

Efecto del tamaño molecular y la flexibilidad de cadenas moleculares sobre las propiedades interfaciales líquido-vapor

Felipe J. Blas^{*1,2}, A. Ignacio Moreno-Ventas Bravo^{2,3}, Jesús Algaba^{1,2}, Francisco José Martínez-Ruiz^{1,2}, Luis G. MacDowell⁴, José Manuel Míguez⁵ y Manuel M. Piñeiro⁵

¹ Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva

² Centro de Investigación de Física Teórica y Matemática, Universidad de Huelva, 21071 Huelva

³ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva

⁴ Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid

⁵ Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidade de Vigo, 36310 Vigo

La naturaleza de las interacciones molecular que ocurren en las interfases es clave desde el punto de vista teórico: el conocimiento de como el tamaño molecular, las interacciones dispersivas y otros tipos de fuerzas intermolecular, intramoleculares e interacciones específicas, como fuerzas debidas a enlaces de hidrógeno, la arquitectura molecular y la flexibilidad, entre otras, afecta a las propiedades interfaciales (incluyendo propiedades termodinámicas y estructurales) es esencial para comprender el delicado equilibrio entre contribuciones superficiales y *bulk* a la energía libre del sistema¹. En particular, los sistemas formados por cadenas moleculares han atraído la atención de la comunidad del estado líquido, no sólo debido a interés teórico en sí en la predicción de sus propiedades termodinámicas y estructurales, sino también debido a la enorme importancia industrial que estos sistemas posee en el campo del modelado a nivel molecular.

Durante la última década se ha producido un intenso y cada vez mayor desarrollo de nuevos y mejorados métodos de simulación (particularmente de tipo Monte Carlo) para determinar las propiedades interfaciales de todo tipos sistemas, incluyendo sistemas complejos como cadenas moleculares. En particular, se ha prestado especial atención en el desarrollo de nuevos métodos para la determinación de la tensión interfacial fluido-fluido.

El método del virial o ruta mecánica¹ ha sido la técnica tradicional empleada para la determinación de la tensión interfacial fluido-fluido, y de hecho, hoy en día sigue siendo considerada la metodología estándar utilizada por un gran número de simuladores en todo el mundo mediante simulación Monte Carlo y Dinámica Molecular.

En los últimos años se han propuesto nuevas metodologías, como el Test-Area², el Wandering Interface Method WIM³ o el uso del colectivo Expanded Ensemble⁴, entre otros, que permiten determinar la tensión interfacial de un modo relativamente sencillo y

elegante de todo tipo de sistemas de interés, incluyendo fluidos complejos como sistemas moleculares.

En este trabajo se han utilizado algunas de estas técnicas para determinar la tensión interfacial de cadenas moleculares^{5-7,9}, con diferentes grados de flexibilidad, que interaccionan a través del potencial de interacción intermolecular Lennard-Jones. En particular, en esta investigación nos centramos en el comportamiento de la tensión superficial, perfiles de densidad, densidad y temperatura críticas, presión de vapor y anchura interfacial, como funciones de la temperatura y de algunas características moleculares de las moléculas consideradas, como tamaño molecular y flexibilidad.

Se ha tenido especial cuidado en el tratamiento de las correcciones de largo alcance inhomogéneas^{8,6,7}, la determinación de la presión de vapor⁶, especialmente en el caso de moléculas largas, y en el tratamiento de los errores asociados a los cálculos de integración termodinámica.

* felipe@uhu.es

¹ J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon Press (1982).

² G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, y E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* 123, 134703 (2005).

³ L. G. MacDowell y P. Bryk, *Phys. Rev. A* 75, 061609 (2007).

⁴ E. de Miguel, *J. Phys. Chem. B* 112, 4647 (2008).

⁵ F. J. Blas, L. G. MacDowell, E. de Miguel y G. Jackson, *J. Chem. Phys.* 129, 144703 (2008).

⁶ L. G. MacDowell y F. J. Blas, *J. Chem. Phys.* 131, 074705 (2009).

⁷ F. J. Blas, F. J. Martínez-Ruiz, A. I. Moreno-Ventas Bravo y L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* 137, 024702 (2012).

⁸ J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* 110, 6264 (2006).

⁹ F. J. Blas, A. I. Moreno-Ventas Bravo, J. Algaba, F. J. Martínez-Ruiz y L. G. MacDowell, submitted to *J. Chem. Phys.*