

Determinación de tensión interfacial mediante simulación molecular

Rafael González¹, Andrés Mejía², Hugo Segura²

¹Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT)-Universidad de Concepción, Concepción, Chile,
e-mail: udt@udt.cl

²Departamento de Ingeniería Química -Universidad de Concepción, Concepción, Chile
Código Postal 4081133, 56-41-2133003, e-mail: info@diq.udec.cl

Los fenómenos interfaciales en sistemas fluido – fluido y sólido – fluido son un tópico de interés en diversas áreas del conocimiento científico [1] y de aplicación tecnológica [2]. El equilibrio interfacial afecta una amplia gama de fenómenos físicos, biológicos y químicos, cuyo entendimiento, descripción y cuantificación son de vital importancia para el mejoramiento de procesos y productos actuales, así como en futuros desarrollos. Las complicaciones, hasta hora insalvables [3], que involucra la determinación experimental de la tensión interfacial ha estimulado el desarrollo de métodos predictivos: teoría y simulación [4].

En simulación molecular la tensión interfacial de un sistema se obtiene evaluando expresiones mecánico estadísticas que exponen la naturaleza mecánica o termodinámica del fenómeno. Desde la definición mecánica nace el método de Irving-Kirkwood(IK)[5] para evaluar el tensor de presión. Esta técnica no es aplicable a sistemas con alto orden de anisotropía, como los formados por moléculas polares o poco simétricas. En un enfoque termodinámico la tensión interfacial se obtiene desde un sistema a volumen, número de moléculas y temperatura constante, y como la relación entre el cambio de energía de Helmholtz generado por variaciones del área de la interfase. La implementación numérica de esta definición es lo que se denomina el método del test-área (TA) [6]. Por la compleja implementación de métodos numéricos generales para los diferentes potenciales moleculares y condiciones de simulación, el método TA no ha logrado aplicarse con éxito a sistemas más complejos que los formados por moléculas Lennard-Jones(LJ).

En el presente trabajo se extiende el alcance de la técnica TA a sistemas moleculares complejos, con distribución de carga y para sistemas de hasta tres componentes. La implementación se realiza utilizando ingeniería inversa básica sobre programas específicos de MD y MC, insertando el cómputo en la estructura de los programas, con el fin de reducir el trabajo de codificación. Para MD se utiliza DL POLY en su versión 2.19, programa desarrollado en Daresbury Laboratory por W. Smith y T.R. Forester; en MC se emplea GIBBS, distribuido por el Instituto Francés del Petróleo (IFP). Los sistemas bajo análisis comprenden un amplio espectro de sistemas, desde potenciales modelo, esferas LJ y cadenas LJ de largo 4, 8 y 16; a potenciales realistas para *n*-hexano, *n*-pentano, *n*-butano y etanol, como así también para la mezclas binarias C₂H₆(1)+*n*-C₂₀H₄₂(2) y CO₂(1)+H₂O(2), y la mezcla ternaria CH₄(1)+*n*-C₆H₁₄(2)+ *n*-C₂₀H₄₂(2). Una vez que estos sistemas alcanzan el estado de equilibrio termodinámico a diferentes temperaturas, se genera un historial espacial que contiene información suficiente para el análisis de la interfase y las variaciones energéticas generadas por perturbaciones en el área interfacial. Se utilizan más de 5 millones de datos para cada sistema, empleando un cluster de alto rendimiento (HPC) y cómputo paralelo y distribuido como herramientas computacionales. Los primeros resultados, correspondientes a sistemas puros y mezclas binarias, muestran una correspondencia tanto de las propiedades interfaciales como temperatura y presión de las fases bulto en equilibrio. En la última etapa de expansión de la técnica TA, se trabajará con interfases curvas, analizando la formación de gotas y el efecto de la tensión en el espacio esférico.

Bibliografía

- [1] V. I. Kalikmanov, Statistical Physics of Fluids, Basic Concepts, and Applications, (Springer, New York, 2001).
- [2] D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids. Principles and Applications, 2nd ed.,(Wiley-VCH, Berlin, 1999)
- [3] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Gracia, y J. Lachaise, Fluid Phase Equilibria, 207:225 (2003)
- [4] J. S. Rowlinson and B. Widom, Molecular Theory of Capillarity, (Oxford University Press, Oxford, 1998)
- [5] J. G. Kirkwood, y F. P. Buff, J. Chem. Phys., 17:338 (1949)
- [6] Guy J. Gloor, George Jackson, Felipe J. Blas y Enrique de Miguel, J. Chem. Phys., 123:130703 (2005)

Agradecimientos

Proyecto BIOGASUP-CCF 02 y Proyecto Financiamiento Basal PFB-27 (UDT-CCTE)