

Influencia de las correcciones de largo alcance dispersivas en el cálculo de propiedades interfaciales usando simulación de Monte Carlo

José Manuel Míguez¹, Manuel M. Piñeiro*¹, Felipe J. Blas²

¹ Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidade de Vigo

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

En este trabajo se ha analizado la influencia del tratamiento de las correcciones de largo alcance debidas al término dispersivo del potencial intermolecular en el cálculo de propiedades interfaciales de fluidos usando la técnica de simulación molecular de Monte Carlo mediante coexistencia directa de fases. Recientemente se han propuesto varias técnicas para determinar las propiedades interfaciales de fluidos mediante simulación molecular, y su uso está encontrando numerosas aplicaciones por su versatilidad.

Sin embargo, los resultados cuantitativos de estos métodos son muy sensibles a cuestiones como por ejemplo el tratamiento de las correcciones de largo alcance en el cálculo de las interacciones intermoleculares. En este trabajo se ha determinado la influencia de este tratamiento, en particular la contribución debida al término dispersivo del potencial intermolecular. Con este objetivo, se han realizado cálculos de tensión interfacial líquido-vapor por simulación de Monte Carlo en cajas inhomogéneas con interfase explícita para distintos modelos moleculares, comparando los resultados numéricos con valores experimentales. Se ha comparado el resultado de la determinación de la tensión interfacial utilizando distintos valores del radio de corte para truncar el potencial de interacción, comparados con el uso de correcciones de largo alcance analíticas, en particular con el método propuesto originalmente por Janeček¹, y refinado posteriormente por MacDowell y Blas².

Así, se han hecho cálculos para distintos modelos moleculares de átomos unidos, rígidos y no polarizables, representando a las moléculas de CH₄, H₂O y CO₂³. Para el caso del CH₄ se ha utilizado un modelo que considera la molécula como una única esfera Lennard-Jones (LJ). El modelo usado para el agua ha sido el TIP4P, en varias de sus versiones, que incluye un sitio LJ y tres cargas eléctricas puntuales, y para el CO₂ se han utilizado modelos que consideran tres sitios alineados, cada uno de ellos consistiendo de un centro LJ y una carga eléctrica (MSM, EPM2, TraPPE, y ZD). La tensión interfacial se ha calculado siguiendo la ruta mecánica, que implica la

determinación de las componentes de tensor de presiones, y también la ruta termodinámica usando desplazamientos virtuales de volumen, según el método conocido como Test-Area⁴.

Con esta configuración, se ha realizado un estudio sobre la evolución de las propiedades de coexistencia de fases (densidad), y tensión interfacial al variar el radio de corte del término dispersivo (LJ) del potencial intermolecular. Se ha comparado la evolución de estos valores con los resultados obtenidos aplicando el formalismo de corrección de efectos de largo alcance de MacDowell y Blas, y con otras técnicas de cálculo de las correcciones a posteriori. Al analizar diversos modelos moleculares, se ha podido evaluar la influencia del término dispersivo frente a las interacciones puramente electrostáticas.

Los resultados muestran claramente que un tratamiento poco riguroso de las correcciones de largo alcance dispersivas producen una subestimación sistemática de las propiedades interfaciales de los modelos estudiados. El uso de correcciones analíticas permite acceder al resultado exacto de estas propiedades para cada modelo, eliminando la dependencia de la elección arbitraria del radio de corte, y además produce una disminución muy notable del tiempo de cálculo, que es muy elevado para este tipo de simulaciones moleculares en cajas inhomogéneas con interfase explícita.

Agradecimientos: Los autores agradecen a CESGA (www.cesga.es, Santiago de Compostela), el acceso a recursos de computación.

* mmpineiro@uvigo.es

¹ J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* 110, 6264 (2006).

² L. G. MacDowell y F. J. Blas, *J. Chem. Phys.* 131, 074705 (2009).

³ J. M. Míguez, M.M. Piñeiro y F. J. Blas, *J. Chem. Phys.* 138, 034707 (2013).

⁴ G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, y E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* 123, 134703 (2005).