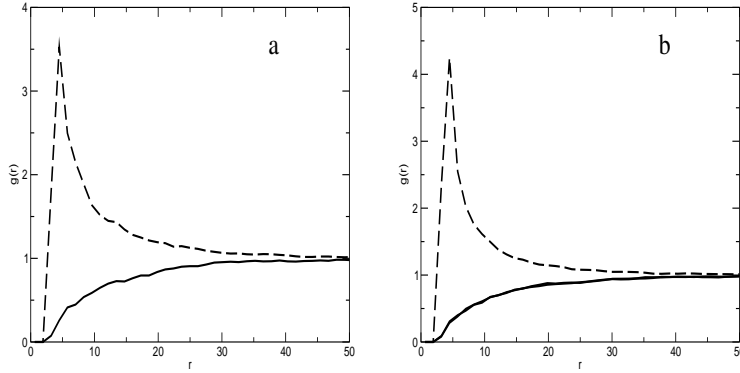


Figura 6.1: Funciones de distribución radial de dos sistemas. a) Sistema de 300 partículas con una densidad de $\rho=1,788 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. b) Sistema de 400 partículas con una densidad de $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. La línea discontinúa describe la interacción de partículas con carga eléctrica opuesta. La línea continúa describe la interacción de partículas con cargas iguales.

esto es, $\beta_o = (NV_e)/(V_T)$. Donde N es el número de partículas, V_e es el volumen de una partícula ($\sigma=3.41 \text{ \AA}$) y V_T es el volumen total de la celda de simulación ($L=256 \text{ \AA}$). En este trabajo β_o fue desde $3,71 \times 10^{-4}$ hasta $2,47 \times 10^{-3}$ (tabla 6.1).

En la figura 6.2 se presenta la $g(r)$ para el sistema de 420 partículas, con densidad de $\rho=2,503 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

Lo que podemos observar en esta función de distribución es que algunas partículas con carga opuesta se unen de la misma forma que algunas con cargas iguales. Esto se observa en la gráfica con la formación de pequeños picos (figura 6.2b) para la interacción de partículas cargadas con el mismo signo. El pico principal de la gráfica de la interacción de partículas con cargas iguales se encuentra a una r que tiene el valor aproximado a dos diámetros de partícula (σ). Esto significa que las partículas con cargas iguales se encuentran estructuradas básicamente de forma alternada con las cargas opuestas. En este caso, se obtuvieron, una vez mas, cúmulos de dos partículas y solamente uno o dos de tres partículas, esto es un resultado esperado dada la $g(r)$. Aquí, la fracción agregada fue de $\phi = 0,46$ y es debida principalmente a los pares de partículas formados.

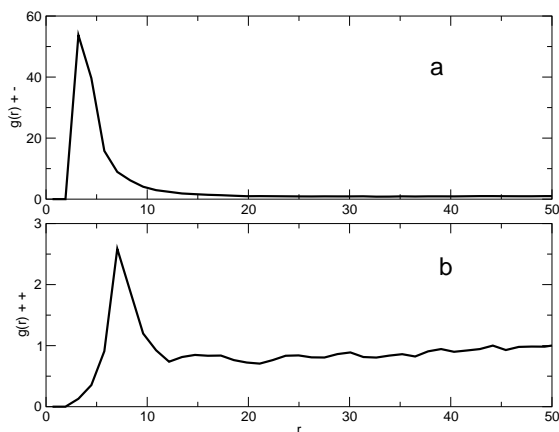


Figura 6.2: Función de distribución radial de un sistema de 420 partículas. a) Interacción de partículas con carga eléctrica opuesta. b) Interacción de partículas con cargas iguales. Se debe tomar en cuenta la escala de ambas gráficas.

Es importante notar que es en esta densidad en la que su comienza a observar un comportamiento distinto del típico observado en los sistemas altamente diluidos.

Los sistemas siguientes fueron los de $N=430$ y $N=440$ partículas ($\rho=2,563 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ y $\rho=2,623 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$, respectivamente).

La $g(r)$ que se muestra en la figura 6.3a corresponde al sistema de 430 partículas. Aquí, nuevamente se presenta una función de distribución típica de un sistema diluido para la interacción de partículas cargadas con el mismo signo. Por otro lado, en la interacción de partículas cargadas de forma opuesta encontramos un pequeño pico que indica que en la estructura existen algunas asociaciones de partículas con signo opuesto; al analizar la presencia de agregados en el sistema encontramos que no se forman cúmulos de más de 3 partículas. Para este sistema $\phi = 0,06$.

Una vez más, la función de distribución radial es un reflejo de la fracción agregada obtenida en este sistema diluido. Aunque este es un sistema más denso que los anteriores el espacio intermolecular sigue siendo muy grande, ya que la fracción de volumen ocupada por las partículas es ≈ 0.0005

La función de distribución que se muestra en la figura 6.3b corresponde al sistema de

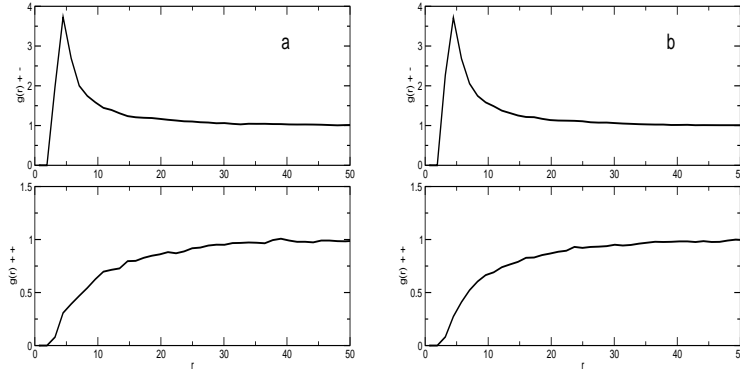


Figura 6.3: Funciones de distribución radial de dos sistemas. a) Sistema de 430 partículas con una densidad de $\rho=2,563 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. b) Sistema de 440 partículas con una densidad de $\rho=2,623 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

440 partículas con una densidad de $\rho=2,623 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Esta función es muy parecida a la del sistema anterior, y los resultados de agregación son muy semejantes. No se encontraron cúmulos o agregados de más de 3 partículas y la fracción agregada fue de $\phi = 0,032$.

Es interesante que al analizar los resultados de un sistema menos denso ($\rho=2,503 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$) se encontró la formación de pequeñas estructuras y una fracción agregada alta comparada con la observada en los siguientes sistemas ($\rho=2,563 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$, $\rho=2,623 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$).

Cuando aumentamos la densidad a $\rho=2,682 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=450) la fracción agregada que muestra el sistema es alta comparada con la que mostraron los sistemas anteriores. En este sistema la fracción agregada fue de $\phi=0,73$.

Este resultado se refleja en la presencia de estructuras de más partículas, algunos de los cuales se muestran a continuación. La función de distribución (figura 6.4a) muestra un pico en la interacción de partículas cargadas con el mismo signo, lo cual indica que en el sistema existen estructuras en las cuales se encuentran estas partículas agregadas.

En la figura 6.5 se pueden observar algunos de los agregados que se presentaron en este sistema simulado.

El sistema siguiente es el de densidad $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=500). En esta simu-

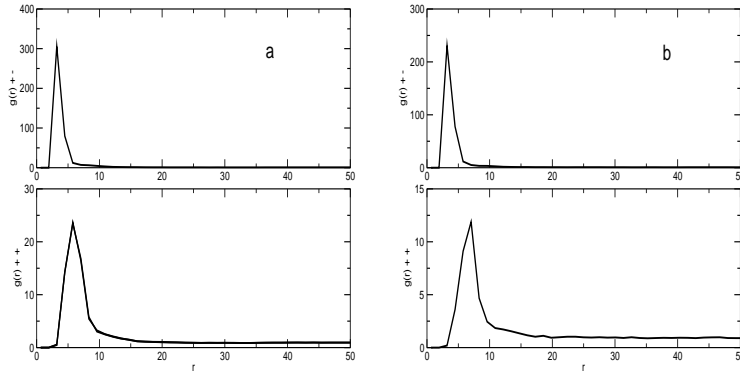


Figura 6.4: Funciones de distribución radial de dos sistemas. a) Sistema de 450 partículas con una densidad de $\rho=2,682 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. b) Sistema de 500 partículas con una densidad de $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

lación se formaron estructuras de hasta 6 partículas aunque en realidad son pocas. En términos de la agregación, las estructuras más frecuentes son las de 4 partículas. Aquí se obtuvo una fracción agregada de $\phi=0,88$. En la función de distribución (figura 6.4b) se muestra la configuración de las partículas con cargas iguales y puede observarse que en el sistema algunas de estas partículas formaron junto con partículas de carga opuesta cúmulos como los mostrados en la figura 6.5.

A partir de estas densidades el sistema electrostático comenzó a presentar formación de estructuras y una fracción agregada considerable.

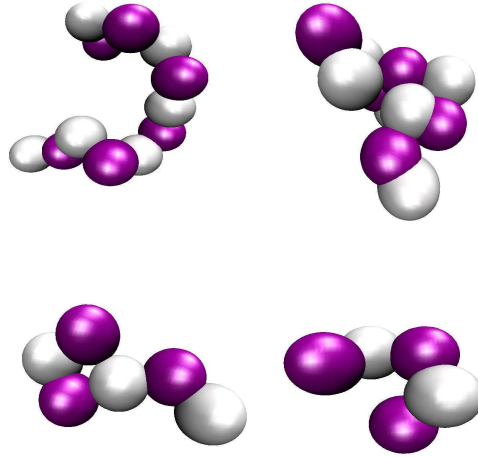


Figura 6.5: Cúmulos presentes en el sistema de densidad $\rho=2,682 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ y en el de $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Los colores de las partículas caracterizan las cargas positiva y negativa.

En la figura 6.6 se muestran algunas estructuras formadas en la simulación del sistema de densidad $\rho=3,278 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=550 partículas).

En esta simulación se encontró una fracción agregada de $\phi = 0,91$ y una gran variedad de cúmulos y cadenas de hasta 21 partículas. La función de distribución que este sistema muestra es parecida a la de los anteriores que presentaron una fracción agregada considerable ($\rho=2,682 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$, $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$).

Aumentamos la densidad del sistema a $\rho=3,457 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=580). En esta densidad el sistema electrostático no muestra una formación de estructuras agregadas considerable ($\phi=0,09$). Los agregados tiene como máximo tres partículas. Aunque los principales son pares de partículas.

El sistema siguiente en ser simulado fue el de densidad $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=600 partículas) y la fracción agregada aumentó a $\phi=0,29$.

En esta simulación se encontraron estructuras formadas por un máximo de tres partículas. La función de distribución radial para este sistema se muestra en la figu-

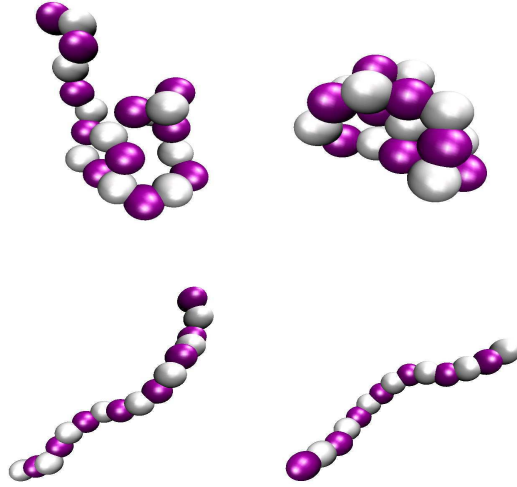


Figura 6.6: Cúmulos presentes en el sistema de densidad $\rho=3,278 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. Los colores de las partículas caracterizan las cargas positiva y negativa.

ra 6.7. Se puede observar un pico en la interacción de partículas con cargas iguales. Esto es debido a la formación de triadas de partículas. Las estructuras más frecuentes en este sistema fueron los pares de partículas y el valor de la fracción agregada se debe principalmente a estos.

Región de alta fracción agregada.

Dentro del intervalo de densidad escogido se encontró una región en la cual la formación de estructuras agregadas de partículas pareció verse favorecida. Debido a esto a partir del sistema de densidad $\rho=2,680 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=450 partículas) y hasta el sistema de densidad $\rho=4,768 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=800 partículas) llevamos a cabo simulaciones de los sistemas electrostáticos disminuyendo el incremento de la densidad para poder conocer el comportamiento del sistema dentro de esta región de una forma más profunda.

Un valor alto de la fracción agregada ϕ se obtuvo con el sistema de densidad $\rho=2,503 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=420 partículas) como ya se mostró. Sin embargo, la for-

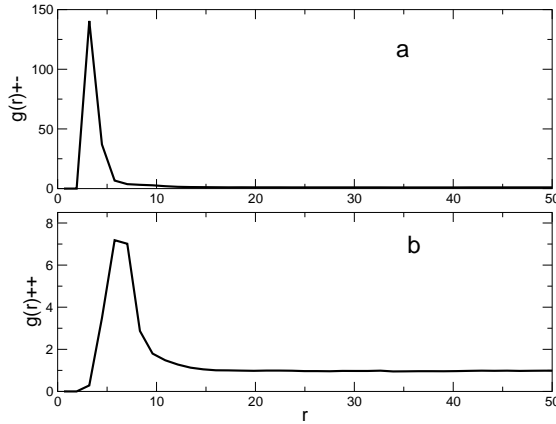


Figura 6.7: Función de distribución radial del sistema de densidad $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) Interacción de partículas con carga eléctrica opuesta. b) Interacción de partículas con cargas iguales. Tomar en cuenta la escala de las gráficas.

mación de estructuras comenzó a ser más notable desde el sistema con densidad $\rho=2,680 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=450$ partículas). En este punto llevamos a cabo simulaciones a densidades intermedias entre las densidades de $\rho=2,680 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ que corresponde al sistema de $N=450$ partículas y $\rho=4,768 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ que corresponde al sistema de $N=800$ partículas.

La tabla 6.2 muestra los resultados de estas simulaciones. En esta tabla se presentan los resultados de la fracción agregada y de la energía configuracional del sistema.

Como ya se mencionó anteriormente el sistema donde comenzamos a determinar la región mencionada fue el de $N=450$ partículas. En este sistema la fracción agregada fue de $\phi=0,73$.

Al aumentar la densidad a $\rho=2,857 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=480$) el sistema electrostático presentó una fracción agregada de $\phi=0,31$. En este sistema se pudieron observar estructuras de cuatro partículas e incluso dos formadas por seis partículas. Sin embargo, nuevamente los pares de partículas fueron las principales asociaciones en el sistema.

Después continuamos aumentando la densidad del sistema, al principio con un incremento de 30 partículas y a partir de $N=600$ con uno de 20 partículas.

N	$\rho X 10^{-5} (\text{\AA}^{-3})$	ϕ	Energía (J/NkT)
450	2.68	0.7333	0.8548
480	2.86	0.3086	0.5187
500	2.98	0.8820	0.8733
520	3.10	0.4057	0.5175
550	3.28	0.9127	1.1888
580	3.46	0.0879	0.2032
600	3.58	0.2900	0.6087
620	3.69	0.4548	0.7279
640	3.81	0.8562	1.1111
660	3.93	0.0848	0.1917
680	4.05	0.0853	0.1946
700	4.17	0.9214	1.2815
720	4.29	0.0944	0.2315
740	4.41	0.0783	0.3332
760	4.53	0.1013	0.1500
780	4.65	0.7769	1.0985
800	4.77	0.9775	1.4000

Cuadro 6.2: Resultados obtenidos de la fracción agregada ϕ dentro del intervalo de densidad donde se presentaron valores altos de este parámetro.

Como puede observarse en la tabla 6.2 y en la gráfica de la figura 6.8 una vez más el sistema muestra un comportamiento sensible con respecto a la formación de estructuras agregadas en él. Es decir, con ligeros cambios en las condiciones de simulación (en este caso la densidad ρ) la formación de estructuras se presenta. Este resultado es semejante al que observamos al estudiar el efecto de la temperatura en el capítulo anterior.

Cuando la densidad es de $\rho=2,980X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ (N=500 partículas) la fracción agregada aumentó a $\phi=0,88$. Este sistema fue descrito en la primera parte de este capítulo.

Cuando la densidad es de $\rho=3,099X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ (N=520 partículas) la fracción agregada mostrada es de $\phi=0,41$. Una vez más este valor se debe principalmente a pares de partículas formados. Este valor de fracción agregada es bajo y no representa una formación de estructuras grandes.

Como se ve en la figura 6.8 al aumentar la densidad a $\rho=3,278X10^{-5}$ (N=550) la fracción agregada es mucho mayor que la anterior ($\phi=0,91$). Es decir, al agregar 30 partículas al sistema el resultado es muy distinto. Se formaron estructuras de hasta 20 y 18 partículas. Los cúmulos de partículas formados en esta simulación fueron en su mayoría estructuras agrupadas de forma desordenada. Hubo pocas cadenas y muy pocas estructuras empacadas de forma ordenada.

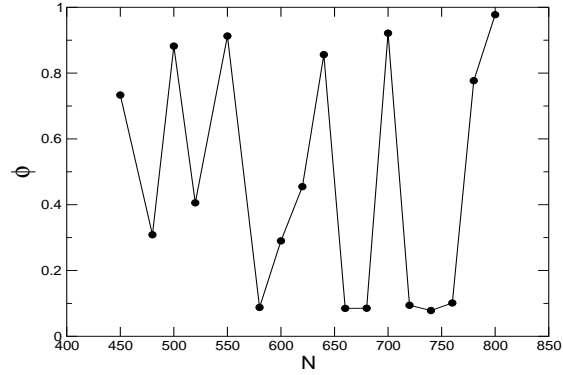


Figura 6.8: Fracción agregada para los sistemas que se encuentran dentro de la región de densidad que se observó que está favorecida por la formación de estructuras agregadas.

Al aumentar la densidad a $\rho=3,457 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$ con $N=580$ la formación de estructuras agregadas es poco considerable. Se agregaron 30 partículas al sistema anterior y la fracción agregada que presenta este nuevo sistema fue de $\phi=0,09$. Este es un valor muy bajo y representa muy pocas estructuras formadas. La mayoría son pares de partículas.

Con la densidad $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$ ($N=600$) la fracción agregada del sistema fue $\phi=0,29$. En este caso los agregados fueron principalmente pares de partículas y algunas triadas. Este valor de fracción agregada muestra una formación de estructuras poco considerable.

Al aumentar la densidad a $\rho=3,695 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$ ($N=620$ partículas) la fracción de partículas que forman estructuras fue de $\phi=0,45$. Una vez más este valor de agregación es debido en su mayor parte a los pares de partículas formados en el medio. Aunque en el sistema encontramos algunas estructuras formadas por 3, 4 y hasta 5 partículas.

Cuando la densidad aumentó a $\rho=3,815 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$ ($N=640$ partículas) la fracción agregada aumenta a $\phi=0,86$. Aquí, el sistema electrostático presentó incluso una estructura de 26 partículas. Las estructuras formadas en esta simulación fueron en su mayoría cúmulos desordenados de partículas. También encontramos algunas cadenas pero poco numerosas.

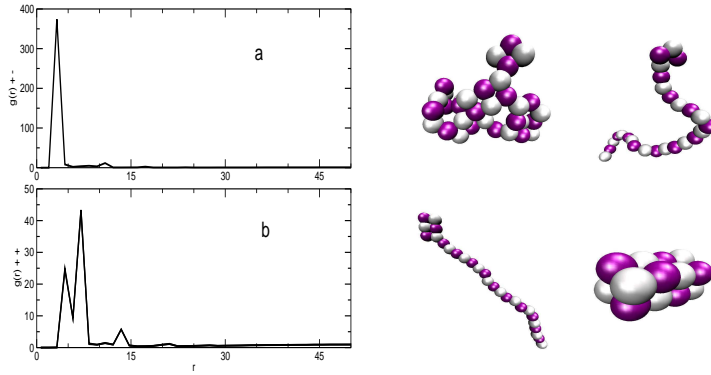


Figura 6.9: Función de distribución en un sistema de densidad $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) Interacción de partículas con carga eléctrica opuesta. b) Interacción de partículas con cargas iguales. En la figura de la derecha se muestran algunas estructuras formadas en el sistema. El color de las partículas caracteriza las cargas positiva y negativa asociadas con ellas.

Después, el sistema con una densidad de $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=660$ partículas) mostró una fracción agregada de $\phi=0,08$ la cual es muy baja y describe un sistema homogéneo.

Al observar la tabla 6.2 y la gráfica de la figura 6.8 se puede ver una vez más un comportamiento oscilatorio para la fracción agregada en términos de la densidad del sistema en un intervalo limitado de densidades dentro del nivel de dilución escogido. Dentro de este intervalo el sistema de $N=700$ partículas y $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ fue el que presentó las estructuras formadas por un número mayor de partículas.

Este sistema presentó una fracción agregada de $\phi=0,92$. Las estructuras presentes en esta simulación fueron de hasta 33 partículas. En este sistema estuvieron presentes diversas formas de agregación, cadenas, cúmulos desordenados e incluso algunas estructuras empaquetadas de forma ordenada como se muestran en la figura 6.9.

En esta figura también se presenta la función de distribución radial para esta densidad. Esta función es analizada más adelante por ser este un sistema representativo de la formación de estructuras en el sistema electrostático dentro del régimen de dilución escogido.

Los resultados muestran que al aumentar la densidad hasta $\rho=4,649 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ con

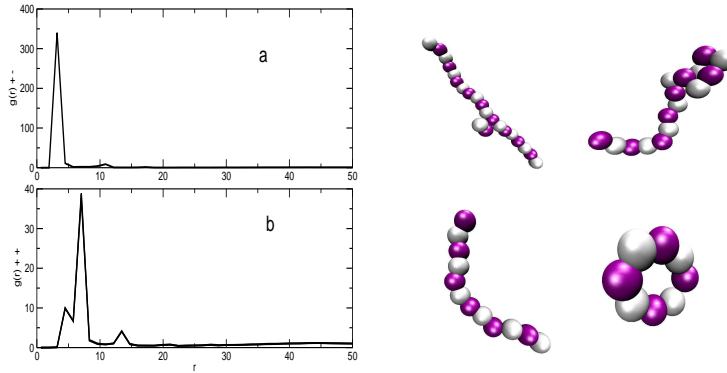


Figura 6.10: Función de distribución en un sistema de densidad $\rho=4,768X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$. a) Interacción de partículas con carga eléctrica opuesta. b) Interacción de partículas con cargas iguales. En la figura de la derecha se muestran algunas estructuras formadas en el sistema. El color de las partículas caracteriza las cargas positiva y negativa asociadas con ellas.

N=780 partículas la fracción agregada vuelve a presentar un valor considerable. Los sistemas de densidades $\rho=4,291X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$, $\rho=4,411X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$, $\rho=4,530X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ (N=720, 740 y 760 respectivamente) mostraron un fracción agregada poco considerable. En este sistema mencionado de densidad $\rho=4,649X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ la fracción agregada fue de $\phi=0,77$. El sistema presentó principalmente estructuras agregadas de forma desordenada.

Al aumentar la densidad a $\rho=4,768X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ con N=800 partículas el sistema presentó el valor de fracción agregada más alto obtenido en este trabajo ($\phi=0,98$). La función de distribución radial para este sistema se muestra en la figura 6.10. En esta figura también se muestran algunas estructuras formadas en esta simulación. En esta simulación se forman cadenas largas de hasta 21 partículas, también encontramos la formación de anillos y algunos cúmulos amorfos.

En este sistema las estructuras en forma de cadena fueron las más frecuentes.

La $g(r)$ de este sistema es analizada más adelante por ser la función de un sistema que presenta un valor alto de la fracción agregada.

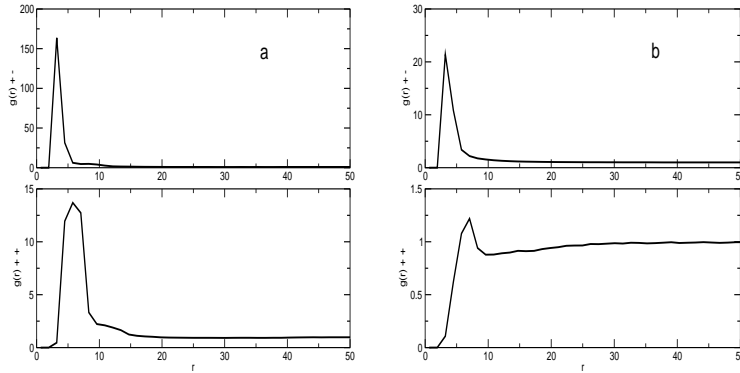


Figura 6.11: a) Función de distribución en un sistema de 900 partículas, $\rho=5,364X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$. b) Función de distribución en un sistema de 1000 partículas, $\rho=5,960X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$.

Región de baja fracción agregada.

A partir del sistema de densidad $\rho=5,364X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ ($N=900$ partículas) los resultados obtenidos mostraron que la fracción agregada en el sistema electrostático comenzaba a decrecer. En este sistema no se formaron cúmulos tan grandes como en los anteriores. La estructura más grande tiene 10 partículas, también encontramos cúmulos y cadenas de 6 y 5 partículas. La fracción agregada fue de $\phi=0,45$. La función de distribución radial de este sistema se muestra en la figura 6.11a. En esta gráfica se puede observar que aún existe asociación entre partículas con cargas iguales. Sin embargo la fracción agregada está dada en su mayor parte por pares de partículas. Al aumentar la densidad a $\rho=5,960X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ la fracción agregada disminuye.

A esta densidad el sistema presenta una fracción agregada de $\phi=0,11$ con la formación de cúmulos de 4 partículas como máximo. En la figura 6.11b se puede observar la función de distribución radial de este sistema.

Esta función una vez más muestra un pico en la interacción de partículas con cargas iguales. Sin embargo este pico no es muy grande comparado con los obtenidos en los sistemas con alta agregación.

Cuando realizamos la simulación del sistema de $N=1100$ partículas cuya densidad es $\rho=6,556X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ podemos observar en la función de distribución radial (figura 6.12a) para las partículas con cargas iguales la presencia de un pico a una distancia

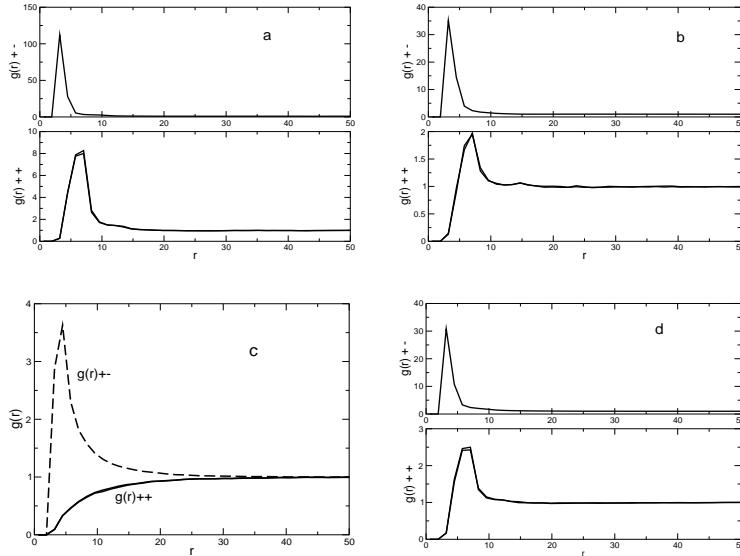


Figura 6.12: Función de distribución radial para cuatro sistemas de densidad distinta. a) $N=1100$ partículas, $\rho=6,556 \times 10^{-5}$. b) $N=1200$ partículas, $\rho=7,152 \times 10^{-5}$. c) $N=1300$ partículas, $\rho=7,748 \times 10^{-5}$. d) $N=1400$ partículas, $\rho=8,345 \times 10^{-5}$. Notar la escala de las gráficas.

cercana a dos diámetros σ de partícula.

Esto es debido a que el sistema presentó estructuras de no más de tres partículas. Por lo tanto hay una partícula de carga opuesta entre cada par de partículas con cargas iguales en los cúmulos formados. Aquí la fracción agregada que se obtuvo fue de $\phi=0,11$.

El siguiente sistema simulado fue el de densidad $\rho=7,152 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=1200$ partículas).

En este caso la fracción agregada fue de $\phi=0,21$ y las estructuras más grandes están formadas de tres partículas. Aquí la agregación no es considerable y eso puede observarse en la función de distribución (figura 6.12b).

Como se puede observar en la figura, la función de distribución radial es semejante a la del sistema anterior.

Al aumentar la densidad a $\rho=7,748 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ con $N=1300$ se obtuvo una fracción

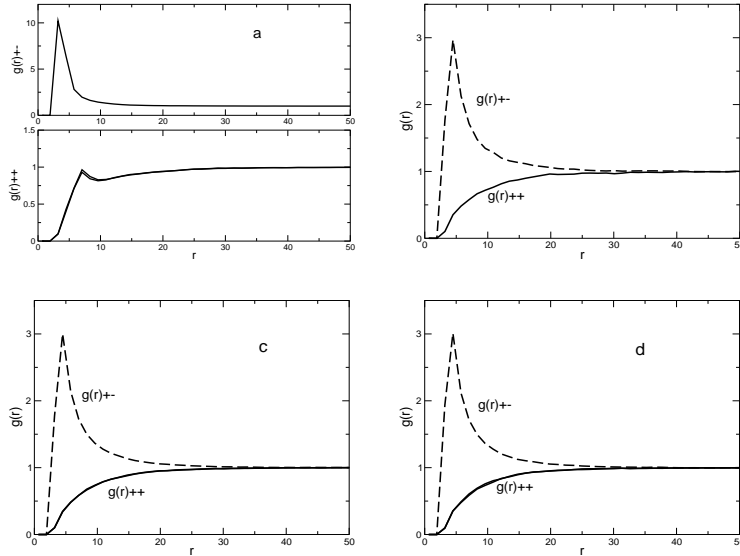


Figura 6.13: Función de distribución radial para cuatro sistemas de densidad distinta. a) $N=1500$ partículas, $\rho=8,941 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. b) $N=1600$ partículas, $\rho=9,537 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. c) $N=1700$ partículas, $\rho=1,013 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$. d) $N=1800$ partículas, $\rho=1,073 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$. Notar la escala de las gráficas.

agregada de $\phi=0,11$. este resultado junto con los anteriores parecen indicar que el sistema electrostático se encuentra en una región de densidad donde la formación de estructuras no se ve favorecida, la función de distribución radial de este sistema se muestra en la figura 6.12c.

Esta $g(r)$ muestra un comportamiento típico de fluido diluido para la interacción de partículas con cargas iguales y un pequeño pico en la interacción de partículas con cargas opuestas. Es interesante notar que este tipo de función de distribución fue obtenida en los sistemas menos densos simulados en este trabajo (ver figura 6.1).

En la figura 6.12d se muestra la función de distribución radial para el sistema de densidad $\rho=8,344 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=1400$ partículas). Se puede observar un pico en la interacción de partículas con cargas iguales. Esta forma de la función es debida a la formación de algunas triadas de partículas.

En esta simulación, la fracción agregada fue de $\phi=0,13$. Este resultado es semejante a los anteriores y una vez más parece mostrar una tendencia del sistema electrostático

a la homogenización, es decir, el sistema parece encontrarse en una región de densidad donde no se favorece la agregación.

En la figura 6.13a se muestra la función de distribución radial para el sistema de densidad $\rho=8,941 \times 10^{-5} \text{Å}^{-3}$ con $N=1500$ partículas. En esta gráfica se puede observar que la interacción de las partículas con cargas iguales tiene una tendencia hacia el comportamiento de fluido diluido que hemos observado en funciones de sistemas anteriores (los menos densos por ejemplo). Del mismo modo se observa un pico presente en la gráfica de la interacción de partículas con cargas opuestas que es debido a la presencia de pares de partículas en el sistema. De hecho, el valor de la fracción agregada se debe principalmente a estos pares de partículas.

En este sistema la fracción agregada fue de $\phi=0,15$ y las estructuras más grandes formadas no consistieron de más de tres partículas.

La densidad fue una vez más aumentada a $N=1600$ partículas y una densidad de $\rho=9,533 \times 10^{-5} \text{Å}^{-3}$. La función de distribución radial de este sistema se muestra en la figura 6.13b. Aquí se puede ver nuevamente un comportamiento de fluido diluido para las partículas con cargas iguales. Este resultado es muy parecido al que se obtuvo en los sistemas más diluidos.

Aquí la fracción agregada obtenida fue de $\phi=0,16$. Se presentaron estructuras de un máximo de cuatro partículas. Aunque como ya se mencionó el valor de la fracción agregada estuvo determinado primordialmente por pares de partículas.

Al aumentar la densidad con $N=1700$ partículas ($\rho=1,013 \times 10^{-4} \text{Å}^{-3}$) la fracción agregada obtenida fue $\phi=0,15$ con la presencia de algunas pocas triadas de partículas y principalmente pares de éstas. La función de distribución radial de este sistema es la gráfica que se presenta en la figura 6.13c. Una vez más observamos el comportamiento que mostraron los sistemas más diluidos en el intervalo escogido.

Por otro lado, la fracción agregada muestra un valor semejante al que han mostrado los sistemas anteriores a partir del sistema de $N=1000$ ($\phi < 0.2$). Este valor indica una baja agregación.

El siguiente sistema simulado fue el de densidad de $\rho=1,073 \times 10^{-4} \text{Å}^{-3}$ ($N=1800$ partículas). En este sistema se presenta la formación de estructuras de hasta tres

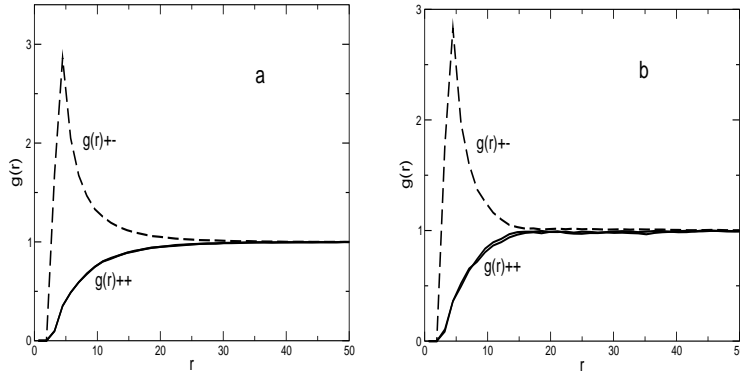


Figura 6.14: Función de distribución radial para dos sistemas de densidad distinta. a) $N=1900$ partículas, $\rho=1,132 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$ b) $N=2000$ partículas, $\rho=1,192 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$.

partículas. La agregación en realidad no es considerable, la fracción fue de $\phi=0,15$. Y la función de distribución radial muestra una vez más un comportamiento de fluido diluido en la interacción de partículas con la misma carga. Esto se puede observar en la figura 6.13d.

En la figura 6.14a se muestra la función de distribución radial para el siguiente sistema simulado. Este sistema es el de densidad de $\rho=1,132 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$ con $N=1900$ partículas. En esta gráfica se observa nuevamente el comportamiento que han presentado ya otros sistemas anteriores incluyendo a los menos densos. La $g(r)$ de partículas con cargas iguales es la típica para un fluido diluido y la $g(r)$ para partículas con carga opuesta presenta un pico que es debido a la presencia de los pares de partículas en el sistema.

En este sistema la fracción agregada fue de $\phi=0,17$ y una vez más este valor está determinado principalmente por los pares de partículas mencionados.

Dentro del intervalo de densidad escogido el último sistema fue el de $\rho=1,192 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=2000$ partículas).

Este sistema fue el más denso de los simulados en esta parte del trabajo. En este caso se obtuvo una fracción agregada de $\phi=0,16$, este sistema no presenta agregados grandes, el mayor es de 3 partículas. De nuevo podemos observar que las partículas

N	$\rho X 10^{-5} (\text{\AA}^{-3})$	ϕ	Energía (- J/NkT)
1000	5.96	0.1100	0.6343
1100	6.56	0.1082	0.7859
1200	7.15	0.2142	0.2555
1300	7.75	0.1100	0.2544
1400	8.34	0.1328	0.2470
1500	8.94	0.1533	0.2576
1600	9.54	0.1612	0.2622
1700	10.13	0.1523	0.2695
1800	10.73	0.1561	0.2761
1900	11.32	0.1710	0.2791
2000	11.92	0.1655	0.3002

Cuadro 6.3: Resultados obtenidos de la fracción agregada ϕ dentro del intervalo de densidad donde se presentaron valores bajos de fracción agregada.

con la misma carga se comportan dentro del sistema como un típico fluido diluido. La función de distribución para esta densidad se muestra en la figura 6.14b.

Como se mencionó anteriormente a partir del sistema de densidad $\rho=5,960 \times 10^{-5} \text{\AA}^{-3}$ (N=1000 partículas) el sistema electrostático comenzó a presentar un comportamiento más o menos constante con respecto a la fracción agregada conforme la densidad aumentaba. La tabla 6.3 muestra los resultados de fracción agregada para los sistemas con densidades más altas. En esta tabla se puede observar que estos sistemas muestran valores semejantes de ϕ (fracción agregada).

Como se observó, dentro de la región de densidad escogida para estas simulaciones, se encontró un intervalo en el cual el sistema presentó un comportamiento claramente sensible con respecto a la formación de estructuras agregadas conforme la densidad cambiaba. Este resultado es interesante porque cuando el valor de la densidad no estuvo dentro de ese intervalo el sistema mostró el típico comportamiento de un fluido sumamente diluido. No debemos olvidar que la región de densidad escogida para estas simulaciones es sumamente diluida.

Con el fin de comparar y comprobar que los resultados obtenidos no son un efecto del tamaño del sistema se realizaron simulaciones de sistemas con la misma densidad

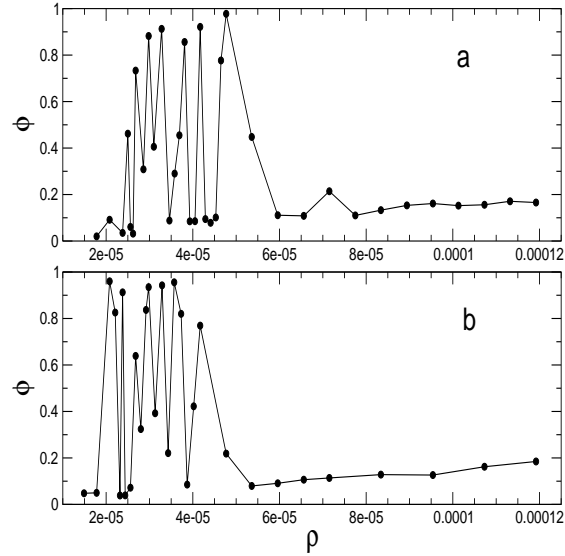


Figura 6.15: Aquí se muestra la comparación de ambos procesos de simulación. Se puede observar que la tendencia es la misma, es decir, que existe un intervalo de densidad en el cual el sistema presenta un comportamiento sumamente sensible en la formación de estructuras agregadas. a) Resultados para las simulaciones realizadas en un volumen de celda de simulación con $L=256 \text{ \AA}$. b) Resultados para las simulaciones realizadas en un volumen de celda de simulación con $L=322.54 \text{ \AA}$.

pero con un volumen mayor. En este caso, la celda de simulación tuvo el doble de volumen que la celda utilizada en las simulaciones anteriores. Las simulaciones de sistemas más grandes requieren de un tiempo mayor para su realización debido a que el número de cálculos de las interacciones aumenta.

En las gráficas de la figura 6.15 se muestran los resultados de la fracción agregada para ambos tipos de sistema.

En estas gráficas se puede apreciar la región dentro de la cual el sistema presentó un comportamiento sensible en la formación de estructuras agregadas. Se puede ver que esta región está situada hasta cierto punto entre los mismos límites dentro del intervalo de densidades utilizado, tanto para el sistema pequeño (figura 6.15a) como para el sistema cuyo volumen fue mayor (figura 6.15b).

Del mismo modo, también se puede observar que a partir de una densidad $\rho \approx 6 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ el sistema no presenta más agregación y su comportamiento es el de

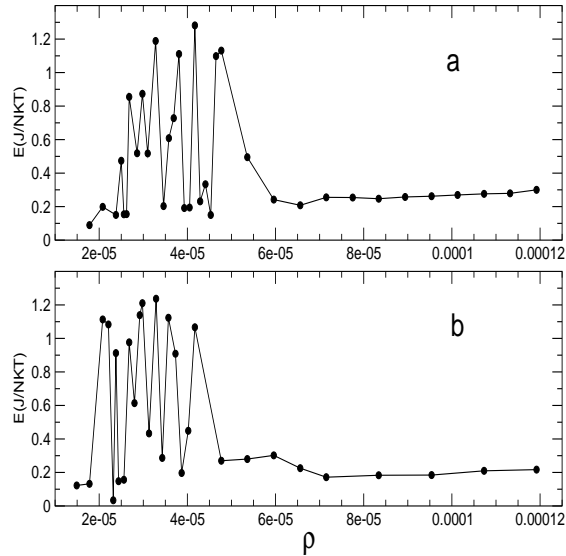


Figura 6.16: Aquí se muestra una comparación de la energía configuracional obtenida en las simulaciones. a) Resultados para las simulaciones realizadas en un volumen de celda de simulación con $L=256 \text{ \AA}$. b) Resultados para las simulaciones realizadas en un volumen de celda de simulación con $L=322.54 \text{ \AA}$.

un típico fluido diluido. Esto también fue corroborado estudiando las funciones de distribución radiales para los sistemas.

En las tablas presentadas en este capítulo (tabla 6.2 y 6.3) se presenta una vez más la energía configuracional del sistema electrostático. El resultado que se presenta es la energía configuracional por partícula.

En las gráficas que se presentan en la figura 6.16 se muestran los resultados de la energía configuracional para los sistemas. Mientras las partículas se encuentran más unidas su energía de interacción es más grande, es decir, cuando en el sistema la fracción agregada es grande, la energía también lo es comparada con la de los sistemas que permanecen homogéneos. Al comparar esta energía con la energía térmica $k_B T$ del proceso, la cual es la misma para todas las simulaciones debido a que la temperatura permaneció constante $T=298,15K$ se puede observar que cada vez que la energía coulombica configuracional del sistema es mayor que la energía térmica el sistema ve favorecida la formación de agregados de partículas. Por ejemplo, el sistema de 700 partículas ($U/Nk_B T=-1,2815$), en el cual encontramos los agregados

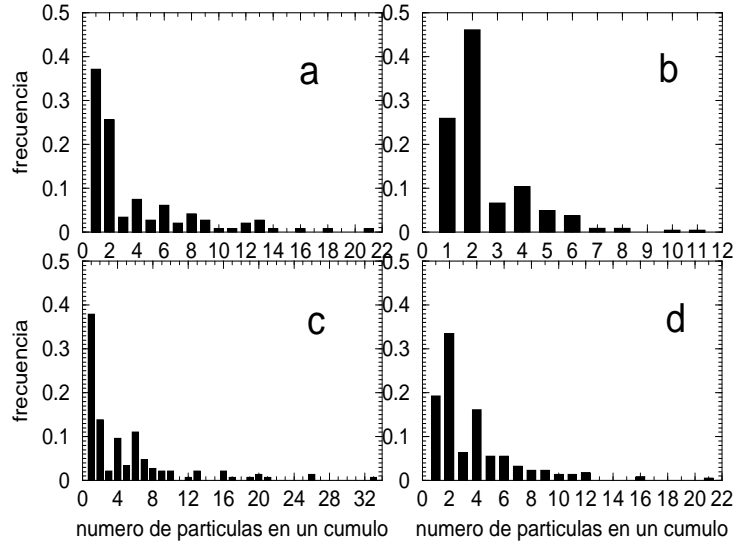


Figura 6.17: Frecuencia de cúmulos que contienen un número de partículas N para los sistemas que presentaron agregación en las simulaciones con respecto a la densidad. a) $\rho=3,278 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ b) $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ c) $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ d) $\rho=4,768 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

más grandes presentes en estas simulaciones. Del mismo modo cuando la energía es mucho menor que la térmica el sistema se presenta un comportamiento homogéneo sin agregados de muchas partículas. Un ejemplo de este hecho lo podemos observar en el sistema de 300 partículas ($U/Nk_B T = -0,0896$) si se analiza la función de distribución radial de este sistema se observa que la interacción de partículas con cargas iguales presenta el comportamiento típico de un fluido diluido y que la interacción de partículas con cargas opuestas presenta un pico pero no es muy grande, de tal forma que la agregación en este sistema es mínima.

En las gráficas de la figura 6.17 se presentan los resultados de algunos sistemas representativos de la agregación dentro de este intervalo de densidades. Aquí se muestra la frecuencia con que estuvieron presentes las estructuras agregadas formadas por un número N de partículas. Por ejemplo en la gráfica 6.17b se puede observar que los pares de partículas fueron incluso más frecuentes que las partículas

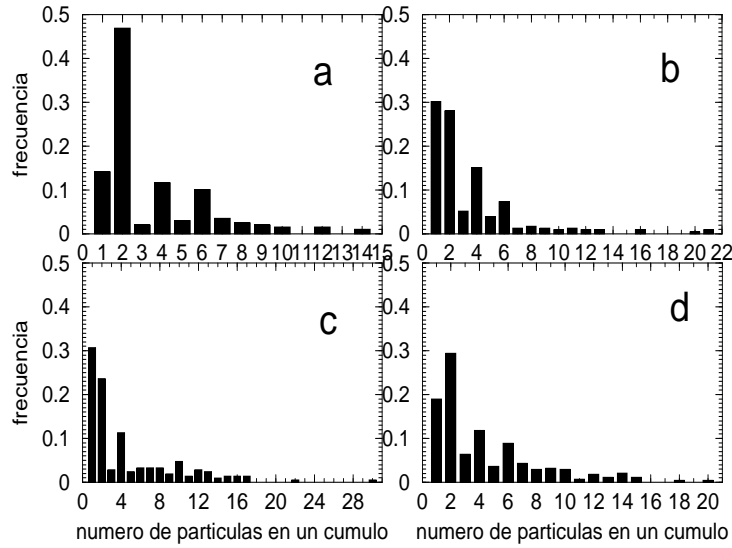


Figura 6.18: Frecuencia de cúmulos que contienen un número de partículas N para los sistemas que presentaron agregación en las simulaciones con respecto a la densidad. Estos son los resultados para los sistemas mayores con respecto a los originales. a) $\rho=2,086 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ b) $\rho=2,384 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ c) $\rho=2,980 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ d) $\rho=3,576 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$.

que no formaron parte de ninguna estructura.

Estas gráficas fueron normalizadas. Esta normalización fue realizada dividiendo el número de cúmulos de n partículas entre el número total de cúmulos presentes en el sistema.

Lo que puede observarse en estas gráficas es que los agregados predominantes son aquellos formados por pares de partículas. De hecho, los agregados compuestos de un número de partículas par, presentan una distribución con una tendencia descendente conforme aumenta el número de partículas presentes en una estructura agregada en el sistema. Por otro lado, la distribución del número de partículas presentes en los cúmulos compuestos por un número de partículas impar no presenta una tendencia clara.

En la figura 6.18 se presentan los resultados obtenidos en los sistemas cuyo volumen fue el doble del sistema inicial.

Los sistemas estudiados en la gráfica 6.18 son algunos de los más representativos de

la agregación en los sistemas simulados con el doble de volumen, es decir, aquellos que presentan la ϕ mayor.

Al comparar la figura 6.18 con la figura 6.17 se observa que también aquí los sistemas presentan una distribución que tiene una tendencia decreciente con respecto a la presencia de estructuras constituidas por un número de partículas par, mientras que aquellos constituidos con un número de partículas impar no presentan una tendencia clara.

Al observar este resultado es claro que en los sistemas electrostáticos estudiados, la formación de estructuras constituidas por un número de partículas par es favorecida, mientras que la formación de aquellas con constituidas por un número de partículas impar no lo es.

Debido al volumen del espacio que estos sistemas de partículas ocupan es de esperarse que si la densidad del sistema aumenta eventualmente la agregación se presentará, ya que al reducir el espacio libre para las partículas, la probabilidad de encontrarse con otras de carga opuesta será mayor y esto propiciará la agregación. De hecho, la densidad puede llegar a ser tan grande que el sistema de partículas forme un solo cúmulo con un número de partículas igual N .

Es por esta razón que el resultado obtenido es interesante. Porque describe una región en el régimen diluido donde a pesar de que el espacio libre para las partículas es muy grande (comparado con el diámetro σ de una partículas) éstas pueden presentar formación de estructuras

Mediante un estudio secuencial de densidades mayores se podría establecer el punto en el cual este tipo de sistemas comienzan a presentar agregación. La dificultad de hacer esto radica en el tiempo de simulación ya que para poder estudiar adecuadamente estos electrolitos el número de partículas interactuando tendría que aumentar de tal forma que para una densidad de $\rho=0.1$ tendríamos que utilizar un número de partículas de $N \approx 1677700$ (utilizando nuestro sistema). Esto significa mucho tiempo de máquina y hace poco práctico el uso de la Dinámica Molecular.

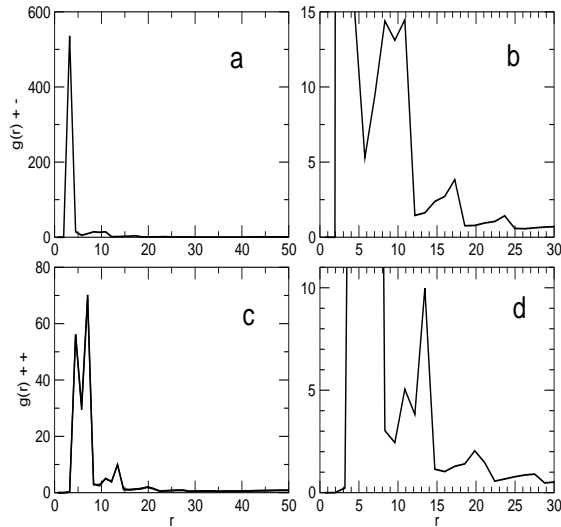


Figura 6.19: Función de distribución radial de un sistema de densidad $\rho=4,172E-5\text{\AA}^{-3}$. a) $g(r)$ de la interacción de partículas con signos opuestos. b) Acercamiento a la $g(r)$ de la interacción de las partículas con cargas opuestas. c) $g(r)$ de la interacción de partículas con la misma carga. d) Acercamiento a la $g(r)$ de la interacción de las partículas con cargas iguales.

Análisis de la función de Distribución Radial $g(r)$

Analizando la $g(r)$ es posible identificar la agregación, así como tener una idea de la forma de los agregados. Es decir, si son cúmulos ordenados, cadenas, empaquetamientos o simples estructuras agregadas de forma desordenada. Si el sistema no presenta agregación también se hace evidente en la $g(r)$.

En esta sección se analiza la $g(r)$ de dos sistemas representativos con respecto a la formación de estructuras agregadas dentro del intervalo de densidad escogido en este trabajo.

N=700 partículas., $\beta_o=8,66X10^{-4}$.

Primero se describe la $g(r)$ del sistema cuya densidad es $\rho=4,172X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$. Este sistema está constituido por 700 partículas.

interacción	r (Å)	r/ σ
+ -	3.20	0.938
+ - (*)	8.32	2.439
+ -	10.88	3.190
+ -	17.28	5.067
+ -	23.68	6.944
- - (*)	4.48	1.313
- -	7.04	2.064
- - (*)	10.88	3.190
- -	13.44	3.941
- -	21.12	6.193
- -	27.52	8.070

Cuadro 6.4: Distancias en las cuales se encuentran los picos en la función de distribución radial y su aproximación al compararse con σ . Estos resultados corresponden al sistema de 700 partículas con $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{Å}^{-3}$. (*) Corresponden a distancias que representan la formación de cúmulos en los sistemas.

Esta función de distribución radial puede verse en la figura 6.19. Aquí se presenta, por un lado la configuración de las partículas con cargas opuestas (figura 6.19a y figura 6.19b) y la configuración de las partículas con cargas iguales (figura 6.19c y figura 6.19d).

En la figura 6.19a se observa un pico grande que se encuentra a una distancia aproximadamente igual a un diametro de partícula σ . Esta parte de la gráfica representa a las partículas dentro de los agregados que están pegadas debido a la fuerza electrostática que hay entre ellas. El tamaño de este pico es debido a que para que se formen agregados necesariamente las partículas tienen que estar juntas, por eso este pico existe aún si los agregados son solamente de dos o tres partículas.

En la figura 6.19b se observa la misma $g(r)$ pero ahora la gráfica muestra el comportamiento de las partículas con cargas opuestas a distancias mayores a σ . Debido a la magnitud del pico correspondiente a σ esta parte de la gráfica tiene que mostrarse en detalle ya que en la figura 6.19a las características que serán descritas no pueden apreciarse.

El primer pico que se presenta está a una distancia de $r=8,32\text{Å}$ (figura 6.19b) lo cual es $\approx 2,5\sigma$, el segundo pico corresponde a una $r=10,88\text{Å}$, que es $\approx 3\sigma$, el tercer pico está a una distancia de $r=17,28\text{Å}$, que es $\approx 5\sigma$. Por último, se observa un pequeño pico a una distancia de $r=23,68\text{Å}$, y ésta es $\approx 7\sigma$.

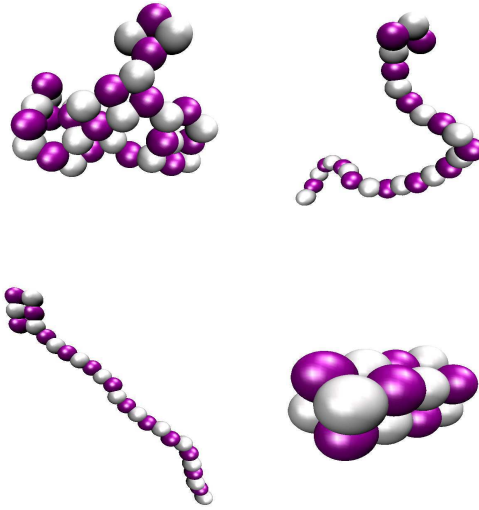


Figura 6.20: Algunos cúmulos representativos presentes en el sistema de densidad $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=700$).

Ahora, si analizamos la figura 6.19c, que muestra la configuración de las partículas con cargas iguales observamos un primer pico que se encuentra a $r=4,48 \text{ \AA}$, y que corresponde a $\approx 1,3\sigma$ y el siguiente es el pico más grande de esta gráfica en $r=7,04 \text{ \AA}$, esta distancia es $\approx 2\sigma$.

En la figura 6.19d, se presenta un acercamiento de la figura anterior en el cual se puede observar con detalle el comportamiento configuracional de las partículas a distancias mayores a 2σ . Existe un pico a una distancia de $r=10,88 \text{ \AA}$, la cual corresponde a $\approx 3\sigma$. Después se observa un pico a $r=13,44 \text{ \AA}$, que es $\approx 4\sigma$. El siguiente se encuentra a $r=19,84 \text{ \AA}$, que es $\approx 6\sigma$. El último pico que se observa se encuentra a $r=27,52 \text{ \AA}$, y corresponde a $\approx 8\sigma$.

Tanto en la $g(r)$ para las partículas con carga opuesta como en la $g(r)$ para las partículas con carga igual el primer pico de la función representa una estructura de agregados que no es lineal. Esto significa que en el sistema, la agregación ocurre y que no se forman solamente cadenas de partículas, en este caso por ejemplo, encontramos en el sistema cúmulos desordenados e incluso una serie de empaquetamientos de partículas cuya configuración implica un distancia entre las partículas constituyentes

que no es el que se espera en una configuración de cadena líneal.

Los resultados de este análisis se encuentran en la tabla 6.4. Algunas de las estructuras formadas pueden observarse en la figura 6.20.

N=800 partículas., $\beta_o=9,89X10^{-4}$.

En las gráficas que se presentan en la figura 6.21 puede observarse la función de distribución radial para el sistema de densidad $\rho=4,768X10^{-5}\text{\AA}^{-3}$ el cual estuvo formado de 800 partículas.

Del mismo modo que en la gráfica de la figura 6.19, aquí observamos la $g(r)$ de la interacción de partículas con cargas opuestas (figura 6.21a y figura6.21b) y la misma función para para la interacción de las partículas con cargas eléctricas del mismo signo (figura 6.21c y figura6.21d).

En la figura 6.21a se observa el primer pico que es debido a la directa asociación por pares de las partículas la cual fue mencionada anteriormente. La gráfica de la figura 6.21b muestra esta misma interacción, sin embargo, en esta gráfica se hace un acercamiento para poder observar la forma en que la $g(r)$ describe la configuración de las partículas con cargas opuestas a distancias mayores a σ .

Aquí se observa un pequeño pico en $r=7,04\text{\AA}$, que es $\approx 2\sigma$. Esta característica de la $g(r)$ para este sistema representa a aquellas partículas cargadas de forma opuesta que están presentes en un cúmulo cuyas partículas están agrupadas de diversas formas y no como cadenas lineales. Sin embargo este pico es pequeño comparado con los que se observan a distancias mayores lo cual significa que el sistema tiene una tendencia mayor hacia la formación de estructuras en forma de cadena.

A la distancia de $r=10,88\text{\AA}$, se presenta un pico. Esta distancia corresponde a $\approx 3\sigma$. Después a una distancia de $r=17,28\text{\AA}$, se observa otro pico, esta distancia es $\approx 5\sigma$. También se observa un pequeño pico a $r=23,68\text{\AA}$, que corresponde $\approx 7\sigma$. En la tabla 6.5 se pueden observar estos resultados.

En las figuras 6.21c y 6.21d se presenta la interacción de las partículas con cargas iguales. En la gráfica C se presentan el primero y segundo picos, el primero está una

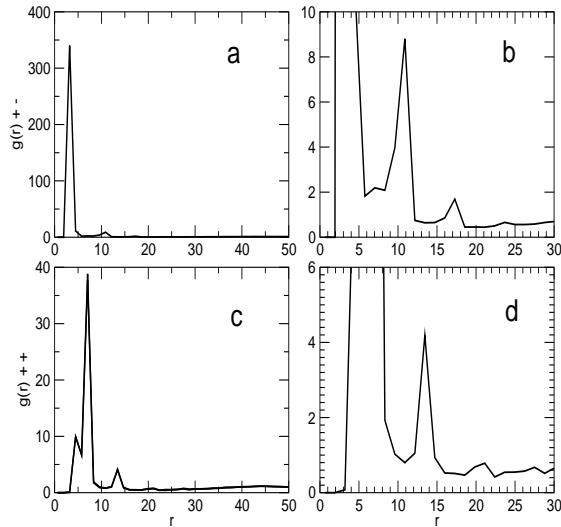


Figura 6.21: Función de distribución radial de un sistema de densidad $\rho=4,768 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. a) $g(r)$ de la interacción de partículas con signos opuestos. b) Acercamiento a la $g(r)$ de la interacción de las partículas con cargas opuestas. c) $g(r)$ de la interacción de partículas con la misma carga. d) Acercamiento a la $g(r)$ de la interacción de las partículas con cargas iguales.

distancia de $r=4,48 \text{ \AA}$, esta distancia es $1,313\sigma$ como lo muestra la tabla 6.5. Este resultado muestra una vez más la tendencia de las partículas en el sistema a formar agregados en forma de cúmulos o empaquetamientos en vez de cadenas. Sin embargo este pico es pequeño comparado con el siguiente que está en $r=7,04 \text{ \AA}$. Este, corresponde a $\approx 2\sigma$. Al analizar la gráfica D podemos observar la interacción en distancias mayores a 2σ .

En esta gráfica, se presenta una $g(r)$ que describe una estructura con tendencias a la configuración de una cadena lineal. Esto se explica cuando al observar los agregados del sistema se encuentran estructuras en forma de cadena en cuyo extremo se pueden observar pequeños cúmulos de partículas (ver figura 6.22). Esto explica el primer pico en la gráfica 6.21d así como el pequeño pico ubicado en $r=7,04 \text{ \AA}$, que se encuentra en la gráfica 6.21c de la interacción (+ -).

A una distancia de $r=13,44 \text{ \AA}$, se puede observar un pico que es $\approx 4\sigma$. Después se presentan pico más pequeños a distancias de $r=21,12$ y $27,52 \text{ \AA}$, que corresponden a

interacción	r (Å)	r/ σ
+ -	3.20	0.938
+ - (*)	7.04	2.064
+ -	10.88	3.190
+ -	17.28	5.067
+ -	23.68	6.944
- - (*)	4.48	1.313
- -	7.04	2.064
- -	13.44	3.941
- -	21.12	6.193
- -	27.52	8.070

Cuadro 6.5: Distancias en las cuales se encuentran los picos en la función de distribución radial y su aproximación al compararse con σ . Estos resultados corresponden al sistema de 800 partículas con $\rho=4,768 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$. (*) Corresponden a distancias que representan la formación de cúmulos en los sistemas.

≈ 6 y 8σ respectivamente.

En la figura 6.22 se pueden observar algunos de los cúmulos que se formaron en esta simulación. A diferencia del sistema de densidad $\rho=4,172 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ (N=700 partículas) en éste la formación de agregados en forma de cadenas fue más frecuente. Mientras que la formación de cúmulos y empaquetamientos lo fue menos. En ese sentido la función de distribución radial describe adecuadamente la configuración del sistema.

Si comparamos estas funciones de distribución con las obtenidas en los sistemas donde no se encontraron formaciones de agregados considerables podemos observar que para éstas, la $g(r)$ solamente presenta un pico para la interacción de partículas con cargas opuestas y una gráfica típica de sistema diluido para la interacción de partículas con la misma carga eléctrica (ver figura 6.1).

Los sistemas que no presentan agregación considerable están constituidos básicamente por partículas suspendidas en el medio, pares de partículas unidas debido a su carga electrostática opuesta, cuya presencia es evidente en la $g(r) + -$, y muy pocos agregados de tres partículas. Es este tipo de configuración el que describe la función de distribución radial de un sistema

Es interesante notar que las funciones de distribución radial para los sistemas menos

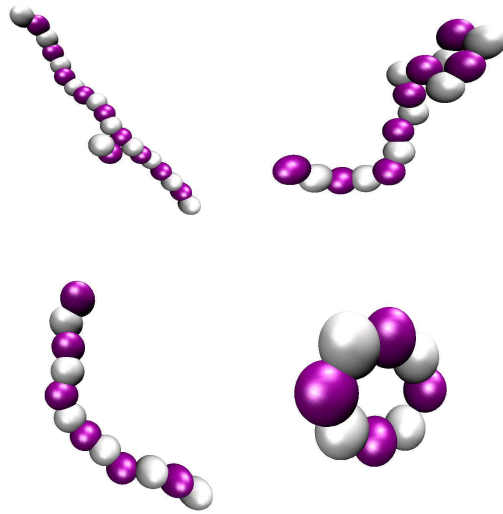


Figura 6.22: Algunos cúmulos representativos presentes en el sistema de densidad $\rho=4,768 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-3}$ ($N=800$).

densos en estas simulaciones (ver figuras 6.1 y 6.3), son muy semejantes a las obtenidas en los sistemas más densos (ver figuras 6.13 y 6.14), lo cual hace evidente que la formación de estructuras agregadas en este tipo de sistemas al nivel de concentración en el cual fueron realizadas estas simulaciones está relacionada con la densidad del sistema. Es decir, con el número de partículas que interactúan en él.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo a futuro.

7.1. Conclusiones.

Hemos llevado a cabo simulaciones de sistemas diluidos de partículas cargadas electrostáticamente dentro de un rango de densidad del cual no hemos encontrado resultados reportados hasta ahora. Esto ha sido realizado para estudiar la agregación en dichos sistemas.

El modelo utilizado para la interacción de las partículas en estos sistemas fue una variación del RPM (Restricted Primitive Model), donde la variación estuvo dentro del potencial repulsivo de interacción.

Este modelo utiliza un potencial de esfera dura, mientras que nosotros utilizamos un potencial de esfera *semi – dura*, ya que este potencial representa de una forma más adecuada las propiedades estructurales y termodinámicas de sistemas reales.

La clase de sistemas reales que el modelo representa son aquellas sales disueltas del tipo 1:1, como son el NaCl ó el KF. Cuando se intenta reproducir el comportamiento (sales fundidas, solvatación, etc.) de sistemas tales como sales del tipo 2:1 ó 3:2 el modelo paulatinamente comienza a presentar resultados que se alejan de los valores experimentales.

A nivel de dilución este sistema se ha estudiado, sin embargo, el régimen diluido escogido en este trabajo es menor que cualquier valor antes reportado, así hemos realizado simulaciones a un régimen sumamente diluido y hemos obtenido resultados

interesantes.

Dentro de este rango de dilución estudiamos la influencia de la temperatura y de la densidad del sistema. Estos factores fueron estudiados por que los consideramos primordiales en el estudio de los electrolitos.

Con respecto a la temperatura, se realizaron simulaciones en un rango que fue desde $T=270,15$ K hasta $T=308,15$ K con un aumento en la temperatura de $\Delta T=2$ ó 3 grados.

Los resultados de estas simulaciones con respecto a la agregación son interesantes. Cada sistema, presenta agregación a determinadas temperaturas y ésta desaparece frecuentemente con el aumento de la temperatura, para después volver a presentarse con un nuevo incremento de temperatura ΔT . De tal forma que al graficar estos resultados se observa un comportamiento oscilatorio de la agregación para los distintos sistemas simulados. Estas simulaciones fueron realizadas a cinco distintas densidades ρ del sistema y se observó el mismo resultado con respecto al comportamiento de la agregación en todos ellos.

Los cinco distintos sistemas tuvieron el mismo volumen de celda de simulación ($L=256$ Å), por lo tanto la variable fue el número de partículas N , los distintos números de partículas utilizados fueron 300, 400, 500, 600 y 700.

Para todas estas simulaciones el comportamiento descrito estuvo presente.

La energía térmica ($k_B T$) fue calculada en cada simulación y comparada con la energía del sistema. Lo que se observó al hacer esta comparación es que cada vez que el sistema presenta agregación su energía es mayor o del rango de la energía térmica ($E \geq 0,8k_B T$). De tal forma que cuando la energía es mucho menor que $k_B T$ ($E \leq 0,4k_B T$) el sistema presenta una agregación que no es considerable, en su mayoría dada por pares de partículas.

Este resultado nos muestra que en la region de temperatura y densidad en que los sistemas fueron simulados, existe un balance entre energía térmica y energía electrostática que determina la formación de agregados. El comportamiento descrito anteriormente puede ser explicado si se piensa que en cada caso en que la energía electrostática del sistema fue mayor que la energía térmica (cuando se presenta una

fracción agregada ϕ considerable), el valor de esta energía siempre estuvo situado dentro del rango de la energía térmica, por ejemplo, se puede observar en la tabla 6.2 que la energía más alta entre los sistemas simulados fue $E=1.28k_B T$.

Calculamos la energía involucrada en el sistema cuando las partículas están separadas por la distancia mínima posible, es decir, su diámetro σ . Una vez con este resultado es posible calcular la temperatura de ese proceso.

Se realizaron las simulaciones para un sistema electrostático a la temperatura calculada y también se llevaron a cabo simulaciones de este mismo sistema a temperaturas más altas. Los resultados mostraron que el sistema no presentaba una formación de estructuras considerable debido a que la energía térmica siempre fue mayor a la atracción electrostática.

La estructura de los agregados presentes fue diversa, se formaron cadenas, algunos anillos, principalmente cúmulos amorfos e incluso algunas estructuras empacadas de forma ordenada. Al analizar el número de partículas presentes en cada agregado se puede observar que la frecuencia de los agregados formados con un número de partículas par presenta una tendencia decreciente mientras que la frecuencia de los agregados formados con un número de partículas impar no presenta la tendencia mencionada.

Para estudiar los sistemas electrostáticos en función de la densidad se eligió una temperatura constante de las utilizadas en la primera parte del trabajo ($T=298.15 K$). Dentro de los resultados obtenidos se observó que existe un intervalo dentro de nuestro rango de dilución, en el cual la agregación muestra el comportamiento oscilatorio mencionado en la parte de la temperatura. Fuera de este intervalo de densidades el sistema tiende a comportarse como un típico fluido diluido para la interacción de partículas con cargas iguales, lo cual, en términos de la agregación significa que no hay en el sistema agregados de tres o más partículas. Este resultado fue corroborado analizando la función de distribución radial ($g(r)$). Dentro del intervalo mencionado, los sistemas electrostáticos presentan una fracción agregada de hasta $\phi=0.9$, donde la fracción agregada ϕ está definida como el cociente del número de partículas que forman parte de una agregado entre el número de partículas que

forman el sistema N .

Este resultado fue corroborado realizando simulaciones de los mismos sistemas a una escala mayor, es decir, la densidad del sistema se mantuvo constante aumentando el volumen de la celda de simulación.

El resultado obtenido de estas simulaciones fue semejante al que se obtuvo originalmente. Se observa un intervalo de densidad en el cual la fracción agregada tiene un comportamiento oscilatorio. Este intervalo se encuentra casi en la misma región donde se encontró para el sistema original.

Es interesante observar que existe un punto en el cual, al agregar más partículas al sistema, en vez de favorecer a la agregación ésta desaparece. Siendo el sistema más denso, las partículas tienen menos espacio libre para interactuar y más probabilidad de agregarse debido a que la probabilidad de encontrar partículas de carga opuesta aumenta.

Sin embargo, esto no es lo que sucede. En un cierto punto de la densidad la agregación y el comportamiento oscilatorio no se presentan más. Eventualmente el sistema vuelve al comportamiento de fluido diluido que se observa a bajas densidades dentro de el intervalo de densidad escogido.

7.2. Trabajo a futuro

Dentro del trabajo posterior a esta investigación se encuentran los siguientes puntos principales:

a) Estudiar la influencia del medio en sistemas electrostáticos. Como está demostrado, la constante dieléctrica del medio en el cual se encuentra un electrolito está ampliamente relacionada con la forma en que éste electrolito se solvata dentro de la solución. Por lo tanto, es importante conocer la influencia del medio en la formación de estructuras de partículas cargadas.

b) Al encontrar una región que presenta un comportamiento muy sensible en la formación de agregados dentro de un intervalo de densidad muy baja, es interesante

conocer de qué forma se comportan los sistemas cuando la densidad aumenta a densidades que con respecto a nuestros sistemas se pueden considerar '*altas*'

c) Las simulaciones se realizaron utilizando el modelo de '*esferas suaves*', que ha sido utilizado para estudiar diversos fenómenos en sistemas electrostáticos. Por otro lado, existen otros modelos de interacción tales como *Lennard-Jones* ó el *RPM* (*Restricted Primitive Model*) con los cuales podríamos determinar la formación de las estructuras estudiadas en este trabajo. Un trabajo posterior podría intentar determinar la forma en que estos modelos se comportan a regímenes tan diluídos como los utilizados en este trabajo.

d) Los diámetros utilizados para las partículas cargadas fueron los mismos tanto para las partículas negativas como para las positivas. Un trabajo posterior puede plantear otro tipo de arreglo en los diámetros de partículas. Esto sería realizado con el fin de ajustar el modelo a una situación más realista, ya que en un electrolito las partículas aniónicas tienen un diámetro distinto del de las cationicas.

e) En este trabajo el tipo de electrolito utilizado fue 1:1 (como el NaCl). Es interesante conocer la forma en que el sistema se estructura si el electrolito es de los del tipo 2:1 ó 2:2. Este es un punto que podría ser planteado como un trabajo a futuro. Estos sistemas ya han sido estudiados y se ha determinado su comportamiento bajo distintas condiciones. Sin embargo, no se ha estudiado a un regimen diluido como el utilizado en este trabajo de investigación.

f) Los resultados obtenidos en esta investigación pueden ayudarnos a comprender mejor los procesos que involucran sistemas electrostáticos en los cuales la agregación de partículas ha sido observada y es considerable. Procesos como la asociación iónica de sales metálicas alcalinas [64], la formación de estructuras en los sistemas conocidos como *polimeros vivos* que se caracterizan por la formación de cadenas que pierden y ganan unidades monoméricas en su evolución en el tiempo [65], conductividad en electrolitos [66], etc.

Bibliografía

- [1] Panagiotopoulos Athanassios. Z., 2002, *Journal of Chemical Physics*, **116**,3007.
- [2] Luijten, Erik; Fisher, Michael E., Panagiotopoulos, Athanassios Z., 2002, *Physical Review Letters*, **88**,185701.
- [3] González, Minerva; Bresme, Fernando; Alejandre, José, 2005, *Journal of Chemical Physics*, **122**,104710.
- [4] Bresme, F.; Lomba, E., 1995, *Physical Review E*, **51**,289.
- [5] Panagiotopoulos, A. Z., 1994, *Fluid Phase Equilibria* **123**, 313.
- [6] Gillan, M. J., 1983, *Molecular Physics*, **49**, 421.
- [7] Niranjani, Priya S.; Forbes, Jeffrey G.; Greer, Sandra C., 2001, *Journal of Chemical Physics*, **114**,10572.
- [8] Degrevè, Léo; Carlos Borin, Antonio; Mazzé, Fernanda M., 2001, *Chemical Physics*, **265**,193.
- [9] Halliday, David; Resnick, Robert; Krane, Kenneth S., 1989, *Física Vol,2*, Editorial CECSA. 3a edición **pág. 663**
- [10] Israelachvili, Jacob 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 5a edición **pág. 37**.
- [11] Israelachvili, Jacob 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 5a edición **pág. 38**.
- [12] Castellan, Gilbert W.1988, *Chemical Physics*, Addison Wesley. 2a edición **pág. 374**.
- [13] Tian Tang; Chung-Yuen Hui; Jagota, Anang, 2006, *Journal of Colloid and Interface Science*, **299**,572.
- [14] Castellan, Gilbert W.1988, *Chemical Physics*, Addison Wesley. 2a edición **pág. 376**.

- [15] Bliznyuk, Andrey A.; Gready, Jill E., 1995, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 14506.
- [16] Israelachvili, Jacob 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 5a edición **pág. 38**.
- [17] Guggenheim, E. A., 1949, *Thermodynamics*, **Ch. 12**.
- [18] Ladd, Mark. 1998, *Introduction to Physical Chemistry*, Cambridge University Press. 3a edición **pág. 199**.
- [19] Castellan, Gilbert W. 1988, *Chemical Physics*, Addison Wesley. 2a edición **pág. 462**.
- [20] Shaw, Duncan J. 1996, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford. 4a edición **pág. 3**.
- [21] Kuhn, Hans; Försterling, Horst-Dieter. 2000, *Principles of Physical Chemistry*, John Wiley and Sons. 2a edición **pág. 756**.
- [22] Warren, Dallas B.; Chalmers, David K., 2006, *Colloids and Surfaces A*, **280**, 182.
- [23] Ivanov, Alexey O.; Kantorovich, Sofia S., 2005, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **300**, e206.
- [24] Camp, Philip J.; Patey, G. N., 2000, *Physical Review E*, **62**, 5403.
- [25] Atkins, Peter; de Paula, Julio, 1972, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York. 7a edición **pág. 33**.
- [26] Caballero, José B.; Puertas, Antonio M., 2005, *Colloids and Surfaces A*, **270-271**, 285.
- [27] Orkulas G.; Panagiotopoulos A. Z., 1994, *Journal of Chemical Physics*, **100**, 1452.
- [28] Heitler, W.; London, F., 1927, *Zs.f Physics*, **44**, 445.
- [29] Parrinello, M.; Rahman, A., 1980, *Physics Review Letters*, **45**, 1196.
- [30] Torrens, I. M., 1972, *Interatomic Potentials*, Academic Press, New York.
- [31] Maitland, G. C.; Rigby, M., 1987, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford.
- [32] Kaplan, Ilya G., 1987, *Intermolecular Interactions*, John Wiley and Sons, Ltd, Chichester.
- [33] Rigby, Maurice; Smith, E. Brian; Wakeham, William A. Maitland, Geoffrey C., 1986, *The Forces Between Molecules*, Clarendon Press, Oxford.

- [34] Allen, M. P.; Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford. **9**.
- [35] Bresme, Fernando; Alejandre, José, 2003, *Journal of Chemical Physics*, **118**,4134.
- [36] Bresme, F.; Lomba, E., 1995, *Physical Review E*, **51**,289.
- [37] Israelachvili, Jacob, 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 5a edición **pág. 111**.
- [38] Israelachvili, Jacob, 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 5a edición **pág. 113**.
- [39] Lennard-Jones, J. E., 1924, *Proc. Roy. Soc., A* **106**, 463.
- [40] Johnson, J. K.; Zollweg, J. A.; Gubbins, K. E.,1993, *Molec. Phys.*, **78**, 591.
- [41] Nicolas, J. J.; Gubbins, K. E.,1979, *Molec. Phys.*, **37**, 1429.
- [42] Allen, M. P.; Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford. **54**.
- [43] McQuarrie, Donald A., 1976, *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers. **257**.
- [44] Landau, David P.; Binder, Kurt, 2000, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, New York. **2**.
- [45] Israelachvili, Jacob 1992, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press. 5a edición **pág. 46**.
- [46] Ashcroft, N. W.; Mermin, N.D. 1976, *Solid State Physics*
- [47] Cicotti, G.; Frenkel, D.; McDonald, I. R., 1987, *Simulation of Liquids and Solids*
- [48] Van Gusteren, W. F.; Berendsen, H. J., 1990, *Angew. Chem. Int. Eng.*, **29**,992.
- [49] Ravichandra, S.; Chakrabarti, C.; Dattagupta, J. K., 1999, *Acta Cryst.*, **D55**,1814.
- [50] González, Minerva; Bresme, Fernando; Alejandre, José, 2003, *Physical Review Letters*, **90**,135506.
- [51] Caillol, J. M., 1994, *Journal of Chemical Physics*, **100**,2161.
- [52] de Pablo, Juan J.; Yan, Quiliang, 1999, *Journal of Chemical Physics*, **111**,9509.

- [53] Valleau, John P.; Kenneth Cohen, L., 1980, *Journal of Chemical Physics*, **72**,5942.
- [54] Hanassab, Shabnam; Vandernoot, T. J., 2004, *Molecular Simulation*, **30**,301.
- [55] Woodcock, L. V., 1971, *Chemical Physics Letters*, **10**,257.
- [56] Bjorn, Larsen, 1976, *Journal of Chemical Physics*, **65**,3431.
- [57] Bresme, Fernando; Alejandre, José, 2003, *Journal of Chemical Physics*, **118**,4134.
- [58] Allen, M. P.; Tildesley, D. J., 1993, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford. **156**.
- [59] Greer, Sandra C.; Peters, Necois D., 2005, *Journal of Chemical Physics*, **123**, 074904.
- [60] Mullin, J. W. 1972, *Crystallisation*, London Butterworths. 2a edición **pág. 7**.
- [61] Tata, B. V. R.; Sidharta, S. Jena, 2006, *Solid State Communications*, **139**, 11, 562.
- [62] Barthel, J., Krienke, R., 2002, *Fluid Phase Equilibria*, **194,197**, 107.
- [63] Ohtaki, H. edit., 1998, *Crystallization Processes*. Wiley Series in Solution Chemistry Vol.3, John Wiley and Sons, England. **180**.
- [64] Eberspaecher, P., Wismeth, E., Buchner, R., Barthel, J., 2006, *Journal of Molecular Liquids*, **129**, 1-2.
- [65] Greer, S. C., 1995, *Computational Materials Science*, **4**, 334.
- [66] Jannasch, P., Loyens, W., 2004, *Solid State Ionics*, **166**, 417.