



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

**“INFLUENCIA DEL ESPESOR EN LA ESTABILIDAD DE  
PELÍCULAS DE FLUIDOS DE LENNARD-JONES LIBRES”**

**TESIS**

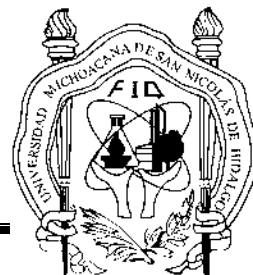
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:  
MARÍA CITLALI VEGA CRUZ**

**DIRECTOR: DR. JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS**

**CO-DIRECTOR: DR. ROBERTO GUERRA GONZALEZ**

**MORELIA, MICHOACAN, JUNIO DE 2019**



## INDICE

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| INDICE DE FIGURAS                         | 2  |
| INDICE DE TABLAS                          | 4  |
| RESUMEN                                   | 5  |
| ABSTRACT                                  | 6  |
| CAPITULO 1. INTRODUCCION                  | 7  |
| 1.1 JUSTIFICACIÓN                         | 7  |
| 1.2 OBJETIVO GENERAL                      | 14 |
| 1.3 OBJETIVOS PARTICULARES                | 14 |
| 1.4 HIPÓTESIS                             | 14 |
| CAPÍTULO 2. METODOLOGIA                   | 15 |
| 2.1 DINAMICA MOLECULAR                    | 15 |
| 2.2 LISTA DE VECINOS Y RADIO DE CORTE     | 17 |
| 2.3 CONDICIONES PERIÓDICAS                | 19 |
| 2.4 ALGORITMO DE VERLET                   | 20 |
| 2.5 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS            | 21 |
| 2.6 DETALLES DE SIMULACION                | 23 |
| CAPITULO 3. RESULTADOS.                   | 30 |
| CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO | 38 |
| REFERENCIAS                               | 40 |

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Burbuja de Taylor fluyendo a través de una tubería vertical (Michaelides 2006). 9

Figura 2. Regímenes de flujo en un pozo geotérmico. a) flujo de burbujas, b) flujo tapón, c) flujo de gotas anual, y d) flujo de gotitas. 10

Figura 1. Esfera de corte del potencial intermolecular, de radio  $r_c$ , y esfera de la lista de vecinos de Verlet, de radio  $r_i$ , para el átomo distinguido en negro, en una caja de simulación de arista L. 18

Figura 2. Representación de las condiciones periódicas. 20

Figura 5. Vistas normal (a) y lateral (b) de la representación de una capa delgada de átomos de Lennard-Jones en equilibrio a  $T^* = 0.72$  y celda de longitud tangencial reducida de  $b_t^* = 40$ , formando una capa delgada con un espesor por debajo de su valor crítico, que comienza a contraerse en el tiempo reducido  $t^* = 750$ . En el tiempo reducido de  $t^* = 800$  (c) habrá espacios vacíos perceptibles en la superficie de la interfaz, y en el tiempo reducido de  $t^* = 950$  (d) un centro de aglutinamiento se conectará con imágenes periódicas de la celda de simulación central, unidas a través de bucles de líquido, que desaparecen en el tiempo reducido de  $t^* = 1250$  (e), y un líquido se forma como una esfera que alcanza el equilibrio termodinámico con su vapor circundante. 25

Figura 6. Evolución de la posición reducida del centro de masa del sistema compuesto por capas delgadas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio vapor / líquido, con un espesor crítica reducido de la capa  $l_{lc}^{**}$  de 5.2 (rojo) y 8.4 ( negro) en equilibrio a  $T^* = 0.72$  y longitud de celda tangencial reducida de  $b_t^* = 40$ . 28

Figura 7. Espesor crítico reducido,  $l_{lc}^*$  de capas líquidas finas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio a  $T^* = 0.72$  en función del tamaño reducido de la celda tangencial,  $b_t^*$ , de la celda de simulación central. La línea continua representa el ajuste a una función asintótica (Ecuación 2.13). 31

Figura 8. Espesor interfacial reducido,  $t_i^*$  (c) de capas líquidas finas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio a  $T^* = 0.72$  en función del tamaño reducido de la celda tangencial,  $b_t^*$ , de la celda de simulación central. 33

Figura 9. Densidad del líquido reducido,  $\rho_l^*$ , de capas líquidas finas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio en  $T^* = 0.72$ , como función del tamaño tangencial reducido de la celda de simulación central,  $b_t^*$ . La longitud de la capa,  $l_l^*$ , corresponde a su valor crítico. 34

Figura 10. Densidad del vapor reducido,  $\rho_v^*$ , de átomos de Lennard-Jones en equilibrio líquido / vapor a  $T^* = 0.72$ , como función del tamaño tangencial reducido de la celda de simulación central,  $b_t^*$ . La longitud de la capa,  $l_l^*$ , corresponde a su valor crítico. 35

Figura 11. Perfiles de densidad reducida en función de la posición reducida no homogénea dentro de la celda de simulación en sus espesores críticos correspondientes, para sistemas con tamaño tangencial reducido de  $b_t^* = 16$  (círculos abiertos) y  $b_t^* = 120$  (círculos sólidos) . 37

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variables características para los diferentes ensambles.  $\mu$  es el potencial químico,  $T$  la temperatura,  $V$  el volumen,  $E$  la energía, y  $P$  la presión.

16

## RESUMEN

Llevamos a cabo simulaciones de dinámica molecular para estudiar el grosor crítico de capas delgadas de fluido Lennard-Jones sin surfactantes. El espesor crítico corresponde a capas finas estables, y debajo de ese valor crítico las capas finas se contraen para formar gotas esféricas. El cálculo del espesor crítico depende del tamaño de la célula de simulación de dinámica molecular. Una extrapolación de los resultados muestra que el grosor será de aproximadamente 8.88 unidades reducidas ( $\sim 3.32$  nm en un fluido como el metano) a una temperatura reducida de 0.72. Este valor es similar a los que presentarían puentes de moléculas de agua pura en nanotubos hidrofílicos. El tamaño finito de la celda de simulación también afecta a propiedades como el espesor de la interfaz, y las densidades de las fases líquido / vapor.

**Palabras clave:** capa delgada, estados metaestables, densidad, interfaz, espesor crítico.

## ABSTRACT.

We carried out molecular dynamics simulations to study the critical thickness of thin layers of Lennard-Jones fluid without surfactants. The critical thickness corresponds to stable thin layers, and below that critical value the thin layers contract to form spherical drops. The calculation of the critical thickness is dependent on the size of the molecular-dynamics simulation-cell. An extrapolation of the results shows that the thickness will be around  $\sim 8.88$  reduced units ( $\sim 3.32$  nm in a fluid such as methane) at a reduced temperature of 0.72. This value is similar to those that would present a bridge of pure water molecules in hydrophilized nanotubes. The finite size of the simulation cell also affects properties such as the thickness of the interface, vapor / liquid densities.

## CAPITULO 1.

### INTRODUCCION

#### 1.1JUSTIFICACION

Las aplicaciones del flujo, el calor y la transferencia de masa de partículas, burbujas y gotas están omnipresentes en la vida cotidiana y en la práctica de la ingeniería. Diversos sistemas naturales y de ingeniería, desde reactores nucleares hasta motores de combustión interna, desde equipos de refinación de petróleo hasta procesos de transporte de sedimentos y contaminantes en ambientes acuáticos, conllevan fluidos portadores que transportan materiales dispersos de otra fase, la mayoría de ellos en forma de partículas, burbujas. y gotas (Michaelides 2006). El diseño y la optimización de estos sistemas, e incluso la simple comprensión de su funcionamiento, hace necesario el conocimiento de los procesos fundamentales relacionados con el flujo, la masa y la transferencia de calor de partículas individuales, burbujas y gotas. En una mezcla fluida de dos o más fases, las diferentes fases tienen propiedades físicas distintas y, en general, se mueven con diferentes velocidades. En todos los casos, los constituyentes de la mezcla fluida intercambian momentos lineal y angular, muchas veces intercambian masa y, en muchos casos, los constituyentes de la mezcla multifase intercambian energía. Por ejemplo, en el caso de un intercambiador de calor de contacto directo, donde se rocían gotas más frías en medio de una masa de vapor, las gotas absorben la entalpía del vapor y, por lo tanto, su temperatura aumenta. La corriente de vapor disminuye la velocidad y luego transporta las gotas por la acción de la fuerza hidrodinámica, que es una manifestación del proceso de intercambio de impulso. Debido al contacto entre las gotas más frías y el vapor, parte del vapor se condensa en la superficie de las gotas, aumentando así su tamaño. Como resultado de la interacción hidrodinámica entre el vapor y las gotas, las gotas más grandes pueden romperse en dos o más gotas más pequeñas.

Si bien es posible derivar ecuaciones generales para el intercambio de masa, momento y calor en todas las aplicaciones de flujo multifase disperso, debido a la

complejidad de la mayoría de los problemas prácticos, es difícil y a menudo imposible obtener una solución exacta en los casos más generales sin el uso de supuestos simplificadores que restrinjan la generalidad de las soluciones. Esto no plantea un problema importante en la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, porque los ingenieros y los científicos no están interesados en todos los detalles del flujo y los procesos de transporte, sino en las características y propiedades específicas del sistema multifase, que pueden ser necesarias para el diseño de el sistema o para la optimización de un proceso. Por esta razón, el interés en la solución de las ecuaciones de flujo de múltiples fases, y específicamente en los flujos que incluyen objetos inmersos, no es para todas las propiedades de los fluidos y las características de todas las interacciones, sino en aspectos específicos de estas interacciones que ayuden responder a una pregunta científica o técnica. Los siguientes casos dan ejemplos de tales aplicaciones que incluyen partículas, burbujas y gotas y los parámetros característicos de interés.

Oleoductos y gasoductos. En la producción de hidrocarburos líquidos (petróleo), los hidrocarburos gaseosos más ligeros (gas natural) son a menudo un subproducto. La presencia de burbujas de gas en la tubería ayuda a "elevar" el aceite y afecta la temperatura, presión y la viscosidad de la mezcla que fluye. En este caso, el ingeniero de tuberías que está principalmente interesado en los caudales volumétricos del petróleo y el gas en la cabeza del pozo, a menudo tiene que calcular la viscosidad de la mezcla de gas y petróleo y la velocidad relativa o terminal de las burbujas en las condiciones locales. También es de interés la coalescencia de burbujas, que es el resultado de una mayor concentración o evaporación. La coalescencia de burbujas más pequeñas provoca la formación de "burbujas de Taylor" alargadas (Figura 1) y tapones líquidos, que alteran el régimen de flujo. Esto debe tenerse en cuenta en el diseño de la tubería, ya que las burbujas de Taylor están asociadas con las vibraciones de la tubería y el posible daño a la tubería larga y al equipo en la cabeza del pozo. La presencia de uniones que curvan el flujo del fluido presenta aun más problemas (Saidj et al. 2014). Cuando se colocan verticalmente, las curvas implican la acción simultánea de las fuerzas centrífugas, gravitacionales y de flotación, lo que conduce a un comportamiento de flujo

complicado, como una distribución de fase no homogénea, inversión de flujo, inundación, flujo secundario y coalescencia. Estos últimos pueden producir corrosión y, en consecuencia, daños en las tuberías. Como consecuencia, la comprensión del comportamiento del flujo en sentido ascendente, a través y en sentido descendente de la curva es de importancia primordial en el diseño de los dispositivos donde están presentes.



Figura 1. Burbuja de Taylor fluyendo a través de una tubería vertical (Michaelides 2006).

Pozos geotérmicos. El agua caliente y el vapor se transportan hacia arriba en un pozo geotérmico bajo la acción de un gradiente de presión (Hasan & Kabir 2010, Lu et al. 2005, Pinto et al. 2001) La disminución de la presión del fluido a lo largo de la tubería da como resultado la producción continua de vapor, que a su vez da como resultado varios patrones / regímenes de flujo interesantes para la mezcla líquido / vapor, como se puede ver en la Figura 2.

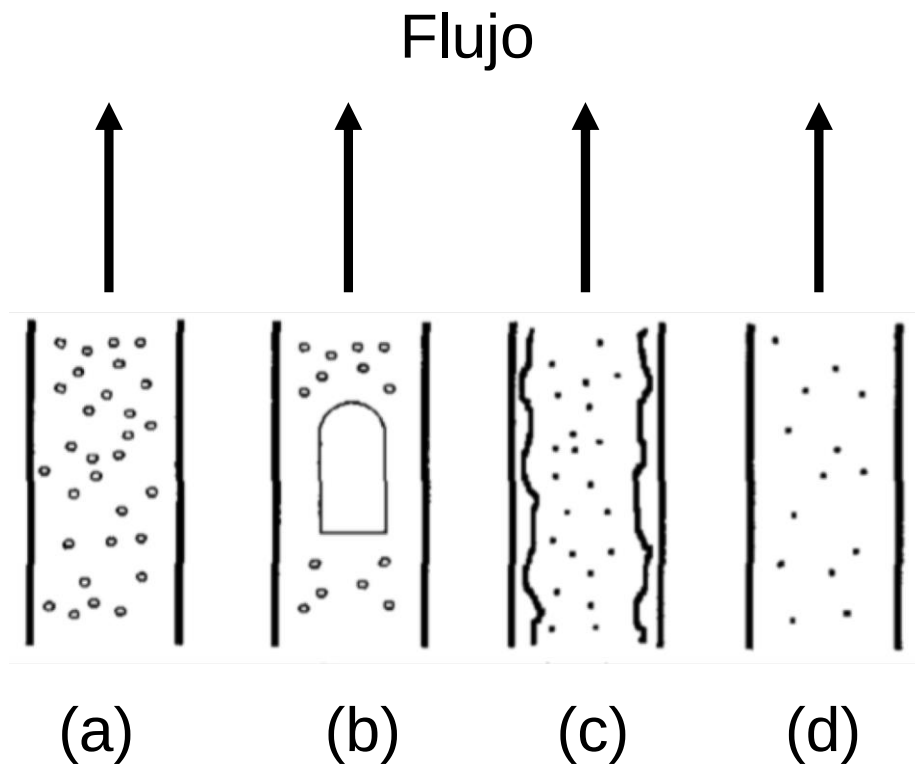


Figura 2. Regímenes de flujo en un pozo geotérmico. a) flujo de burbujas, b) flujo tapón, c) flujo de gotas anular, y d) flujo de gotitas.

La fase de vapor aparece primero como burbujas esféricas (flujo burbujeante). Cuando la concentración de las burbujas excede aproximadamente el 5%, las burbujas se unen para formar burbujas más grandes e irregulares o burbujas Taylor más largas y alargadas que tienen forma de bala (flujo tapón). A concentraciones de vapor más altas, el vapor "empuja" el líquido restante a los lados de la tubería para formar un anillo líquido con gotitas arrastradas en el núcleo de vapor (flujo anular). Finalmente, si la entalpía del fluido es lo suficientemente alta y la presión local lo suficientemente baja, el anillo líquido se evapora y se descompone en gotas (flujo de gotitas). En este caso, el interés del ingeniero geotérmico se limita a los caudales máxicos del vapor y el líquido en la cabeza del pozo, así como su estado termodinámico, que se define por la presión y la temperatura de la cabeza del pozo. Los detalles de los regímenes de flujo complejo son de importancia secundaria.

Generación de vapor en calderas y quemadores. Los regímenes de flujo en la producción de vapor en calderas y quemadores son muy similares a la elevación del fluido geotérmico (Madani et al. 2012, Nogueira et al. 2006, Rong & Chen 2010) La diferencia es que la evaporación es causada por la adición de calor y se forman burbujas esféricas en las primeras etapas del proceso. Estas burbujas se unen para formar burbujas de Taylor y luego grandes formaciones de vapor irregulares dentro de la masa líquida. La siguiente etapa es el flujo anular con el líquido que fluye en el perímetro de la tubería y el flujo de gotas en el núcleo. Finalmente, tanto las gotas como la película líquida se evaporan a vapor. En el caso de la ebullición, el ingeniero está principalmente interesado en la velocidad de transferencia de calor entre la pared de la tubería y la mezcla de dos fases que fluye. También son de interés la pérdida de presión en el equipo, cualquier posible vibración inducida por el flujo que pueda afectar la integridad estructural de la caldera y cualquier inestabilidad térmica y de flujo que pueda afectar la temperatura de la tubería, como el flujo de calor crítico. Los detalles de los regímenes de flujo son de importancia secundaria y generalmente se omiten en los cálculos de diseño.

A nivel de la nanoescala, los fenómenos que forman las burbujas también son de interés y utilidad en la ingeniería y ciencia. Las capas delgadas de fluidos sin

surfactantes como el agua pura se pueden formar en ambientes cerrados como los nanotubos de carbono o los tubos capilares (Tomo et al. 2018, Weon et al. 2008). Estas capas delgadas son termodinámicamente estables, tienen un grosor muy estrecho ( $> 3$  nm) y tienen las condiciones ideales para la visualización *in situ* de los procesos físicos y químicos que se realizan en solución a escala nanométrica. El grosor de la capa parece estar dominado por la fuerza de la interacción fluido / tubo. Las capas finas de agua dentro de nanotubos de carbono funcionalizados para hacer que las superficies de los nanotubos sean más hidrófilas, es decir, más atractivas para las moléculas de agua, han encontrado que el agua forma puentes dentro de los nanotubos funcionalizados (Tomo et al. 2018). Estos puentes tienen espesores entre 3 y 20 nm dependiendo de diámetro de los nanotubos; para los nanotubos con diámetros más pequeños el grosor de la capa era más delgado, y también observaron que las capas delgadas eran muy estables, ya que pueden resistir el vacío creado cuando se tomaron micrografías TEM. Por otro lado, las capas de agua pura que forman puentes dentro de tubos capilares sin funcionalización, con diámetros en la escala de mm, tenían espesores en la escala de  $\mu\text{m}$  (Weon et al. 2008). Estas capas delgadas se formaron inyectando agua pura con una micropipeta. Los puentes formados eran muy estables y tenían un área plana central con diámetros también en la escala de  $\mu\text{m}$ . Los electrolitos y surfactantes pueden inducir la estabilización en capas delgadas de agua al cambiar su hidrofiliidad, lo que afectaría las interacciones con los tubos que lo contienen, pero también puede cambiar la polaridad del fluido (Angarska et al. 2004, Dimitrova et al. 2001, Lech et al. 2015, Scheludko & Exerowa 1959).

La estabilidad de las capas delgadas se ha asociado con el grosor de la capa, y hay un grosor crítico por debajo del cual las capas delgadas son inestables y se rompen (Angarska et al. 2004). En fluidos como el agua y agua con surfactantes o electrolitos, se cree que a espesores suficientemente delgados, las fuerzas superficiales atractivas inducen ondas capilares más fuertes que las que normalmente están presentes debido a las fluctuaciones térmicas, lo que eventualmente hace que la capa delgada se rompa. Este mecanismo establecido por de Vries propone que, en capas delgadas con espesores más delgados que un valor

crítico, las dos interfaces se tocan debido a las ondulaciones de las ondas capilares y, finalmente, las capas delgadas se rompen (De Vries 1958, Ivanov 1980, Ivanov & Dimitrov 1974, Vrij 1966). Capas delgadas de átomos de Lennard-Jones soportadas en superficies de sílica muestran un comportamiento diferente al de las capas de agua u otras moléculas similares; los sistemas que contienen átomos de Lennard-Jones soportados no muestran cargas normales negativas como los presentes en los sistemas con grupos polares, por lo que las fuerzas de atracción interfaz / interfaz son muy pequeñas (Lewis et al. 2012, Rivera & Starr 2010, Rivera et al. 2012, 2017). Cálculos teóricos utilizando un modelo de onda capilar, así como diferentes factores fisicoquímicos e hidrodinámicos han demostrado que el grosor crítico de las capas delgadas de agua con surfactantes depende de la tensión interfacial y las fuerzas atractivas entre las dos interfaces, y estos cálculos han demostrado una buena concordancia con los datos experimentales (Valkovska et al. 2002).

## 1.2 OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades interfaciales y de coexistencia de capas delgadas de fluidos de Lennard-Jones en su punto de espesor crítico.

## 1.3 OBJETIVOS PARTICULARES

- 1) Estudiar las propiedades interfaciales y de coexistencia de una capa delgada en equilibrio líquido/vapor.
- 2) Al eliminar átomos de la fase vapor, encontrar el espesor crítico al cual la capa delgada se rompe.
- 3) Hacer un análisis del tamaño del sistema para ver la consistencia de los resultados obtenidos.

## 1.4 HIPOTESIS

Las capas delgadas de fluidos de Lennard-Jones están formadas por un fluido con características de estados metaestables. Conforme las capas se hacen mas delgadas estos sistemas pasan de ser puntos en la curva binodal a estados metaestables caracterizados por una densidad del fluido menor a la de coexistencia. ¿Son el resto de las propiedades de coexistencia e interfaciales también diferentes a las de coexistencia?

## CAPITULO 2

### METODOLOGIA

#### 2.1 DINAMICA MOLECULAR

La Dinámica Molecular (DM) es una técnica de simulación en la que se permite que átomos y moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas (Rapaport 2004). Originalmente fue concebida dentro de la física teórica, aunque hoy en día se utiliza sobre todo en biofísica, ciencia de los materiales y termodinámica. Este método se basa en asumir una colección de partículas que se atraen y repelen, dependiendo de la separación entre las partículas. Cada partícula es descrita con una dureza, un radio y una carga neta. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos. La base teórica para la dinámica molecular incorpora muchos de los resultados de los grandes nombres de la mecánica analítica; Euler, Hamilton, Lagrange, Newton. Sus contribuciones se encuentran ahora plasmadas en una infinidad de textos. La forma más simple de la DM implica la aplicación de la 2ª ley de Newton. Las moléculas rígidas requieren del uso de ecuaciones de Euler.

La esencia de la dinámica molecular es resolver numéricamente el problema de  $N$  cuerpos de la mecánica clásica. Desde el tiempo de Newton, el problema de  $N$  cuerpos se ha visto como un problema importante, pero las razones de su importancia han evolucionado. En el presente su importancia radica en la esperanza de que el comportamiento de grandes colecciones de partículas pueda ser explicado al examinar el movimiento de partículas individuales en sistemas con cientos de miles de partículas.

Las ecuaciones de movimiento pueden ser resueltas numéricamente, tomando en cuenta las interacciones entre átomos, ejemplificado por el potencial de Lennard-Jones con un término fuertemente repulsivo y uno atractivo.

La simulación a escala molecular involucra un procedimiento de tres pasos:

- I. Modelamiento de partículas individuales

## II. Simulación del movimiento de un gran número de partículas

## III. Análisis de los resultados de la simulación y cálculo de propiedades

Al conjunto de subsistemas que simulamos se le denomina ensamble. Existen diferentes tipos de ensambles, por lo que la equivalencia entre ensambles nos permite desarrollar una intuición física, en relación más directa con la situación física real, sin tener que pasar por una situación física real. A continuación, se muestran los diferentes tipos de ensambles:

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

Tabla 2. Variables características para los diferentes ensambles.  $\mu$  es el potencial químico,  $T$  la temperatura,  $V$  el volumen,  $E$  la energía, y  $P$  la presión.

## 2.2 LISTA DE VECINOS Y RADIO DE CORTE.

En DM una de las operaciones centrales es la distancia entre partículas. En DM este cálculo es necesario para la evaluación de las fuerzas de interacción. Las partículas más cercanas, interaccionan más fuertemente, conforme las distancias son mayores, menores serán las fuerzas de interacción, se considera que después de una distancia, llamada radio de corte las partículas tienen una interacción nula. Para ahorrar tiempo de computo, se utilizan las llamadas “listas de vecinos”.

El ahorro de tiempo de computo consiste en que la evaluación de la energía y la fuerza no se hace para  $N - 1$  partículas, sino para un número mucho menor. Sin embargo, para saber cuáles partículas son las que están a distancia mayor del corte, y por tanto no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza, debemos examinar, en cada paso de computación, la distancia entre todos los pares de partículas.

Para reducir este tiempo de computación, Verlet (Verlet 1967) ideó un ingenioso sistema de lista de vecinos de cada partícula. Este método consiste en almacenar una lista de átomos vecinos para cada átomo del sistema, que se actualiza cada cierto número de pasos de integración. El método se basa en el hecho de que los átomos que pueden entrar o salir de la esfera definida por la distancia de corte, que son los que están en un momento dado dentro de esa esfera, serán esencialmente los mismos unos pocos pasos de integración después. De este modo, se define una esfera de radio  $r_i$  algo mayor que la esfera de corte  $r_c$ , y se almacena una lista con las identidades de las partículas contenidas en su interior (Figura 3). Esta  $r_i$  ha de ser lo suficientemente grande para que en un cierto número de pasos de integración no penetren dentro de la esfera de corte partículas que estaban inicialmente fuera de la esfera. Así, durante un cierto número de pasos de integración, solo se evalúan las distancias entre cada átomo y aquellos otros incluidos en su lista. Esta lista ha de actualizarse periódicamente, ya que transcurrido cierto tiempo el movimiento de las partículas es suficiente para que penetren en la esfera de corte partículas no incluidas en la lista de vecinos. Lógicamente, cuanto menor sea el radio de la esfera de la lista ésta habrá de actualizarse con más frecuencia. Para las distancias de lista habitualmente utilizadas, el intervalo

adecuado de actualización de estas listas de vecinos suele ser de unos 10 o 20 pasos de integración.

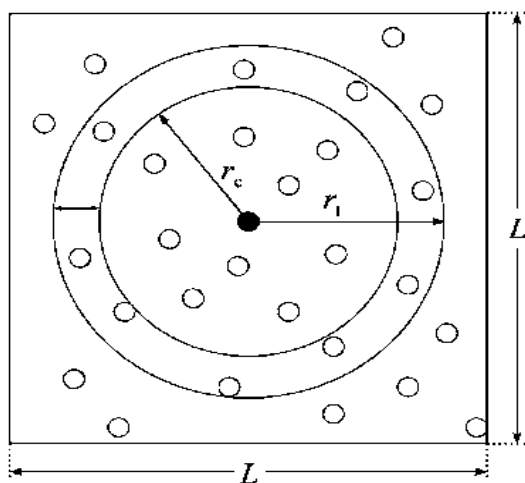


Figura 3. Esfera de corte del potencial intermolecular, de radio  $r_c$ , y esfera de la lista de vecinos de Verlet, de radio  $r_l$ , para el átomo distinguido en negro, en una caja de simulación de arista  $L$ .

En cualquier código de DM, la mayor parte del tiempo se consume en calcular las distancias de cada átomo a sus vecinos. Suponiendo potenciales de alcance infinito, el problema sería de orden  $N^2$ . Afortunadamente, al ser los potenciales de alcance limitado, no es necesario el cálculo de todas las distancias. Por potencial de alcance limitado se entiende aquel en el que la posición de un átomo  $i$  no influye en la fuerza sobre el átomo  $j$  si la distancia que los separa  $r_{ij}$  es mayor que un cierto radio de corte  $r_c$ . Entonces, para calcular la fuerza en el átomo  $j$  sólo se necesita calcular su distancia con todos los átomos dentro de una esfera de radio  $r_c$ . En la figura 3, la energía del átomo central depende sólo de la posición de los átomos en el círculo oscuro.

## 2.3 CONDICIONES PERIÓDICAS

Los sistemas finitos e infinitos son diferentes, y la pregunta de cuán grande tiene que ser un sistema relativamente pequeño para que los resultados concuerden con el comportamiento de un sistema infinito no tiene respuesta única. La simulación toma lugar en una especie de contenedor, y una posibilidad es considerar las paredes del contenedor como límites rígidos contra las cuales los átomos colisionan mientras tratan de escapar de la región de simulación. En sistemas de tamaños macroscópicos, solo una pequeña fracción de los átomos está lo suficientemente cerca de las paredes como para experimentar cualquier desviación de la situación que prevalece en el interior. Por ejemplo, para  $N=1000$  partículas, alrededor de 500 partículas, son inmediatamente adyacentes a las paredes, dejando muy pocos átomos en el interior. Así la simulación fallara al capturar el estado típico de un átomo interior y las mediciones van a reflejar este hecho. Al menos que el estudio sea el comportamiento cerca de una pared real, un problema que es de considerable interés, es mejor eliminar las paredes.

Un sistema que es limitado pero libre de paredes físicas puede ser construido recurriendo a condiciones de frontera periódicas mostradas esquemáticamente en la Figura 4. La introducción de fronteras periódicas es equivalente a considerar un arreglo infinito de copias idénticas del sistema que llenan el espacio de simulación. Hay dos consecuencias de esta periodicidad. La primera es que un átomo que deja la región de simulación a través de una cara particular inmediatamente entra a través de la cara opuesta. La segunda es que los átomos que están dentro de la distancia del radio de corte  $r_c$  de un borde interactúan con átomos en una copia adyacente del sistema; o con átomos cerca del borde opuesto.

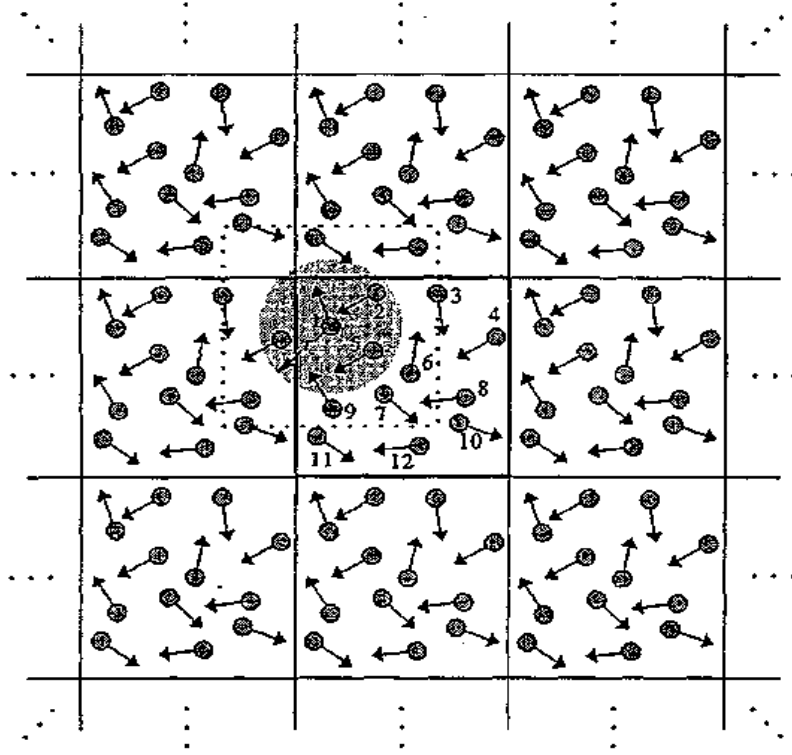


Figura 4. Representación de las condiciones periódicas.

## 2.4. ALGORITMO DE VERLET

En dinámica molecular, el movimiento de cada átomo o molécula dentro del sistema está determinado por la ley de Newton

$$a_i(t)m_i = F_i(t) \quad (2.1)$$

Donde  $F_i(t)$  es la fuerza sobre el átomo  $i$  en el tiempo  $t$  debida a las interacciones de los demás átomos en el sistema,  $m_i$  es la masa del átomo  $i$  y  $a_i(t)$  es la aceleración, la cual es igual a la segunda derivada del vector de posición de la partícula  $i$ :  $a_i(t) = \ddot{r}_i(t)$  de tal forma que

$$\ddot{r}_i(t)m_i = F_i(t) \quad (2.2)$$

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas. En

DM la elección del algoritmo está en función del grado de precisión requerido y el costo computacional. Uno de los algoritmos más usados en Dinámica Molecular es el de Verlet (Verlet 1967), el cual deduciremos tomando expansiones truncadas de la serie de Taylor, de la posición de los átomos, alrededor de un tiempo  $t$ :

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.3)$$

El algoritmo de Verlet es simple de implementar, estable y preciso: su error de truncamiento es de orden  $\Delta t^4$ . Sin embargo, no genera automáticamente las velocidades. Sin embargo estas las podemos calcular:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.4)$$

Esta expresión es usada para calcular la velocidad de las partículas al tiempo  $t$  y tiene un error proporcional a  $\Delta t^3$ .

## 2.5 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

La mecánica estadística se puede considerar bien como una rama de la ciencia independiente de la termodinámica clásica o bien como una disciplina complementaria de la termodinámica que arroja luz sobre el origen de sus leyes y en algunos casos proporciona información que de ningún modo se puede obtener por aproximaciones termodinámicas. Las leyes de la termodinámica se obtuvieron experimentalmente y son aplicables únicamente a sistemas reales macroscópicos. Sin embargo, en el seno de un sistema macroscópico hay un número enorme de átomos o moléculas que están en constante movimiento por lo que las posiciones y velocidades de estas partículas están variando continuamente. Para obtener propiedades macroscópicas tales como la presión o el calor específico es necesario promediar estadísticamente sobre estos movimientos recurriendo generalmente a la mecánica estadística.

El objetivo de la DM es predecir la evolución del sistema, y con esto poder crear un número muy grande de configuraciones, no solo de posiciones de las  $N$

partículas  $r^N(t)$ , sino también de los momentos  $p^N(t)$ . La energía total del sistema  $E_T$  será calculada mediante la suma de la energía cinética  $E_k$  y la energía potencial  $E_p$ , la energía cinética estará en función de la configuración de momentos  $p^N$  y la energía potencial en función de las posiciones  $r^N$  de los átomos de cada molécula:

$$E_T(r^N, p^N) = E_p(r^N) + E_k(p^N) \quad (2.5)$$

El término de energía potencial esta dado solo por las interacciones intermoleculares de Lennard-Jones entre los átomos del sistema, y la energía cinética se calcula de la siguiente forma:

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (2.6)$$

La temperatura la calculamos sabiendo que la energía cinética (newtoniana o clásica) de una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  está dada por la expresión:

$$E_{k,i} = \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.7)$$

Además:

$$v_i^2 = \sqrt{v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2} \quad (2.8)$$

Los términos  $v_{i,x}^2$ ,  $v_{i,y}^2$  y  $v_{i,z}^2$  son las coordenadas cartesianas de la velocidad y como la energía cinética es cuadrática con las componentes de la velocidad, al equipartir estas tres componentes, cada una contribuye con  $\frac{1}{2} k_B T$  a la energía cinética promedio en equilibrio térmico, donde  $k_B$  es la Constante de Boltzmann. Por lo tanto, la energía cinética de la partícula es  $\frac{3}{2} k_B T$ , y para  $N$  partículas nos queda  $\frac{3}{2} N k_B T$ . Dado que la única contribución a la energía cinética es la energía translacional, entonces:

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.9)$$

De esta forma definimos una temperatura instantánea,  $T_i$ :

$$T_i = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (2.10)$$

## 2.6 DETALLES DE SIMULACION

La interfaz líquido / vapor del fluido Lennard-Jones se estudió directamente a través de la simulación de una capa delgada de líquido rodeada por vapor (Rivera & Alejandre 2002; Rivera et al. 2002, 2006), utilizando el método de DM, a la temperatura reducida  $T^*$  de 0.72, que se encuentra en el cercanía del punto triple del fluido. Los estudios previos de equilibrio vapor / líquido (Rivera & Alejandre 2002; Rivera et al. 2002, 2006) han simulado el equilibrio vapor / líquido sin establecer si los puntos obtenidos pertenecen a estados saturados o metaestables, como los esperados en capas muy delgadas, pero la metodología utilizada en ambos casos (saturada o metaestable) es apropiada ya que los puntos saturados son casos límites de los estados metaestables presentes cerca de el espesor crítico. La celda de simulación consistió en un paralelepípedo con dimensiones reducidas de entre 16 y 120 en las direcciones homogéneas (superficie interfacial), y 48 en la dirección no homogénea (que incluye dos interfaces), dando áreas interfaciales reducidas de entre 256 y 14,400, conteniendo entre 1,040 y 202.500 átomos de Lennard-Jones. Los sistemas iniciales consistían en sólidos con una conformación FCC, que se llevaron al equilibrio líquido / vapor lentamente durante un período de 1 millón de pasos, y las propiedades estudiadas se calcularon utilizando simulaciones adicionales en el conjunto NVT (número de moléculas, volumen de simulación rígida y temperatura de la celda constantes) durante un período de 10 millones de pasos, con un paso de tiempo reducido de 0,005. El termostato utilizado fue el de Nosé (Nosé 1984), implementado en el simulador paralelo atómico / molecular masivo (LAMMPS por sus siglas en ingles) (Plimpton 1995).

Las interacciones interatómicas se calcularon utilizando el potencial de Lennard-Jones, que en su forma reducida es,

$$U_{LJ}^* = 4 \left[ \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] \quad (2.11)$$

donde  $r_{ij}^*$  representa la separación reducida entre los átomos de Lennard-Jones  $i$  y  $j$ . El potencial reducido de Lennard-Jones se utilizó con un radio de corte reducido de 7.5. Al utilizar este radio de corte largo, se tienen en cuenta todas las posibles interacciones significativas y se evitó el uso de correcciones de largo alcance en la DM cuando calculamos las propiedades estudiadas (Trokhymchuk & Alejandre 1999). El uso de un radio de corte corto con correcciones de largo alcance puede realizar predicciones correctas de las propiedades de equilibrio vapor / líquido, pero la dinámica del sistema dependerá del radio de corte empleado. A través del documento, utilizamos la versión reducida de variables y propiedades, que para fluidos gobernados por el potencial de Lennard-Jones es una forma efectiva de comparar los estados estudiados. Las propiedades reales se pueden calcular a partir de las propiedades reducidas (indicadas por la adición de un asterisco) utilizando los parámetros del potencial de Lennard-Jones asociado al fluido específico estudiado  $\sigma$  y  $\varepsilon$ . Longitudes reales son calculadas como  $l = l^* \sigma$ , tiempos  $t = t^* (m \sigma^2 / \varepsilon)^{1/2}$ , energía  $U = U^* \varepsilon$ , fuerzas  $F = F^* \varepsilon / \sigma$ , temperatura  $T = T^* \varepsilon / k_B$ , densidad  $\rho = \rho^* / \sigma^3$ .

Se llevaron a cabo simulaciones de DM de capas delgadas del fluido de Lennard-Jones en una disposición no homogénea para predecir los espesores críticos en los cuales las capas delgadas están en el límite de estabilidad; Las capas más estrechas se retraen en forma y forman gotitas líquidas esféricas nanométricas. Como se muestra en la vista lateral de la capa delgada de líquido en la Figura 5a, durante la simulación, las capas delgadas de líquido están rodeadas por fases de vapor en equilibrio termodinámico. La celda de simulación se encuentra bajo condiciones periódicas y representa capas delgadas de área interfaciales infinitas.

Comenzamos con sistemas estables con un espesor reducido de 10, eliminando una fracción de los átomos de la fase de vapor y permitimos que el sistema se equilibrara durante 10 millones de pasos de tiempo. Eliminamos progresivamente los átomos, lo que permitió que el sistema se equilibrara (durante 10 millones de pasos de tiempo adicionales) hasta que encontramos sistemas de

capas líquidas finas e inestables, que por sí mismas se retrajeron para formar gotitas esféricas.

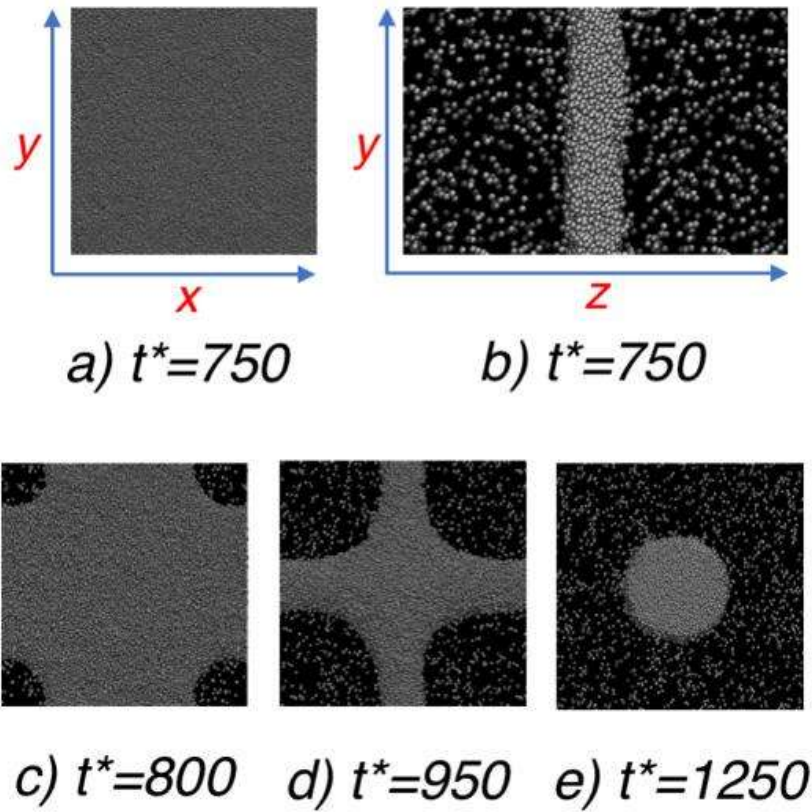


Figura 5. Vistas normal (a) y lateral (b) de la representación de una capa delgada de átomos de Lennard-Jones en equilibrio a  $T^* = 0.72$  y celda de longitud tangencial reducida de  $b_t^* = 40$ , formando una capa delgada con un espesor por debajo de su valor crítico, que comienza a contraerse en el tiempo reducido  $t^* = 750$ . En el tiempo reducido de  $t^* = 800$  (c) habrá espacios vacíos perceptibles en la superficie de la interfaz, y en el tiempo reducido de  $t^* = 950$  (d) un centro de aglutinamiento se conectará con imágenes periódicas de la celda de simulación central, unidas a través de bucles de líquido, que desaparecen en el tiempo reducido de  $t^* = 1250$  (e), y un líquido se forma como una esfera que alcanza el equilibrio termodinámico con su vapor circundante.

Se puede implementar una metodología alternativa a la eliminación de átomos en la fase de vapor aumentando el tamaño de la celda de simulación en la dirección normal sin volver a asignar la posición de los átomos, lo que creará una fase de vapor insaturada más grande e inducirá la vaporización de algunos átomos en la capa líquida. En la metodología de eliminación de átomos, para un sistema con una celda de simulación con una longitud tangencial reducida de  $b_t^* = 40$  (en ambas direcciones tangenciales), una longitud reducida no homogénea de 48, y  $T^* = 0.72$ , fue estable durante 10 millones de pasos de tiempo. En el tiempo reducido de  $t^* = 0$ , el 10% de los átomos de Lennard-Jones se eliminaron de la fase de vapor. Durante un período de tiempo  $\Delta t^* = 750$ , la capa líquida redujo su ancho porque algunos de los átomos se vaporizaron para compensar los átomos perdidos en la fase de vapor, y el sistema se mantuvo estable (no se retrajo). La capa cubrió uniformemente toda la interfaz, como se puede observar en la vista normal del sistema (Figura 5a). En  $t^* = 750$ , la capa delgada se vuelve inestable y la capa líquida se retrae a una esfera líquida, que ocurre a lo largo de un período de tiempo de  $\Delta t^* = 500$ , y se puede visualizar en las vistas normales de las representaciones del sistema a  $t^*$  de 800 (Figura 5c), 950 (Figura 5d) y 1250 (Figura 5e). Cuando comienza a retraerse, la capa delgada líquida se transforma en un centro que aglutina el resto de los átomos de Lennard-Jones, este centro está conectado con otros centros de las imágenes periódicas de la celda de simulación, a través de bucles líquidos, que finalmente se desvanecen y alcanzan un equilibrio termodinámico entre una esfera líquida dentro de una fase de vapor. Estudiamos sistemas con  $b_t^* = 16$  a 120, y en todos los casos solo se formó una esfera líquida. Nos concentramos en el estudio de los sistemas que permanecieron termodinámicamente estables y tenían el mínimo espesor de líquido posible, este espesor se denominó espesor crítico del líquido,  $l_{lc}^*$ .

Las simulaciones directas de las interfaces se usan muy comúnmente para estudiar el equilibrio líquido / vapor de sistemas puros y de componentes múltiples, incluso para sistemas polarizables, formados por capas delgadas de líquido rodeadas por fases de vacío o vapor en equilibrio termodinámico (Juárez-Guerra et al. 2006; Rivera & Alejandro 2001, 2002, Rivera et al. 2002, 2006, 2015, 2018). Un problema recurrente en este tipo de simulaciones es el movimiento de las fases y sus

interfaces correspondientes, que, al no estar expuestas a ninguna fuerza externa, se mueven libremente en la dirección no homogénea de la celda de simulación. Idealmente, se requiere una capa líquida que permanezca fija (aunque las capas se expanden / contraen naturalmente de forma continua) para obtener los diferentes perfiles de densidad y presión promedio con una estadística razonable. Los sistemas que se mueven en la dirección no homogénea producen perfiles que no son representaciones realistas de las propiedades del sistema. El problema es menor para sistemas con grandes espesores, pero en este trabajo las capas que estudiamos son muy finas ( $< 9$  en unidades reducidas), por lo que intentamos aplicar una fuerza externa en forma de corrección a las posiciones de todos los átomos. A cada 100 pasos, esa corrección se realizó de acuerdo con la posición del centro de masa del sistema. Este procedimiento ya está implementado en LAMMPS (Sirk et al. 2013); cada  $n$  pasos se calcula el centro de masa del sistema y se corrigen las posiciones de todos los átomos en la dirección no homogénea para tener un centro de masa del sistema en el centro de la celda de simulación. Todos los átomos que caen fuera de la celda de simulación son reasignados dentro de la celda de simulación. Este procedimiento no altera la dinámica del sistema. Debido a la pequeña cantidad de átomos en las fases líquidas estudiadas en este trabajo, esta corrección falla para las capas más finas estudiadas, mientras que mas o menos domina las capas más gruesas estudiadas. La Figura 6 muestra cómo la posición del centro de masa del sistema cambia con el tiempo para capas con celdas de simulación con espesores de capa de fluido de  $l_l^* = 5.20$  y  $8.04$ . Para el mayor grosor estudiado, la variación del centro de masa de la capa líquida es  $\approx 0.4$ , mientras que para el más corto es  $\approx 5.8$ . Esto muestra que la estrategia de promediar las propiedades en perfiles fijos a lo largo del tiempo producirá perfiles poco realistas utilizando estas correcciones, incluso para capas con espesores largos.

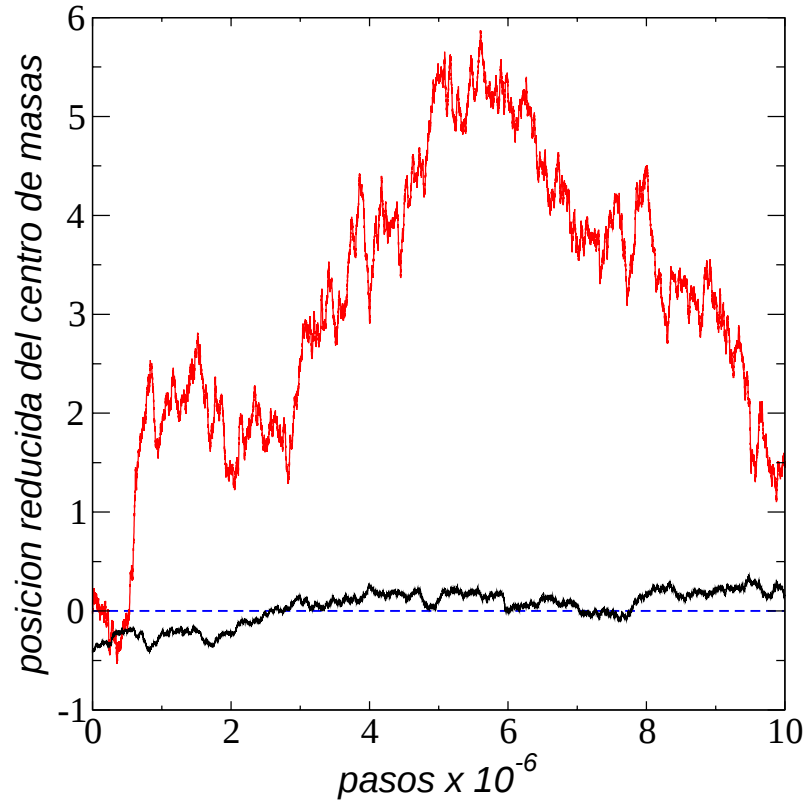


Figura 6. Evolución de la posición reducida del centro de masa del sistema compuesto por capas delgadas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio vapor / líquido, con un espesor crítica reducido de la capa  $l_{lc}^*$  de 5.2 (rojo) y 8.4 ( negro) en equilibrio a  $T^* = 0.72$  y longitud de celda tangencial reducida de  $b_t^* = 40$ .

Para obtener perfiles más realistas, permitimos que el sistema se moviera en la dirección no homogénea y calculamos los perfiles y fuerzas de densidad cada 100 pasos, y al final los promediamos corrigiendo las posiciones de los perfiles de acuerdo con la posición en la dirección no homogénea del centro de la capa, que se calculó como el punto medio entre las dos posiciones de la superficie divisoria de Gibbs de cada interfaz,  $z_0^*$ , y el espesor de la capa,  $l_i^*$ , corresponde a la separación entre las posiciones de las dos superficies divisorias. Esto nos permitió obtener perfiles más realistas de las propiedades calculadas. Para obtener las posiciones de  $z_0^*$ , cada uno de los perfiles de densidad calculados cada 100 pasos, se ajustaron a la expresión de la tangente hiperbólica comúnmente utilizada en los estudios de equilibrio de fase líquido / vapor (Alejandre et al. 2000, Rivera et al. 2006):

$$\rho^*(z) = \frac{1}{2}(\rho_l^* + \rho_v^*) - \frac{1}{2}(\rho_l^* - \rho_v^*) \tanh\left(\frac{z - z_0^*}{d^*}\right) \quad (2.12)$$

donde  $\rho_l^*$  y  $\rho_v^*$  son las densidades de volumen promedio de las fases de líquido y vapor, respectivamente.  $d^*$  es una medida del espesor de la interfaz, y describe la longitud en la dirección no homogénea donde la densidad cambia desde el líquido en bulto a la fase de vapor en bulto.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS

Es importante considerar los efectos del tamaño del sistema finito de nuestra celda de simulaciones en las direcciones de la superficie interfacial (Chávez-Castillo et al. 2015, González-Melchor et al. 2005, Hou et al. 2016, Sellan et al. 2010, Velázquez et al. 2006). Los análisis del tamaño del sistema finito se han reportado en la literatura para el estudio de sistemas de equilibrio de vapor / líquido usando un radio de corte reducido muy pequeño (Chapela et al. 1977, Chen 1995, Holcomb et al. 1993), pero no se estudiaron los efectos sobre el espesor crítico, en el que la longitud de la capa líquida cambia con cada tamaño estudiado de la celda de simulación en la dirección tangencial. Para analizar el efecto del tamaño variable del sistema (área de superficie de la celda de simulación central), se calcularon los valores de  $l_{lc}^*$  como una función de  $b_t^*$  utilizando valores de  $b_t^*$  de 16 a 120 y manteniendo la longitud no homogénea de la celda de simulación constante. La capa delgada en su espesor crítico mostró expansiones / contracciones que produjeron una distribución normal de valores de  $l_{lc}^*$ . El valor promedio de cada  $l_{lc}^*$  se trazó en la Figura 7 como una función de  $b_t^*$ . Los valores mostraron un crecimiento asintótico a medida que  $b_t^*$  aumenta, mientras que la desviación estándar de  $l_{lc}^*$  disminuye a medida que  $b_t^*$  crece; variando desde un valor máximo de  $\approx 0.070$  en  $b_t^* = 16$ , hasta  $\approx 0.018$  en  $b_t^* = 120$ .  $l_{lc}^*$  no alcanzó un valor límite en el valor mayor de  $b_t^*$  estudiado, lo que lleva a una pregunta de ¿Qué tan grande debe ser la celda de simulación para alcanzar este límite asintótico? La respuesta a esta pregunta esta abierta, pero Sides et al. (Sides et al. 1999) estudiaron capas líquidas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio vapor / líquido a temperaturas reducidas de hasta 0.8, y encontraron un comportamiento lineal en los espesores intrínsecos con  $b_t^*$  a esta temperatura, para valores de  $b_t^*$  hasta 196. Estas observaciones están limitadas en última instancia por la escala de longitud de las ondas capilares, que están restringidas por el tamaño transversal de la celda de simulación, y probablemente tienen períodos significativamente mayores que los valores de  $b_t^*$  considerados en este trabajo.

Aunque todos los sistemas representan interfaces infinitamente extendidas, el crecimiento de  $l_{lc}^*$  con  $b_t^*$  indicaría que el tamaño finito de  $b_t^*$  induce fuerzas cohesivas en la capa delgada del líquido, que disminuye a medida que  $b_t^*$  crece, porque conforme  $b_t^*$  crece, se encuentran menos átomos cerca de los límites de la celda de simulación central. A medida que las fuerzas cohesivas inducidas en las capas delgadas están desapareciendo, se necesitan capas más anchas para que la capa delgada no se rompa.

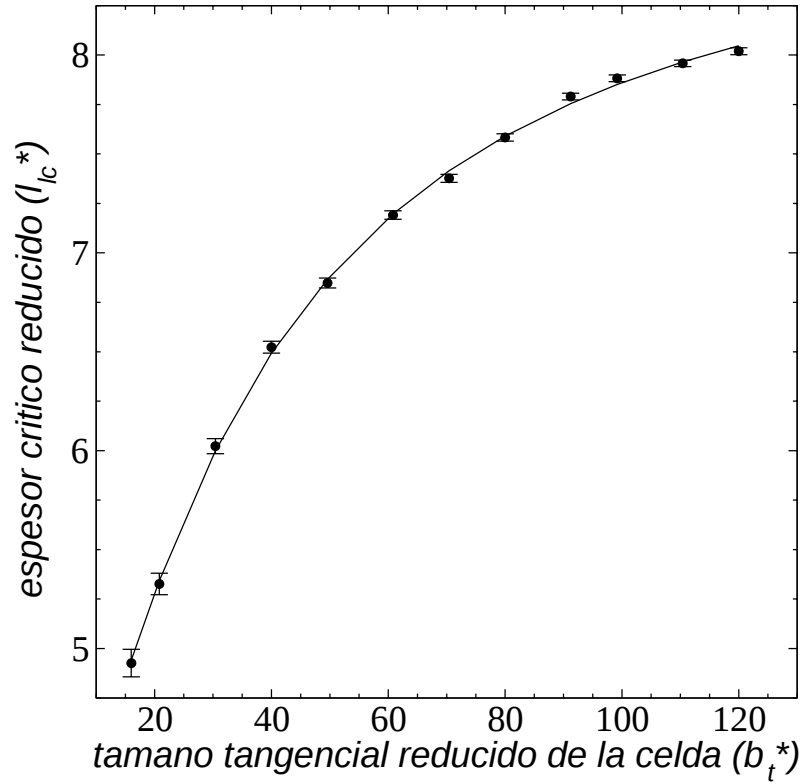


Figura 7. Espesor crítico reducido,  $l_{lc}^*$  de capas líquidas finas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio a  $T^* = 0.72$  en función del tamaño reducido de la celda tangencial,  $b_t^*$ , de la celda de simulación central. La línea continua representa el ajuste a una función asintótica (Ecuación 2.13).

La perturbación artificial creada por los efectos del tamaño afecta más a los sistemas con  $b_t^*$  más cortos, lo que resulta en distribuciones más amplias de  $l_{lc}^*$ , que se traducen en los valores más altos de sus desviaciones estándar. El efecto es similar a lo que ocurre con el agua pura en nanotubos hidrofílicos, donde también se observa que se forman capas más delgadas de agua en nanotubos con diámetros más pequeños. La gráfica de la Figura 7 muestra un comportamiento asintótico horizontal de  $l_{lc}^*$  con  $b_t^*$ , a medida que crece  $b_t^*$ , que puede modelarse como una función inversa en  $b_t^*$ . Un ajuste de los datos a una función de potencia inversa (que no necesariamente se ajustará a un comportamiento inversamente lineal):

$$l_{lc}^* = (l_{lc}^*)^0 - \frac{c_1}{(b_t^*)^p + c_2} \quad (2.13)$$

donde  $(l_{lc}^*)^0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  y  $p$  son parámetros de ajuste.  $(l_{lc}^*)^0$  es el espesor asintótico, y el ajuste produjo un valor de 8.88, con un factor de correlación de 0.999. El valor optimizado del valor de potencia,  $p$ , es  $4/3$ , que está cerca de un comportamiento lineal inverso con  $b_t^*$ . En  $b_t^* = 120$ , el valor de  $l_{lc}^*$  obtenido representa el 90.3% del valor asintótico. Una extrapolación de estos datos indica que, si simulamos en una celda central, lo suficientemente grande y nos acercamos al 1% del valor del espesor asintótico, necesitaríamos una celda de simulación de al menos  $b_t^* = 721.50$  para minimizar los efectos de tamaño. El valor asintótico de  $l_{lc}^*$  en un fluido como el metano, que está representado más o menos bien por el potencial de Lennard-Jones en su región de equilibrio líquido / vapor, 38 nos da un valor de espesor crítico de  $\approx 33.24 \text{ \AA}$ , y una simulación como esta necesitaría una celda con  $b_t = 270 \text{ nm}$  para reproducir ese resultado, que es equivalente a simular  $\approx 4$  millones de átomos de Lennard-Jones.

Mediciones en capas delgadas en sus espesores críticos (utilizando valores  $b_t^*$  crecientes), muestran que los efectos de tamaño también afectan el grosor de la interfaz,  $t_i^*$ , lo que resulta en un crecimiento asintótico con  $b_t^*$ . En la Figura 8 mostramos  $t_i^*$  como una función de  $b_t^*$ . El espesor  $t_i^* = 2.1792 d^*$  (Rivera et al. 2002, 2003). Los efectos del tamaño en  $t_i^*$  también podrían ser el resultado de las fuerzas cohesivas inducidas, que son más pronunciadas en las celdas de simulación más

cortas. El comportamiento de la desviación estándar de  $t_i^*$  tiene el mismo comportamiento que en  $l_{lc}^*$ , e incluso en el valor más pequeño de  $b_t^* = 16$ , la desviación estándar es la misma que en  $l_{lc}^*$ , y luego la desviación estándar de  $t_i^*$  disminuye más lentamente que en  $l_{lc}^*$ . Esto indicaría que en la capa con el grosor más delgado ( $b_t^* = 16$ ), las expansiones / contracciones periódicas que normalmente ocurren en capas delgadas, se deben únicamente a expansiones / contracciones periódicas de la interfaz y no a un "líquido en bulto", mientras que, para capas más gruesas, tanto el líquido como la interfaz, ambos se expanden / contraen periódicamente.

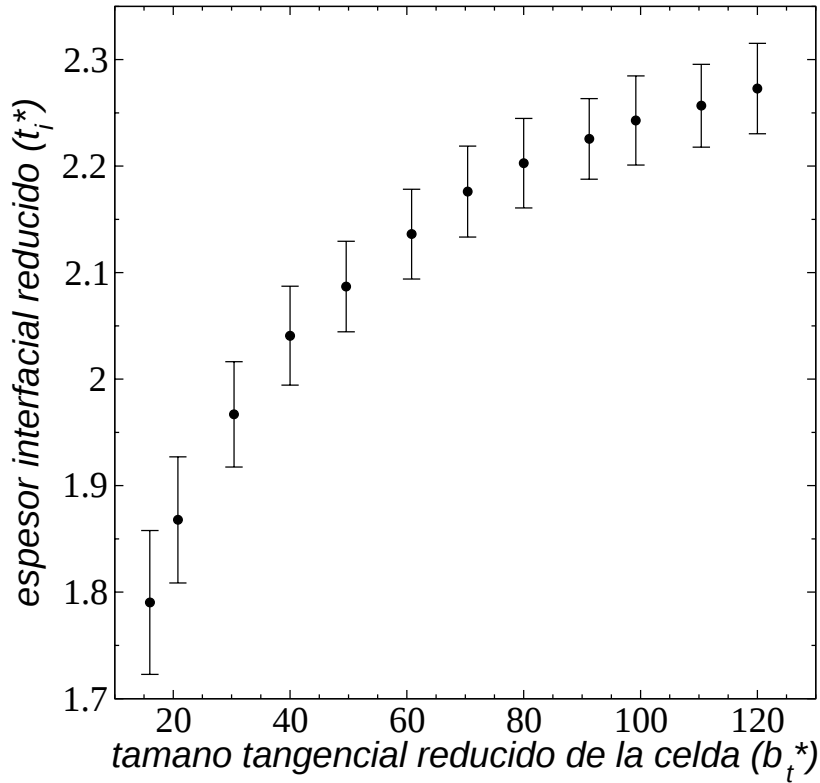


Figura 8. Espesor interfacial reducido,  $t_i^*$  (c) de capas líquidas finas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio a  $T^* = 0.72$  en función del tamaño reducido de la celda tangencial,  $b_t^*$ , de la celda de simulación central.

Otras propiedades, como las densidades de coexistencia  $\rho_l^*$  y  $\rho_v^*$ , también muestran un crecimiento asintótico con  $b_t^*$  en sistemas con espesores de líquidos correspondientes a sus valores críticos. En las Figuras 9 y 10, el comportamiento de  $\rho_l^*$  y  $\rho_v^*$  se grafica como una función de  $b_t^*$ , respectivamente.

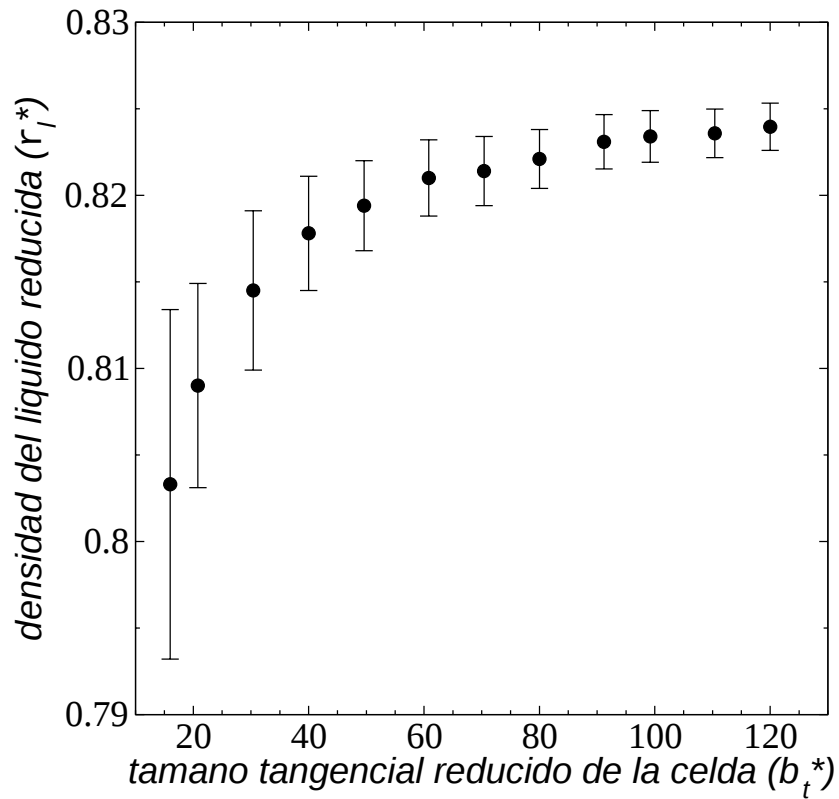


Figura 9. Densidad del líquido reducido,  $\rho_l^*$ , de capas líquidas finas de átomos de Lennard-Jones en equilibrio en  $T^* = 0.72$ , como función del tamaño tangencial reducido de la celda de simulación central,  $b_t^*$ . La longitud de la capa,  $l_l^*$ , corresponde a su valor crítico.

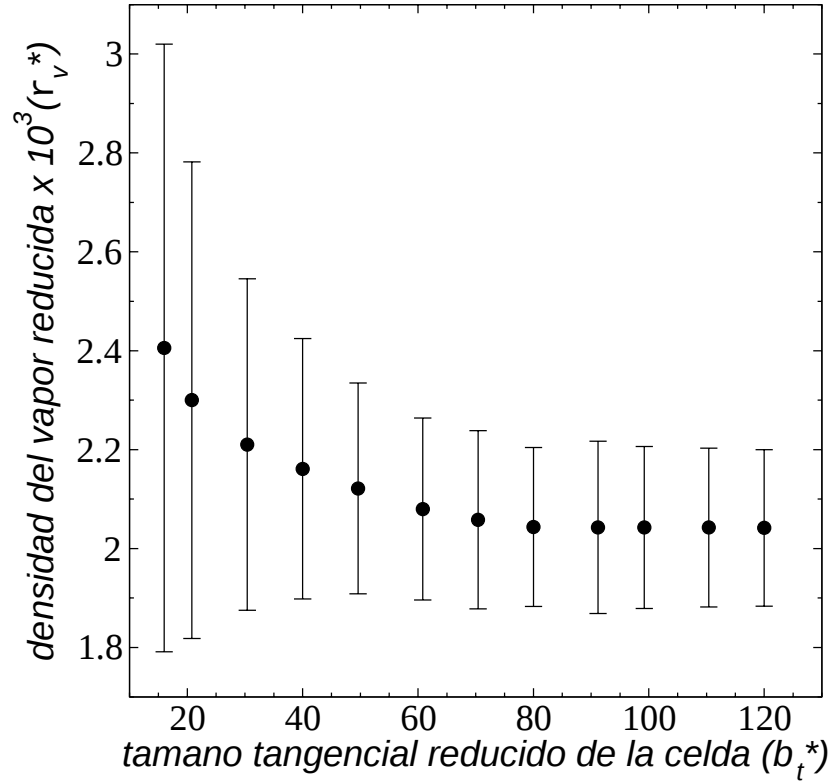


Figura 10. Densidad del vapor reducido,  $\rho_v^*$ , de átomos de Lennard-Jones en equilibrio líquido / vapor a  $T^* = 0.72$ , como función del tamaño tangencial reducido de la celda de simulación central,  $b_t^*$ . La longitud de la capa,  $l_l^*$ , corresponde a su valor crítico.

Se observa que mientras crece  $\rho_l^*$ ,  $\rho_v^*$  disminuye, alcanzando valores de 0.8240 y 0.0020, respectivamente. Estos valores de densidad de coexistencia están muy cerca de los valores de equilibrio de fase obtenidos por Trokhymchuk y Alejandre utilizando un radio de corte reducido de 5.5 (Trokhymchuk & Alejandre 1999). Aunque estos resultados se obtuvieron en celdas muy pequeñas transversalmente ( $b_t^* = 13.4$ ), las capas delgadas del líquido tenían espesores mucho más anchos (20), lo que representa un comportamiento más realista del equilibrio de la fase termodinámica. La Figura 11 muestra los perfiles de densidad de dos capas líquidas delgadas con espesores correspondientes a sus valores críticos, y la figura comparó los sistemas con  $b_t^* = 16$  y  $b_t^* = 120$ . Observamos que el sistema con  $b_t^*$  más grande tiene una  $l_{lc}^*$  lo suficientemente ancho como para desarrollar una zona central caracterizada por tener una densidad plana. Para sistemas con espesores más grandes, esta zona central se vuelve cada vez más similar al líquido en bulto.

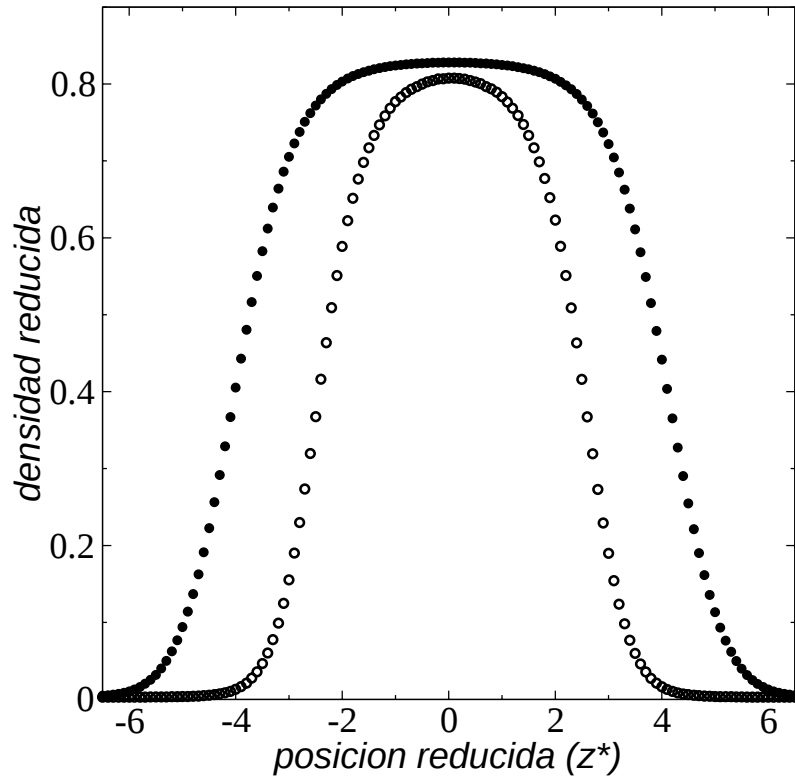


Figura 11. Perfiles de densidad reducida en función de la posición reducida no homogénea dentro de la celda de simulación en sus espesores críticos correspondientes, para sistemas con tamaño tangencial reducido de  $b_t^* = 16$  (círculos abiertos) y  $b_t^* = 120$  (círculos sólidos) .

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Se usaron simulaciones de dinámica molecular para estimar si existía un espesor crítico para películas delgadas de átomos de Lennard-Jones y si la energía de la superficie muestra fuertes efectos de tamaño finito. Los efectos de tamaño finito en el área interfacial afectan sus propiedades, como el espesor crítico, el espesor de la interfaz y las densidades de las fases líquido y vapor. Para un fluido de Lennard-Jones como el metano, una capa delgada sin efectos de tamaño finito a espesores por debajo de un valor crítico de aproximadamente 3.3 nm (116 K) se contrae para formar esferas líquidas dentro de un equilibrio de fase vapor / líquido. Los efectos de tamaño en el área interfacial son de largo alcance, y para minimizar los efectos de tamaño, se necesita una celda de simulación de alrededor de  $270 \times 270 \text{ nm}^2$  en un fluido como el metano. No conocemos los valores experimentales de dicho espesor crítico para el metano u otro fluido de Lennard-Jones, pero nuestro espesor crítico de película es similar al observado en puentes de agua dentro de nanotubos hidrófilos a temperatura ambiente (Tomo et al. 2018), lo que probablemente indica que solo se necesitan unas pocas monocapas para formar una capa delgada estable, sin importar la naturaleza del fluido. Debido al pequeño grosor de la capa del líquido en el punto crítico, no se forma una zona de líquido en bulto y las interfaces interactúan entre ellas, lo que probablemente se requiere para mantener la estabilidad de la capa.

Los resultados descritos en el presente documento se aplican exclusivamente a películas delgadas sin soportar, pero muchas películas reales muestran fuertes interacciones con sustratos y partículas que pueden alterar la estabilidad termodinámica y el espesor crítico de las películas delgadas. También se puede esperar que los aditivos moleculares y de nanopartículas alteren las propiedades de las películas delgadas. Los resultados del presente documento proporcionarán una línea de comparación base para estos sistemas de materiales más realistas. Anticipamos que los efectos de tamaño finito serán más apreciables en estas películas de fluidos con impurezas, debido a la fuerte perturbación de las

propiedades de los fluidos en las regiones interfaciales de estas películas delgadas más complejas. Esperamos estudiar este tipo de película y otros tipos de fluidos (agua, polímeros, surfactantes, etc.) en el futuro.

## REFERENCIAS

- Alejandro J, Rivera JL, Mora MA, De La Garza V. 2000. Force field of monoethanolamine. *J. Phys. Chem. B.* 104(6):1332–37
- Angarska JK, Dimitrova BS, Danov KD, Kralchevsky PA, Ananthapadmanabhan KP, Lips A. 2004. Detection of the Hydrophobic Surface Force in Foam Films by Measurements of the Critical Thickness of the Film Rupture. *Langmuir.* 20(5):1799–1806
- Chapela GA, Saville G, Thompson SM, Rowlinson JS. 1977. Computer simulation of a gas–liquid surface. Part 1. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 73(7):1133–44
- Chávez-Castillo MR, Rodríguez-Meza MA, Meza-Montes L. 2015. Size, vacancy and temperature effects on Young’s modulus of silicene nanoribbons. *RSC Adv.* 5(116):96052–61
- Chen L. 1995. Area dependence of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 103(23):10214–16
- De Vries AJ. 1958. Foam stability: Part IV. Kinetics and activation energy of film rupture. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas.* 77(4):383–99
- Dimitrova TD, Leal-Calderon F, Gurkov TD, Campbell B. 2001. Disjoining pressure vs thickness isotherms of thin emulsion films stabilized by proteins. *Langmuir.* 17(26):8069–77
- González-Melchor M, Orea P, López-Lemus J, Bresme F, Alejandro J. 2005. Stress anisotropy induced by periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.* 122(9):94503
- Hasan AR, Kabir CS. 2010. Modeling two-phase fluid and heat flows in geothermal wells. *J. Pet. Sci. Eng.* 71(1–2):77–86
- Holcomb CD, Clancy P, Zollweg JA. 1993. A critical study of the simulation of the

- liquid-vapour interface of a Lennard-Jones. *Mol. Phys.* 78(2):437–59
- Hou C, Xu J, Ge W, Li J. 2016. Molecular dynamics simulation overcoming the finite size effects of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 24(4):45005
- Ivanov IB. 1980. Effect of surface mobility on the dynamic behavior of thin liquid films. *Pure Appl. Chem.* 52:1241
- Ivanov IB, Dimitrov DS. 1974. Hydrodynamics of thin liquid films. *Colloid Polym. Sci.* 252(11):982–90
- Juárez-Guerra FM, Rivera JL, Zúñiga-Moreno A, Galicia-Luna LA, Rico JL, Lara J. 2006. Molecular modeling of thiophene in the vapor-liquid equilibrium. *Sep. Sci. Technol.* 41(2):261–81
- Lech FJ, Wierenga PA, Gruppen H, Meinders MBJ. 2015. Stability Properties of Surfactant-Free Thin Films at Different Ionic Strengths: Measurements and Modeling. *Langmuir.* 31(9):2777–82
- Lewis J Ben, Vilt SG, Rivera JL, Jennings GK, McCabe C. 2012. Frictional properties of mixed fluorocarbon/hydrocarbon silane monolayers: A simulation study. *Langmuir.* 28(40):14218–26
- Lu X, Watson A, Gorin A V, Deans J. 2005. Measurements in a low temperature CO<sub>2</sub>-driven geysering well, viewed in relation to natural geysers. *Geothermics.* 34(4):389–410
- Madani S, Caballina O, Souhar M. 2012. Some investigations on the mean and fluctuating velocities of an oscillating Taylor bubble. *Nucl. Eng. Des.* 252:135–43
- Michaelides EE. 2006. *Particles, Bubbles and Drops - Their Motion, Heat and Mass Transfer*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Nogueira S, Riethmuller ML, Campos JBLM, Pinto AMFR. 2006. Flow patterns in the wake of a Taylor bubble rising through vertical columns of stagnant and flowing

- Newtonian liquids: An experimental study. *Chem. Eng. Sci.* 61(22):7199–7212
- Nosé S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 81(1):511
- Pinto AMFR, Coelho Pinheiro MN, Campos JBL. 2001. On the interaction of Taylor bubbles rising in two-phase co-current slug flow in vertical columns: turbulent wakes. *Exp. Fluids.* 31(6):643–52
- Plimpton S. 1995. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular-Dynamics. *J. Comput. Phys.* 117(1):1–19
- Rapaport DC. 2004. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge university press. 2nd. ed.
- Rivera J., Alejandre J. 2002. Vapor-liquid equilibrium simulations of nitrogen and n-alkane binary mixtures. *Colloids Surfaces A.* 207(1–3):223–28
- Rivera JL, Alejandre J. 2001. Transport properties of nitrogen and n-alkane binary mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 185(1–2):389–96
- Rivera JL, Jennings GK, McCabe C. 2012. Examining the frictional forces between mixed hydrophobic - Hydrophilic alkylsilane monolayers. *J. Chem. Phys.* 136(24):244701
- Rivera JL, McCabe C, Cummings PT. 2003. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water–n-alkane and water-methanol–n-alkane systems. *Phys. Rev. E.* 67(1):011603
- Rivera JL, Molina-Rodríguez L, Ramos-Estrada M, Navarro-Santos P, Lima E. 2018. Interfacial properties of the ionic liquid [bmim][triflate] over a wide range of temperatures. *RSC Adv.* 8(18):10115–23
- Rivera JL, Nicanor-Guzman H, Guerra-Gonzalez R. 2015. The Intramolecular Pressure and the Extension of the Critical Point's Influence Zone on the Order Parameter. *Adv. Condens. Matter Phys.* 2015:258601

- Rivera JL, Predota M, Chialvo AA, Cummings PT. 2002. Vapor-liquid equilibrium simulations of the SCPDP model of water. *Chem. Phys. Lett.* 357(3–4):189–94
- Rivera JL, Starr FW. 2010. Rapid transport of water via a carbon nanotube syringe. *J. Phys. Chem. C.* 114(9):3737–42
- Rivera JL, Starr FW, Paricaud P, Cummings PT. 2006. Polarizable contributions to the surface tension of liquid water. *J. Chem. Phys.* 125(9):94712
- Rivera JL, Villanueva-Mejia F, Navarro-Santos P, Starr FW. 2017. Desalination by dragging water using a low-energy nano-mechanical device of porous graphene. *RSC Adv.* 7(85):53729–39
- Rong S, Chen B. 2010. Numerical Simulation of Taylor Bubble Formation in Micro-channel by MPS Method. *Microgravity Sci. Technol.* 22(3):321–27
- Saidj F, Kibboua R, Azzi A, Ababou N, Azzopardi BJ. 2014. Experimental investigation of air-water two-phase flow through vertical 90° bend. *Exp. Therm. Fluid Sci.*
- Scheludko A, Exerowa D. 1959. Über den elektrostatischen Druck in Schaumfilmen aus wässrigen Elektrolytlösungen. *Kolloid-Zeitschrift.* 165(2):148–51
- Sellan DP, Landry ES, Turney JE, McGaughey AJH, Amon CH. 2010. Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. *Phys. Rev. B.* 81(21):214305
- Sides SW, Grest GS, Lacasse M-D. 1999. Capillary waves at liquid-vapor interfaces: A molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. E.* 60(6):6708–13
- Sirk TW, Moore S, Brown EF. 2013. Characteristics of thermal conductivity in classical water models. *J. Chem. Phys.* 138(6):064505
- Tomo Y, Askounis A, Ikuta T, Takata Y, Sefiane K, Takahashi K. 2018. Superstable Ultrathin Water Film Confined in a Hydrophilized Carbon Nanotube. *Nano Lett.* 18(3):1869–74

- Trokhymchuk A, Alejandre J. 1999. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. *J. Chem. Phys.* 111(18):8510–23
- Valkovska DS, Danov KD, Ivanov IB. 2002. Stability of draining plane-parallel films containing surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.* 96(1):101–29
- Velázquez ME, Gama-Goicochea A, González-Melchor M, Neria M, Alejandre J. 2006. Finite-size effects in dissipative particle dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 124(8):84104
- Verlet L. 1967. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* 159(1):98–103
- Vrij A. 1966. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin, free liquid films. *Discuss. Faraday Soc.* 42:23–33
- Weon BM, Je JH, Hwu Y, Margaritondo G. 2008. Stable freestanding thin films of pure water. *Appl. Phys. Lett.* 92:104101