

# Evaluación de la importancia de las correcciones de largo alcance en el cálculo de la tensión superficial de fluidos simples mediante simulación en el colectivo gran canónico

J. Largo\*

*Departamento de Física Aplicada  
Universidad de Cantabria 39005 Santander (España)*

Una de las propiedades fundamentales asociadas a la interfase entre dos fluidos en coexistencia es la tensión superficial. El cálculo de la tensión superficial por simulación es considerablemente más complicado que la determinación de la coexistencia de fases. Por ejemplo, la simulación del equilibrio de fases mediante el método de Gibbs es factible precisamente porque evita la formación de las interfases, pero al mismo tiempo por ello no permite obtener propiedades de las mismas.

Diferentes métodos de simulación han sido formulados con el fin de obtener la tensión superficial. Así un procedimiento habitualmente utilizado para el cálculo por simulación de la tensión superficial se basa en la interpretación mecánica de la tensión superficial y requiere el cálculo de las componentes del tensor de presiones.

El método del Test-Area consiste por ejemplo en la determinación del cambio de energía libre producido por una variación en el área de la interfase<sup>1</sup>. Además con este método se soslaya, por ejemplo, el inconveniente en simulación por Monte Carlo de tener que realizar el cálculo de fuerzas de interacción. Y aunque mejora cuantitativamente la estimación de propiedades como: tensión superficial, densidades de coexistencia, perfil de densidad y anchura de la interfase, sin embargo, los resultados dependen en gran medida del tamaño del sistema y del tipo de correcciones de largo alcance utilizadas.

Un método que permite el cálculo de la tensión superficial y que no requiere la formación de interfases es el método de simulación de equilibrios de fase en el colectivo gran canónico<sup>2</sup>. El uso de técnicas como la de ponderación de los histogramas<sup>3</sup> en el colectivo grand canónico permite obtener no sólo las densidades de coexistencia, sino estimar la barrera de energía libre que debe sobrepasar el sistema al cambiar de fase<sup>4</sup>. Esta barrera está directamente relacionada con la tensión superficial, que de este modo puede ser determinada sin la formación de interfases.

Además con los datos obtenidos para diferentes tamaños de sistema es posible aplicar un análisis de

tamaño finito<sup>5</sup> y calcular la tensión superficial para un rango de temperaturas cerca del punto crítico.

Para ampliar el rango de temperaturas en el que podemos sobrepasar la barrera de energía libre existente entre las dos fases, aplicaremos funciones de peso que faciliten el paso del sistema entre las fases en coexistencia (muestreo preferencial). Dicho peso se retira, evidentemente en el proceso de análisis.

En este trabajo queremos aprovechar la gran funcionalidad que posee el método gran canónico al aplicarse junto con técnicas de repesado de histograma y de muestreo preferencial y mostrar el amplio rango de aplicación de esta técnica de simulación.

En particular queremos presentar y analizar las diferencias observadas en el valor de la tensión superficial de un fluido de Lennard-Jones al introducir correcciones de largo alcance o no. En trabajos precedentes<sup>6</sup>, hemos analizado la influencia que estas tienen en el equilibrio de fases. Sin embargo, es de particular interés el análisis sobre el valor de la tensión superficial, dada la gran influencia que tienen sobre esta propiedad dichas correcciones<sup>7</sup> de largo alcance.

*Agradecimientos.* Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), Proyecto No. FIS2009-09616.

---

\* julio.largo@unican.es

<sup>1</sup> G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas y E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **123**, 134703 (2005)

<sup>2</sup> J. J. Potoff y A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **112**, 6411 (2000).

<sup>3</sup> A. M. Ferrenberg y R.H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1195 (1989).

<sup>4</sup> N. B. Wilding, *Phys. Rev. E* **52**, 602 (1995)

<sup>5</sup> K. Binder, *Phys. Rev. A* **25**, 1699 (1982).

<sup>6</sup> J. Largo, en preparación.

<sup>7</sup> G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson y J. S. Rowlinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73**, 1133 (1977).