



UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FISICA

Propiedades magneticas de Ferrofluidos

por

Paul Soto Rodriguez

Tesis presentada al Departamento de Física
de la Universidad de Santiago de Chile,
para la obtencion del grado de Magister en ciencias mención Física

Profesor Guía : Dr. José Félix Mejía López

Enero, 2006
Santiago, Chile

Índice

1. Introducción general	1
1.1. Fluidos magnéticos o ferrofluidos	1
1.2. Surfactantes	6
1.2.1. Carácter anfílico	6
1.3. Adsorción	7
1.4. Asociación	9
1.5. Tipos de repulsiones	11
1.6. Importancia de los surfactantes	13
1.6.1. Ferrofluidos iónicos	14
1.7. Modelos propuestos	15
1.8. Aplicaciones de los ferrofluidos	16
2. Dinámica molecular	20
2.1. Metodología	21
2.2. Cantidades observables	22
2.3. El algoritmo	23
2.4. Algoritmo de Verlet	26
3. Nuestro Modelo	28
3.1. Ecuaciones adimensionales	32
3.2. Ecuaciones de movimiento	36
4. Funcionamiento del programa	37
4.1. Verificación de resultados existentes	39
5. Aplicación de nuestro programa	44
5.1. Resultados sin energía dipolar	44
5.2. Resultados para 5 anillos con energía dipolar	45
A. Ensembles	47
B. Ecuaciones de movimiento	53

Índice de figuras

1. Esquema de un ferrofluido tomado de Ferrotec Inc.	1
--	---

2.	Esquema de una partícula en una interfase	7
3.	Esquema alternativa para un ferrofluido	8
4.	Ferrofluido en interacción con sólidos polares y apolares	9
5.	Distintos tipos de micelas	10
6.	Efecto de los agentes dispersantes en ferrofluidos	11
7.	Los 3 tipos de repulsiones conocidos	11
8.	Ferrofluido en base de agua (izq.) y en base de aceite (der.)	14
9.	Ferrofluidos iónicos	15
10.	aplicación de ferrofluidos en parlantes tomado de Ferrotec.inc.	17
11.	nuestro modelo	28
12.	gráfico de la energía de Lennard Jones	33
13.	comparación de los distintos pasos de tiempo	37
14.	comparación 2 de pasos de tiempo	38
15.	la energía para el el paso de tiempo 0.01	39
16.	La energía calculada por nosotros tomando los datos de Casestudy 4	41
17.	La desviación estándar calculada por nosotros tomando los datos de Casestudy 4	42
18.	La distribución radial calculada por nosotros tomando los datos de Casestudy 4	43
19.	Capacidad calorífica para distintas temperaturas para un ferrofluido tipo Lennard Jones	45
20.	Estructura inicial de los 5 anillos	46
21.	Capacidad calorífica para distintas temperaturas para 5 anillos	47

1. Introducción general

1.1. Fluidos magnéticos o ferrofluidos

Los fluidos magnéticos o ferrofluidos son pequeñas partículas magnéticas coloidales inmersas en un líquido, portador, como por ejemplo kerosene, decalin o agua. Las partículas tienen un diámetro promedio de $10nm$ y están cubiertas por un surfactante, como por ejemplo ácido oleico o hidroxido de tetrametilamonio, el cual debe ser adecuado al líquido portador. Las partículas se comportan como un sólo dominio magnético y por ende se pueden tratar como pequeños imanes térmicamente agitados en el líquido portador.

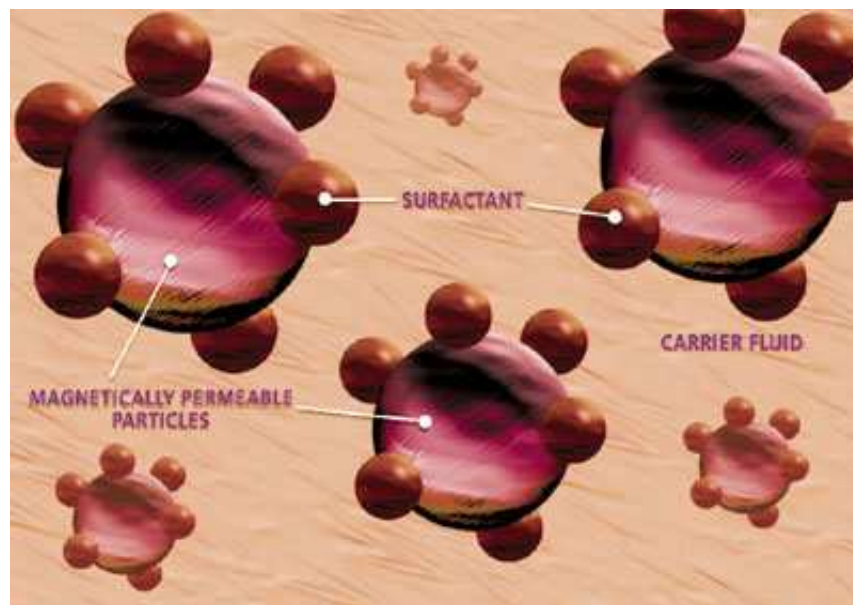


Figura 1: Esquema de un ferrofluido tomado de Ferrotec Inc.

La preparación de ferrofluidos se inició casi simultáneamente por distintos investigadores, de forma independiente. Los primeros ferrofluidos desarrollados utilizaron como líquido portador el agua [?]. El primer investigador en sintetizar un ferrofluido cuyo líquido portador fuese aceite fue Stephen Papell [?] de la “ National Aeronautics and Space Administration” (NASA). A principios de los sesentas los utilizó para poder controlar el combustible de las naves espaciales en ausencia de campo gravitatorio. Luego Ronald E. Rosensweig [?] y sus colegas lograron elaborar ferrofluidos magnéticamente más intensos, hasta 10 veces más que los que elaboró Papell originalmente.

El gran interés en los ferrofluidos reside principalmente en que simultáneamente presentan propiedades de líquidos (fluidos base) y sólidos (partículas magnéticas). Es por esto que se dice que un ferrofluido es un sistema de dos fases, pues presenta propiedades de dos fases y además visualmente es un sistema en el que coexisten ambas fases, según sea el estímulo externo. A nivel macroscópico el sistema se ve como un líquido ordinario. Sin embargo, a escala coloidal, el fluido parece constituido por pequeñas partículas sólidas inmersas en un líquido. A nivel nanométrico, cada partícula consiste en un núcleo que se comporta como un monodominio magnético, y por lo tanto tienen un momento magnético proporcional a su volumen. En su superficie nacen cadenas de polímeros que impiden que distintos coloides se aglomeren. A pesar de que cada partícula es un ferromagneto, el sistema en su conjunto se comporta como un paramagneto, esto es los ejes de fácil magnetización de cada coloide son aleatorios, generando un sistema, en principio, desordenado. Sin embargo, el momento magnético de cada partícula es mucho más grande que los momentos en un paramagneto (valores típicos son 10^{-19} Am^2 para coloides magnéticos y 10^{-23} Am^2). Es decir, presentan un comportamiento que es conocido como *superparamagnético*. Estos sistemas presentan una gran ventaja, esta es que su magnetización total puede ser controlada fácilmente. Esta propiedad ha dado origen a numerosas aplicaciones. Algunos ejemplos se entregarán mas adelante.

Un sistema superparamagnético presenta un momento dipolar en cada una de sus partículas que debe poder rotar libremente en la escala de tiempo de los experimentos [?]. En coloides magnéticos existen básicamente dos modos de rotación del momento magnético, según esté asociado el eje de rotación con el eje de la magnetización. El primero de ellos es la rotación Browniana, en la cual el eje de magnetización rota junto con la partícula.

Este modo es el resultado de la difusión rotacional de las partículas en el líquido portador. Este modo está caracterizado por un tiempo de relajación, τ , definido como el tiempo promedio que le toma al sistema de saltar de un mínimo de energía a otro, dado por

$$\tau_B = \frac{3\nu\eta_0}{kT}, \quad (1)$$

donde ν es el volumen de la partícula, η_0 es la viscosidad del solvente, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para coloides con diámetros de 10 nm en un solvente con $\eta_0 = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, τ_B es $4 \times 10^{-7} \text{ s}$.

El otro modo de rotación es la rotación de Néel, la cual domina a temperaturas suficientemente altas que permiten que el momento magnético de la partícula se mueva aleatoriamente por sobre las barreras de energía de anisotropía de la partícula, independiente del movimiento de rotación de ella. El tiempo de relajación para este proceso es:

$$\tau_N = f_0^{-1} \exp \left[\frac{K\nu}{kT} \right] \quad (2)$$

donde K es la constante de anisotropía del material ferromagnético y f_0 es la frecuencia de Larmor cuyo valor es aproximadamente 10^9 s^{-1} . Claramente, la dependencia del tiempo de relajación de Neel respecto del volumen de la partícula es mucho mayor que en el caso de una rotación browniana. Por ejemplo, el τ_N de un coloide magnético ($K = 1,1 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ [?]) aumenta desde $4 \times 10^{-9} \text{ s}$ a $7 \times 10^{-5} \text{ s}$ al cambiar el diámetro de la partícula de 10 nm a 20 nm . Las rotaciones Brownianas y de Néel no influyen en las propiedades magnéticas una vez que el sistema está en equilibrio, sin embargo influyen fuertemente en la dinámica.

Debido al surfactante, los coloides son muy estables frente a sedimentación y aglomeraciones. Esta es una propiedad muy importante que permite mantener un material bien definido en el tiempo, lo cual lo hace apropiado para investigación y aplicaciones.

La sedimentación ocurre bajo la acción de un campo gravitacional o gradientes de campos magnéticos. La aglomeración ocurre principalmente por dos mecanismos: interacción magnética dipolo-dipolo y fuerzas atractivas tipo Van der Waals. La interacción magnética dipolo-dipolo tiende a ordenar los momentos magnéticos en función de la geometría del sistema y está dada por

$$V_{dipolar} = \frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right],$$

donde $r_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es la distancia entre las partículas i y j definidas por sus momentos magnéticos μ_i y μ_j .

El potencial de Van der Waals contiene dos términos, uno atractivo, y otro repulsivo, que crece rápidamente (con potencia inversa a la 12) a distancias pequeñas. Este potencial tiene la forma:

$$V_{Waals} = 2 \sum_{i \neq j}^N \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

donde ε y σ son constantes que dependen del material magnético que se utilice.

El origen de la componente repulsiva reside en la superposición de las nubes de electrones de partículas cercanas y la parte atractiva se debe a la interacción de los dipolos eléctricos inducidos en cada una de las partículas (la llamada interacción de dispersión de London). El término repulsivo permite que el sistema tenga un tamaño finito, es decir, una densidad volumétrica definida. Si no existiese este término las partículas podrían colapsar unas con otras. En cambio la parte atractiva es importante para la cohesión del sistema de partículas; sin ella las partículas se alejarían infinitamente unas de las otras.

Bajo ciertas condiciones, la energía de agitación térmica (kT) puede ser mucho mayor que estos potenciales, pudiendo producirse una aglomeración de las partículas. Para impedir este efecto, las partículas están cubiertas por un surfactante, como ácido oleico, con un grosor típico de $2 - 3nm$ [?] el cual impide que partículas vecinas se aglomeren.

Antes de hablar más de los surfactantes recordemos algunas nociones químicas básicas:

La unión entre 2 átomos, es una molécula. Esta ligación puede ocurrir de 2 formas: los electrones se pueden compartir o transferir de un átomo a otro. El primer caso se denomina enlace covalente y el segundo enlace iónico.

La ligadura covalente dipolar o par electrónico no igualmente compartido entre átomos, es el caso en que la ligadura no está eléctricamente compensada: uno de los 2 elementos ejerce una mayor atracción sobre los electrones,

provocando una polarización de la ligación, eso es , la densidad electronica sobre los atomos ligados es desigual.

Una molecula polar es capaz de orientarse en un campo electromagnético, debido a la naturaleza polar de sus ligaciones quimicas. El agua, por ejemplo es una molecula polar.

La ligadura covalente apolar, o par electronico igualmente compartida entre los átomos, es el caso en que existe una homogeneidad en la densidad electronica en ambos átomos. Y estas no se orientan en un campo electromagnético.

Efecto hidrofobo, la hidrofobia es el rechazo al agua. Esta es una característica natural de ciertas moléculas como es el caso de algunas grasas, la que pueden ser utilizadas como parte de un proceso de separación de mezclas.

La absorción quimica es una operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que este disuelva determinados componentes del gas , que queda libre de los mismos.

La absorción puede ser física o química, según el gas que se disuelva en el líquido absorbente o reaccione con él dando un nuevo compuesto químico.

La desorción es la operación contraria a la absorción es la operación unitaria contraria en la cual un gas disuelto en un líquido es arrastrado por un gas inerte siendo eliminado del líquido.

Una cadena hidrocarbonada que no es soluble en agua, pero tiene afinidad con las grasas, se denomina cola lipofílica o liposoluble. Un extremo iónico que tiene cargas eléctricas y tiende a disolverse en el agua. Se llama cabeza hidrofílica o hidrosoluble.

1.2. Surfactantes

Las moléculas del surfactante poseen 2 regiones distintas: una apolar y otra polar o iónica. Los surfactantes pueden ser neutros o iónico y se encuentran más cómodos en la interfase de dos ó más estados físicos, sea líquido, gaseoso o sólido, los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado *adsorción*, y también son capaces de asociarse para formar polímeros de agregación llamados *micelas*. Todas las propiedades de las soluciones de surfactantes provienen de estas dos propiedades fundamentales.

1.2.1. Carácter anfílico

Las sustancias que poseen grupos polares y apolares; las sustancias que presentan esta característica se conocen como *anfífilas*. Este vocablo fue propuesto por Winsor por su significado etimológico: “*anfi*”, que significa de ambos lados, como en anfiteatro o anfibio) y “*filo*”, que significa amigo, como en filósofo o filántropo. Un anfífilo es, por tanto, una sustancia química cuya molécula posee una afinidad con las sustancias polares (afinidad hidrofílica) y, a la vez, con las apolares. (afinidad lipofílica o hidr

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferencialmente en una superficie o una interfase. La figura muestra cómo un surfactante puede satisfacer su doble afinidad, grupo polar-agua y grupo apolar-aceite.

Nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares (London) entre los grupos de la parte apolar con el aceite. En consecuencia un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado, por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña “cabeza” polar y una larga “cola” apolar. Para recoger estas características un fluido usualmente se esquematiza de la siguiente forma

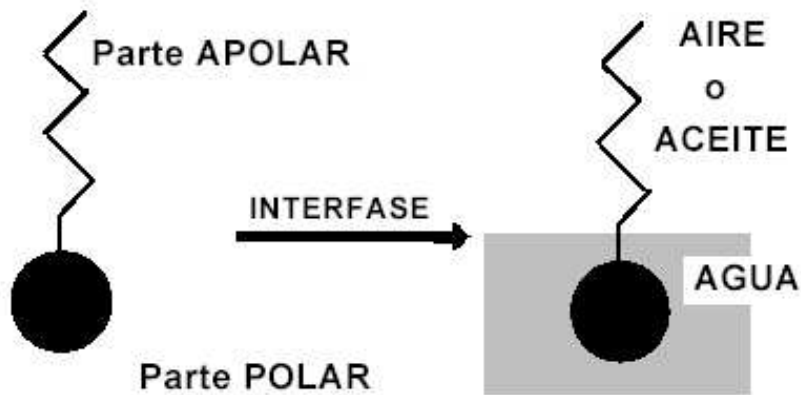


Figura 2: Esquema de una partícula en una interfase

1.3. Adsorción

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua o líquido-sólido. En tal caso el llamado efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz, ya que remueve el grupo apolar del agua. En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático, y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes. El agua contiene iones H^+ y OH^- susceptibles de adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH, en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee en general una carga superficial no nula.

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y la o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en

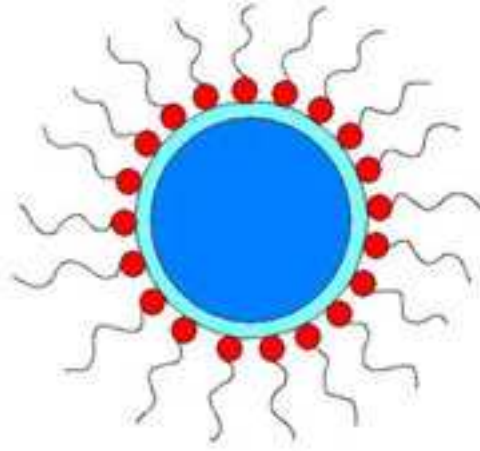


Figura 3: Esquema alternativa para un ferrofuido

la interfase donde el surfactante posee una energía libre menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible a la interfase, lo que resulta en lo que se llama una monocapa. En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones).

Típicamente una molécula de surfactante ocupa unos $30\text{-}50 \text{ \AA}^2$ de área interfacial.

Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación. Tal hidrofobación se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión.



Figura 4: Ferrofluido en interacción con sólidos polares y apolares

1.4. Asociación

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación.

Se acaba de ver que las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia asociativa.

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica, el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso. La concentración micelar crítica o CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares). Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad

de solubilización. Pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua. Tales sistemas de alta solubilización se llaman microemulsiones o cristales líquidos según su estado de fluidez. No vamos a profundizar más en estos cristales líquidos pero si podemos señalar que son asociaciones no estequiométricas de moléculas que presentan a la vez características de sólido y de líquido. Y existen diversos tipos Lamelar, hexagonal, cúbico, etc.

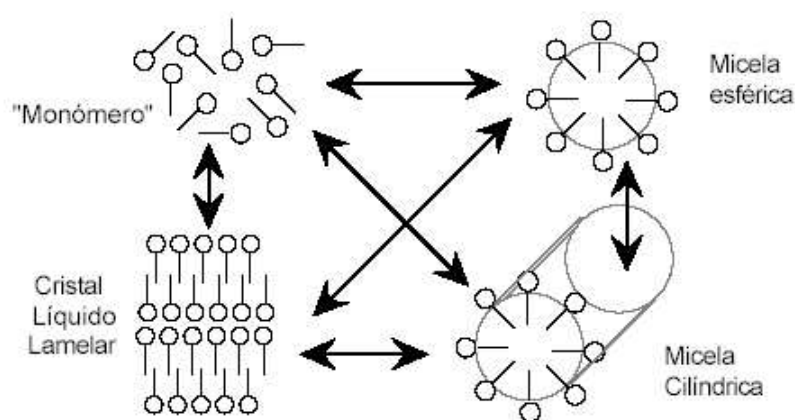


Figura 5: Distintos tipos de micelas

Ya vimos que las partículas están en cohesión gracias a la fuerza tipo Van der Waals, veamos la acción de un surfactante en estas partículas. Nótese que la presencia de una capa de surfactante adsorbido en la interfase puede modificar considerablemente las fuerzas de cohesión o adhesión, puesto que estas actúan a muy corta distancia (del mismo orden de magnitud que el espesor de la capa de material adsorbido). Es en esta propiedad que fundamenta la acción de los agentes dispersantes, además de la posibilidad de repulsión por parte de las sustancias adsorbidas que modifican las condiciones interfaciales.

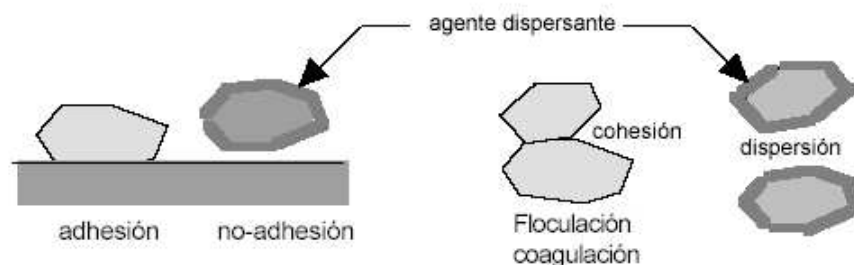


Figura 6: Efecto de los agentes dispersantes en ferrofluidos

1.5. Tipos de repulsiones

En presencia de surfactante iónico, por ejemplo un jabón y de partículas apolares, la adsorción del surfactante se produce por la cola lipofílica, quedando el grupo polar del surfactante hacia el agua. (Véase en la figura 7 extremo izquierdo)

Las cargas eléctricas asociadas con el grupo polar están por lo tanto fijadas en la interfase, mientras que los contraiones se encuentran en la fase agua, distribuidos en lo que se llama la capa difusa de la doble capa eléctrica

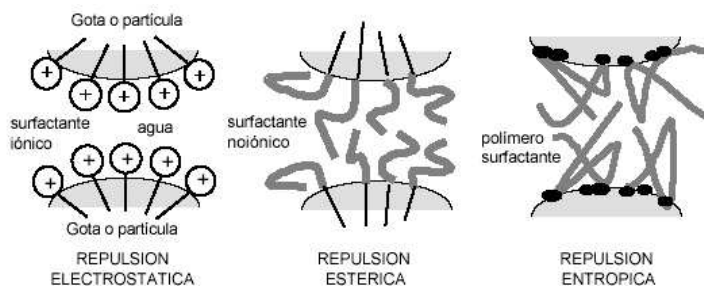


Figura 7: Los 3 tipos de repulsiones conocidos

Existe otro tipo de repulsión llamado repulsión estérica de la raíz “estéreo” que está asociada con la idea de volumen de espacio. La Figura

7 en el centro ilustra el caso de repulsión estérica para un surfactante adsorbido no iónico. En este caso el grupo hidrofílico es muy largo, la cadena aquí no está necesariamente estirada, sino que puede encontrarse más bien recogida en forma de pelota. Sin embargo su “alcance” es mucho mayor que aquel de un grupo iónico, a veces varias decenas de Å. Como consecuencia los “brazos” de las moléculas adsorbidas en dos interfases vecinas empiezan a interactuar (“a tocarse”) a distancia del orden de 100 Å. Como se ha mencionado, esta distancia puede ser demasiado grande para que las fuerzas atractivas dominen.

El tercer tipo de repulsión es el llamado “entrópico” que se presenta cuando macromoléculas están “amarrado” en la interfase por uno o varios puntos donde están los grupos que tiene afinidad para la otra fase (Figura 7 extremo derecha). Si bien es cierto que el tiempo de relajación de un surfactante en la interfase es muy corto (millonésimo de segundo), no es lo mismo para un polímero que está adsorbido en varios puntos. En consecuencia un polímero adsorbido es mucho más estable en la interfase que una molécula de surfactante común y corriente.

Por otra parte los segmentos del polímero que se encuentran en el solvente interactúan con este, y puede formar hasta mesofases de tipo gel. Al acercar las dos interfases el polímero está “aplastado” y dos fenómenos se producen: de un lado una mayor organización de la cadena polimérica que pierde grados de libertad y de otro lado una desolvatación de estas cadenas. Ambos fenómenos resultan en un mayor orden de donde el nombre repulsión entrópica o a veces repulsión osmótica.

1.6. Importancia de los surfactantes

Como hemos visto, existen diversos surfactantes que generan repulsiones entre las partículas. Esto nos indica que el uso de los surfactantes provee diversas formas de evitar la aglomeración. Además la elección de un surfactante en particular determina el líquido portador que se debe utilizar, sea este polar ó apolar. Así nos encontramos con ferrofluidos en bases de agua o de aceite. Los más utilizados para aplicaciones son en base de aceites, tales como ácido oleico y aerosol sodium di-2 ethylhexyl-sulfosuccinate. Si las partículas se dispersan en un medio no polar, como son los aceites, se necesita una sola capa para formar una capa hidrofóbica. La cabeza polar del surfactante se conecta a la superficie de las partículas y la cadena carbónica queda en contacto con el líquido portador. Por otro lado, si las partículas se dispersan en un medio polar, como agua, se necesita una doble surfactación de las partículas para formar una capa hidrofóbica alrededor de ella. Las cabezas polares de las moléculas surfactadas pueden ser catiónicas, aniónicas o no iónicas. En la figura se ilustran ambos casos. Los ferrofluidos iónicos ácidos ($PH < 7$) tienen partículas cargadas positivamente. Los ferrofluidos iónicos alcalinos ($PH > 7$) tienen partículas cargadas negativamente.

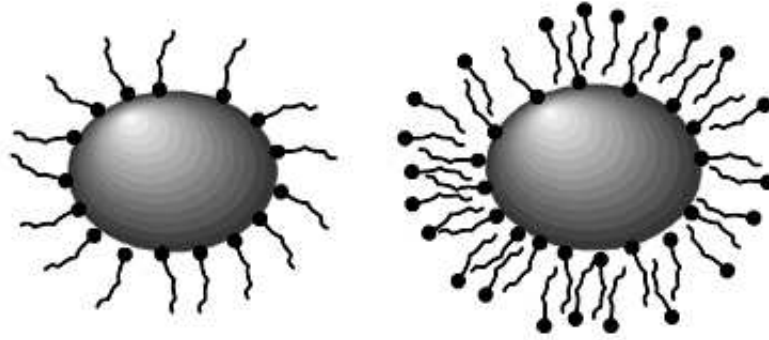


Figura 8: Ferrofluido en base de agua (izq.) y en base de aceite (der.)

1.6.1. Ferrofluidos iónicos

Como hemos visto, uno de los mecanismos para evitar la aglomeración es la electrostática, en la cual se utilizan partículas cargadas como surfactantes. Los ferrofluidos con surfactantes de este tipo se conocen como *ferrofluidos iónicos*. En este caso las nanopartículas están cargadas. Partículas magnéticas (usualmente $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y distintas ferritas, $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde $M = Mn, Co, Zn, Cu, Ni$) se obtienen mediante un método de precipitación químico, y una reacción ácido-alcalino entre partículas y el bulk mantiene la superficie de ellas electricamente cargadas. Usualmente el líquido portador es agua, y el PH , puede variar desde 2 a 12, dependiendo del signo de la carga superficial de las partículas. En la figura 9 se ve a la izquierda un esquema de un grano de ferrofluido ácido y a la derecha un grano de ferrofluido alcalino. Los ferrofluidos iónicos de magnetita citratados ó tartratados poseen características (estéricas y de repulsión electrostática) para prevenir la agregación de la partícula.

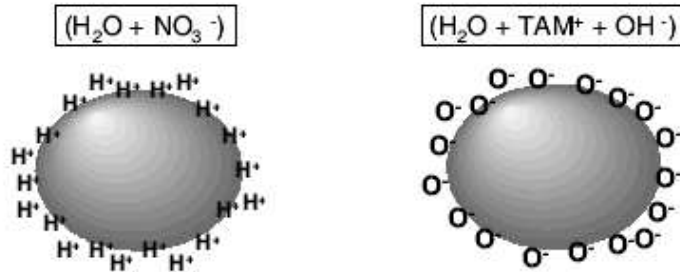


Figura 9: Ferrofluidos iónicos

1.7. Modelos propuestos

Siendo el ferrofluido un sistema de doble fase, existen diversos métodos y modelos para su estudio, según sean las propiedades que se desee investigar. Por largo tiempo los estudios teóricos se basaron en modelos hidrodinámicos, es decir, los fluidos magnéticos se consideraban como un medio continuo. La ausencia de interacciones entre partículas y la no aplicabilidad de la ley de Langevin que describe el estado magnético de un sistema paramagnético, común en todos los modelos hidrodinámicos, dejó sin entender diversos fenómenos importantes como, por ejemplo, la aglomeración. Posteriormente, en diversos experimentos se pudo observar que algunas desviaciones de la magnetización que se apartan de un comportamiento tipo Langevin se originan en este fenómeno. De esta forma se hacía necesaria una nueva aproximación al problema, que tomara en cuenta las interacciones entre partículas y sus propiedades mecánicas.

Cebers [?], e independientemente, *Sano* y *Doi* [?] enfatizaron que el proceso de aglomeración que aparece al aplicar un campo magnético externo se puede estudiar como una separación de fase generada por inestabilidades termodinámicas de la solución coloidal. La descripción de este fenómeno se realizó en el marco de la teoría del campo medio. Otras aproximaciones incluyeron el modelo de la celda [?] de la red de Boltzmann en una red triangular bidimensional [?] y el de esferas dipolares fuertes [?]. Estos modelos llevaron a resultados sorprendentes en el estudio del equilibrio termodinámico y transiciones de fases de fluidos magnéticos.

1.8. Aplicaciones de los ferrofluidos

A pesar de que el comportamiento de los ferrofluidos, tanto en equilibrio como bajo la acción de campos externos y en contacto con diversos sistemas, no ha sido aun completamente entendido, existe ya una gran variedad de aplicaciones. Actualmente se comercializan ferrofluidos producidos de acuerdo a las necesidades del investigador o la aplicación en particular. Variando la magnetización de saturación y la viscosidad del medio se pueden generar ferrofluidos adecuados para una aplicación en particular.

Por ejemplo, la vida de operación del ferrofluido depende de que tan volátil es éste. Productos que requieren de larga vida deben usar ferrofluidos con una baja tasa de evaporación ó de presión de vapor. También, los que operan sellados en alto vacío deben incorporar fluidos con baja presión de vapor. Por otro lado, ferrofluidos utilizados para observar la existencia de dominios en sistemas magnéticos deben tener una evaporación rápida para minimizar el tiempo del proceso de medida. Mientras menos volátil sea el fluido, mayor es su viscosidad.

La conductividad térmica de un fluido depende linealmente de la conductividad térmica de los sólidos que lo componen (núcleo y surfactante). Así los ferrofluidos basados en fluorocarburos tienen la conductividad térmica más baja de todos los comercializados. Por consiguiente no se pueden utilizar en procesos de transferencia de calor.

En diversas aplicaciones, los ferrofluidos deben estar en contacto con una amplia gama de materiales. Por esto es necesario asegurar la compatibilidad química del ferrofluido con los materiales en contacto. Los fluidos pueden estar expuestos a gases hostiles, como en las industrias de los semiconductores y láseres; a sprays líquidos en la industria aeronáutica; a vapores lubricantes, en la industria de los computadores; y a varios adhesivos en la industria de los parlantes. Además, los ferrofluidos pueden estar en contacto con distintos plásticos. Adicionalmente, la morfología de la superficie también puede influir en el comportamiento del fluido. De esta forma el ferrofluido debe ser cuidadosamente seleccionado para la aplicación requerida.

Adicionalmente, los ferrofluidos mantienen sus propiedades a temperaturas de operación continua de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ o en forma intermitentemente hasta a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. También pueden ser utilizados a temperaturas tan bajas como -20 y algunos incluso en ambiente espacial, a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. También podrían sobrevivir sin tener ruptura ni desintegrarse ante una explosión nuclear.

Los ferrofluidos de alta magnetización son de gran interés ya que producen una eficiencia volumétrica en el diseño de circuitos magnéticos produciendo productos livianos y de bajo costo. A continuación describiremos algunas de las aplicaciones de los ferrofluidos utilizadas hoy en día.

Audio fluidos

En los parlantes, los ferrofluidos son utilizados para amortiguar el ruido de fondo, ya que este es absorbido por las partículas magnéticas. Adicionalmente son utilizados para refrigerar las bobinas. En este caso, la viscosidad de fluido es fundamental pues es el fluido el que refrigera las bobinas. El ferrofluido se coloca en la brecha de aire que se encuentra en el imán donde reside la espira de voz, como muestra la figura 10. Para mantener el fluido en esta posición no se requiere ningún recipiente físico, pues el ferrofluido se mantiene en su lugar debido al potente campo magnético producido por el imán. Por ello también es de importancia la magnetización del ferrofluido, la que debe ser tal que la interacción con el campo del imán le permita mantenerse en la posición definida.

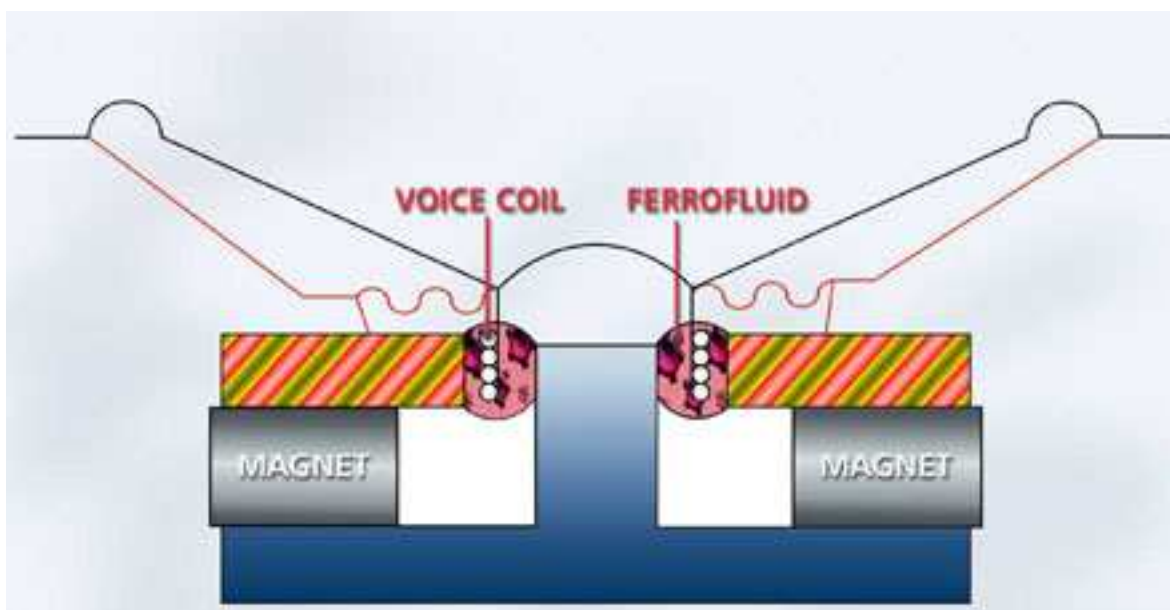


Figura 10: aplicación de ferrofluidos en parlantes tomado de Ferrotec.inc.

Disco Duros

Un fluido magnético es atraído tan fuertemente por un campo magnético que, como en el ejemplo anterior, un imán puede mantener el ferrofluido en suspensión. Los discos duros utilizan esta propiedad para mantenerse engrasados y sellados al polvo.

Separador de materiales

Existe un método, denominado ferrohrostático, que utiliza ferrofluidos para separar materiales de distintas densidades (patentado el 8 de febrero del 2005). El proceso básicamente consiste en poner materiales de distintas densidades dentro del ferrofluido y mediante espiras o algún imán con campo magnético variable poder cambiar la densidad del fluido de tal forma que empuje el material con la densidad deseada para arriba ó que lo hunda. Asi es posible separar materiales compuestos por distintos densidades.

En industrias

La industria electrónica Matsushita produce una impresora capaz de imprimir 5 páginas por minuto usando una tinta de ferrofluido.

En defensa

Se creo una pintura que hace que los aviones sean invisibles al radar. Lo creo la fuerza armada americana en 1987. La pintura contiene ferrofluidos y sustancias no magnéticas que detienen la reflexión de ondas radares.

Existe un nuevo prototipo de chaleco de antibalas que constituye en parte de ferrofluidos. Utiliza la propiedad de que aumenta su densidad con la intensidad del campo.

2. Dinámica molecular

La simulación de Dinámica Molecular es una técnica utilizada para calcular propiedades de transporte y de equilibrio de un sistema clásico de muchas partículas. Ha sido de gran importancia en el estudio de las moléculas y proteínas y su comportamiento en las últimas décadas.

El método de la dinámica molecular fue introducido por primera vez por Alder y Wainwright a fines de los años 50 (Alder y Wainwright, 1957, 1959) para estudiar las interacciones de esferas duras. Muchas profundizaciones importantes referentes al comportamiento de líquidos simples

emergieron de sus estudios. El siguiente avance más importante ocurre en 1964, cuando Rahman realizó la primera simulación usando un potencial realista para el argón líquido (Rahman, 1964). La primera simulación de dinámica molecular de un sistema realista fue hecha por Rahman y Stillinger en su simulación del agua líquida en 1974 (Stillinger y Rahman, 1974). Las primeras simulaciones de la proteína aparecieron en 1977 con la simulación de un inhibidor pancreático (McCammon, et al, 1977). Hoy en la literatura, es posible encontrar periódicamente simulaciones moleculares de la dinámica de proteínas solventes, complejos proteínas de DNA así como los sistemas del lípido que tratan una variedad de ediciones incluyendo por ejemplo el doblamiento de proteínas pequeñas. El número de las técnicas de la simulaciones se ha ampliado; ahora existen muchas técnicas especializadas para los problemas particulares, incluyendo métodos mecánico cuánticos mezclados, las simulaciones clásicas, que se están empleando para estudiar reacciones enzimáticas en el contexto de la proteína llena. Las técnicas moleculares de la simulación de la dinámica se utilizan extensamente en procedimientos experimentales tales como cristalografía en la radiografía y determinación NMR de la estructura.

2.1. Metodología

La metodología de la simulación de dinámica molecular es muy similar al de un experimento real. Se debe preparar primero una muestra. Se conecta un instrumento de medición y se mide durante un cierto intervalo de tiempo. Si hay ruido estadístico mientras más tiempo se mide mas preciso es la medición. Claramente debemos indentificar ahora cual es nuestra muestra y con que instrumento medimos. Para identificar la muestra se propone un modelo de un sistema de N partículas. Y el instrumento de medición ahora es representado por las ecuaciones de Newton ya que resolviéndolas nos dirán las propiedades del sistema y las resolvemos hasta que estas propiedades que obtenemos no varíen en el tiempo. Una vez teniendo este equilibrio medimos y promediamos nuestras propiedades. Asi mismo los errores que se pueden cometer en una simulación corresponde a las que se cometen en un experimento real. Es decir, no se preparo bien la muestra, el tiempo de medición fue corto, el sistema sufrió un cambio irreversible durante el experimento o simplemente no medimos lo que creemos. Tocaremos detalladamente estos aspectos a medida que van apareciendo.

2.2. Cantidades observables

La dinámica molecular nos entrega de forma directa las posiciones y velocidades de las N partículas pero no entrega otra información explícitamente, es decir, nos entrega información sobre las variables microscópicas. No así en un experimento real en el cual es más fácil obtener la medida de una cantidad observable macroscópica promediada, en un largo número de partículas y generalmente también en un cierto intervalo de tiempo, como por ejemplo se obtienen los observables entropía, susceptibilidad, temperatura, etc. Para obtener estas cantidades debemos usar la mecánica estadística, para poder relacionar las posiciones y velocidades con nuestras cantidades observables. Como un ejemplo ilustrativo, para obtener la temperatura se puede usar el teorema de equipartición de energía sobre todos los grados de libertad del sistema. Así para un sistema con un solo grado de libertad se tendrá que:

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = k_b T$$

de la cual se puede obtener la temperatura:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f}$$

Es muy importante saber en que ensemble nos estamos moviendo, y eso va a depender de nuestro modelo que escogimos para realizar nuestra simulación y de los parámetros que se miden en el experimento real. Así por ejemplo para el caso nuestro, del ferrofluido, es más fácil mantener la temperatura constante durante el experimento que mantener la energía total de las partículas constante. Por ello trabajaremos en un ensemble con temperatura constante esto es muy importante a la hora de escoger el algoritmo con el que vamos a integrar nuestras ecuaciones de movimiento. Una discusión sobre los ensembles se puede revisar en el apéndice A.

2.3. El algoritmo

La estructura del programa se define básicamente en los siguientes pasos:

1) *Leemos los parámetros que especifican las condiciones de la corrida (temperatura inicial, numero de partículas, densidad, paso de tiempo, etc.)*

2) *Inicializamos el sistema (i.e seleccionamos pos. y veloc. iniciales)*

3) *Calculamos las fuerzas sobre todas las partículas*

4) *Integramos las ecuaciones de movimiento de Newton*

5) *Imprimimos los promedios de las cantidades medidas*

Veamos cada uno de estos pasos mas detalladamente:

Paso 1): consiste en leer las constantes que ocuparemos, es útil tener los parámetros escritos en forma adimensional de manera que al entrar en la etapa 5) simplemente se multiplica por un factor numérico que contiene las dimensiones que necesitamos para obtener las cantidades medidas en las unidades deseadas, y así no enredar el cálculo en pasos intermedios.

Paso 2): Reseteamos nuestras variables iniciales a cero. Si no leemos las posiciones y velocidades de las partículas de algún archivo necesitamos generarlas, para ello se pueden poner en una F.C.C o B.C.C o simplemente generar posiciones aleatorias. Las velocidades se escogen aleatoriamente como valores entre -0.5 y 0.5. Además se definen todos los valores iniciales a nuestras variables que no estaban definidas en el input en esta etapa, como por ejemplo la semilla para generar las posiciones, contadores, etc.

Paso 3): Esta etapa es la más costosa, junto con la 4, en cuanto a tiempo ya que el programa debe ir verificando las distancias entre partículas para saber si es menor que un cierto radio de corte que uno define. Si efectivamente es menor entonces se procede el calculo de la fuerza para estas partículas vecinas. La fuerza se calcula directamente de las energías de interacción que son definidas en el modelo.

Paso 4): En este paso lo mas importante es el algoritmo que se aplica para integrar las ecuaciones de movimiento. El más utilizado es el denominado algoritmo de Verlet. Para escoger un algoritmo se debe tener en cuenta el ensemble en que uno trabaja por ejemplo a nosotros no nos sirve el el algoritmo de Verlet sino que el Velocity Verlet que es una variación en que una modificación en las velocidades genera una modificación en la trayectoria de la partícula en cambio con el Verlet común no sucede esto. Como consecuencia para mantener la temperatura constante utilizando un reescalamiento de las velocidades se necesita ocupar el Velocity Verlet y para un ensemble microcanonico, en que la energía es constante, se puede utilizar el algoritmo Verlet. Existen obviamente mucho mas algoritmos pero hay varios que mejoran la rapidez de integración pero que no conservan la energía para pasos de tiempo muy grandes. O hay otros que no aseguran una reversibilidad temporal y esto hace que en la dinámica Hamiltoniana no se cumple que un elemento volumen en el espacio de fase se conserve.

Correlario

Un hecho curioso es que en realidad ningun algoritmo puede predecir la trayectoria de una partícula tanto para tiempos cortos o largos. La trayectoria en el espacio de fase depende de las condiciones iniciales, pequeñas variaciones hace que diverge una trayectoria con otra. El denominado inestabilidad de Lyapunov. Hay que tener claro que nosotros no queremos predecir que pasa con un sistema dadas algunas condiciones iniciales de forma precisa sino de forma estadística. Necesitamos que nuestra trayectoria obtenida numericamente se acerque a una trayectoria real. Esto no se ha demostrado si es cierto, pero si hay evidencias numericas que señalan la existencia de orbitas de sombra. Estas son trayectorias verdaderas de sistema de muchos cuerpos que siguen de cerca la trayectoria numerica para un tiempo grande comparado con el tiempo que se necesita para que se desarrolle la inestabilidad de Lyapunov. sorpresivamente se ha encontrado con que estas orbitas de sombra se comportan de mejor manera cuando pequeñas variaciones en las condiciones iniciales producen una divergencia exponencial de las trayectorias, que cuando tenemos un sistema mas simple que no demuestra evidencia alguna.

Paso 5): Aquí calculamos los promedios de las energías y Temperatura y todas las variables canónicas que se quieren obtener, ya sea capacidades caloríficas, susceptibilidades, etc. Con sus respectivos errores.

Ahora que tenemos la idea general de cómo se debe ver el algoritmo discutamos las herramientas necesarias de implementar el algoritmo.

2.4. Algoritmo de Verlet

Para integrar las ecuaciones de movimiento se pueden ocupar muchos métodos. Lo importante es escoger uno de tal forma que sea adecuado a tus necesidades. Por ejemplo hay algoritmos que no son reversibles es decir que a partir de la trayectoria que te calcula no puedes volver al estado inicial. O hay otras que son más rápidas pero que no conservan el volumen en el espacio de fase, algo esencial para trabajar con los hamiltonianos. La elección va a depender entonces de 2 cosas. Lo primero, necesitas saber en que ensemble vas a trabajar, porque algunos algoritmos pueden variar coordenadas haciendo que la energía potenciales sean constantes. Teniendo un ensemble microcanónico. Pero hay otros que además escalan velocidades que lleva a tener una temperatura constante, o sea estar en un ensemble canónico. El más utilizado dado a su simplicidad y que incluye la mayoría de las características, corresponde al algoritmo de Verlet. este algoritmo no es más que el resultado de una suma de las expansiones de Taylor en un tiempo $t + \delta t$ y $t - \delta t$ de las coordenadas. De esta expansión se despejan las coordenadas posteriores y en función de las coordenadas anteriores $t - \delta t$. De esta forma se obtiene:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{f(t)}{m} \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (3)$$

La estimación de la nueva posición tiene un error del orden de δt^4 , donde δt corresponde al paso de tiempo en nuestro esquema de Dinámica Molecular. A partir de la resta de las 2 expansiones de Taylor uno podría obtener una expresión para la velocidad:

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (4)$$

Esta expresión tiene precisión del orden de δt^2 . Sin embargo es posible obtener mejor precisión en la velocidad (y por ende en la energía cinética) utilizando un algoritmo tipo Verlet, es decir un algoritmo que entrega trayectorias idénticas a las de 3, como es por ejemplo el “velocity Verlet”. El “Velocity Verlet” fue propuesto por [Swope, Andersen, Berens and Wilson 1982] y tiene la siguiente forma:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) \quad (5)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{a(t + \delta t) + a(t - \delta t)}{2} \delta t \quad (6)$$

Para utilizar este algoritmo, se necesita primero calcular la posición en un tiempo $t + \delta t$ usando 5, y la velocidad en un paso medio se calcula con:

$$v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t a(t) \quad (7)$$

Las fuerzas y aceleraciones son calculados en ese tiempo $t + \delta t$, y se completa el movimiento de la velocidad

$$v(t + \delta t) = v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) + \frac{1}{2} \delta t a(t + \delta t) \quad (8)$$

en este punto esta disponible la energía cinética en un tiempo $t + \delta t$. La energía potencial en este punto se habrá calculado en el ciclo de fuerza.

Es este último algoritmo que ocuparemos ya que nos permite escalar las velocidades y por ende mantener la temperatura constante.

3. Nuestro Modelo

Consideramos que nuestro ferrofluido esta formado por partículas esféricas que tienen un momento magnético total neto fijo, o sea estamos considerando solamente el modo de rotación Browniano. Como se puede apreciar en la figura 11.

Modelo para un ferrofluido

Frame #: 1

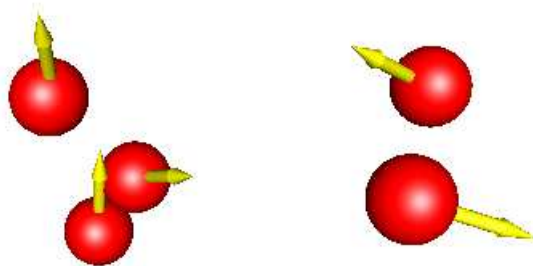


Figura 11: nuestro modelo

De esta forma somos capaces de modelar matemáticamente el movimiento de estas partículas escribiendo las ecuaciones de movimiento a la cual obedecen. Ya que con ello tendremos las aceleraciones que necesitamos para incorporar a nuestro programa. Trabajaremos con la formulación Lagrangiana para obtener las ecuaciones de movimiento. Pero antes, tomaremos

algunas medidas que nos facilitaran el analisis posterior de nuestros datos y el cálculo de las ecuaciones de movimiento. Nuestra primera tarea es escribir las energías de las diversas interacciones que ya hemos señalado y por supuesto las energías propias de las partículas.

Las únicas energías involucradas en nuestro modelo son las siguientes:

1. **Energía traslacional:**

$$T' = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{d\vec{r}'_i}{dt} \right)^2 \quad (9)$$

2. **Energía Rotacional:**

$$K' = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N I_i w_i'^2 \quad (10)$$

3. **Potencial de Lennard Jones :**

$$V'_1 = 2 \sum_{i \neq j}^N \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r'_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r'_{ij}} \right)^6 \right]; r'_{ij} = |\vec{r}'_i - \vec{r}'_j| \quad (11)$$

Donde hemos incluido un factor de $\frac{1}{2}$ en la energía potencial para evitar el doble conteo.

4. **Interacción dipolar:**

$$V'_2 = \frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}'_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}'_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (12)$$

donde tenemos que:

$$\vec{\mu}_i = \mu_i \hat{\mu}_i = \mu_i (\sin(\theta'_i) \cos(\phi'_i), \sin(\theta'_i) \sin(\phi'_i), \cos(\theta'_i)) \quad (13)$$

$$w_i'^2 = \dot{\theta}_i'^2 + \dot{\phi}_i'^2 \sin^2(\theta'_i) \quad (14)$$

Definamos en este punto nuestra notación, que utilizaremos para escribir las ecuaciones de movimiento de forma más compacta.

Fijemonos que:

$$\dot{\hat{\mu}}_{i\theta} = \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta'_i} = \frac{\partial}{\partial \theta'_i} (\sin(\theta'_i) \cos(\phi'_i), \sin(\theta'_i) \sin(\phi'_i), \cos(\theta'_i)) = \mu_i (\cos \theta'_i \cos \phi'_i, \cos \theta'_i \sin \phi'_i, -\sin \theta'_i) \quad (15)$$

Lo que nos permite definir:

$$\dot{\hat{\mu}}_{i\theta} = \mu_i \hat{\mu}_{i\theta} = \mu_i (\cos \theta'_i \cos \phi'_i, \cos \theta'_i \sin \phi'_i, -\sin \theta'_i) \quad (16)$$

Y de forma similar,

$$\dot{\hat{\mu}}_{i\phi} = \frac{\partial \mu_i}{\partial \phi'_i} = \frac{\partial}{\partial \phi'_i} (\sin(\theta'_i) \cos(\phi'_i), \sin(\theta'_i) \sin(\phi'_i), \cos(\theta'_i)) = \mu_i (-\sin \theta'_i \sin \phi'_i, \cos \phi'_i \sin \theta'_i, 0)$$

podemos definir entonces:

$$\dot{\hat{\mu}}_{i\phi} = \mu_i \hat{\mu}_{i\phi} = \mu_i (-\sin \theta'_i \sin \phi'_i, \cos \phi'_i \sin \theta'_i, 0) \quad (17)$$

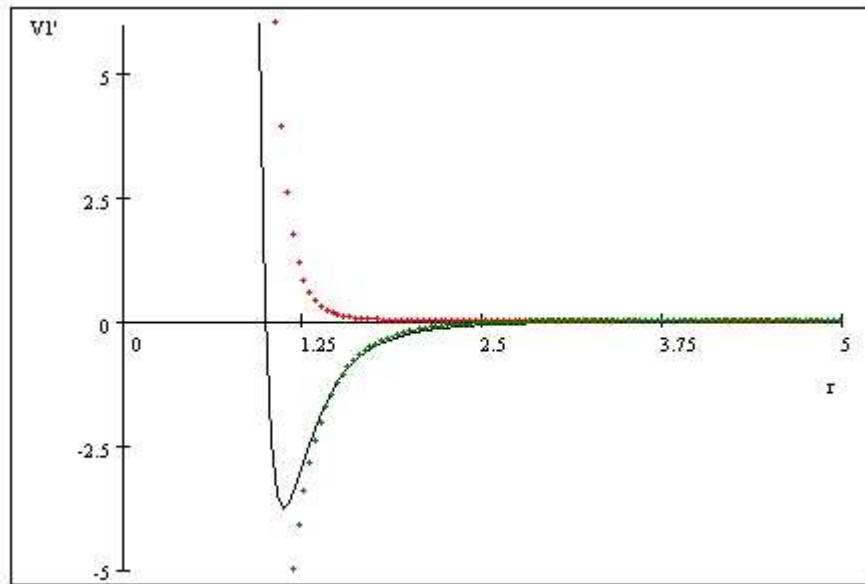
3.1. Ecuaciones adimensionales

Las medidas que tomaremos son las siguientes, primero trataremos de escribir todas las variables de nuestro modelo en función de parámetros conocidos. Esto nos permitirá trabajar de forma más fácil y como veremos nos ayudará a introducir las energías de repulsion del surfactante de una forma general.

Radio de la partícula Consideraremos el radio de la partícula como:

$$R_p = \frac{1}{2}\sigma \quad (18)$$

Esto es una aproximación válida, dado que el mínimo del potencial de Lennard Jones se aproxima cerca a los $1,12 \sigma$ esto se obtiene derivando el potencial con respecto a r e igualando a cero. Luego, tomando en cuenta el surfactante normal como $0,12\sigma$ podemos aproximar el radio como en la ecuación 18. Y se queremos variar el surfactante multiplicamos por alguna constante tal que varía la distancia mínima. El factor ε te da la profundidad del pozo en cambio sigma como observamos nos varía la distancia mínima de interacción. En el gráfico 12 vemos con líneas punteadas rojo el término $\frac{1}{r^{12}}$ y con verde $-\frac{1}{r^6}$.



Potencial de Lennard Jones

Figura 12: gráfico de la energía de Lennard Jones

Momento Dipolar y momento de inercia Para el caso del momento dipolar y el momento de inercia asumimos que las partículas son esféricas, por lo tanto tenemos utilizando la ecuación 18 que :

$$\mu = \frac{4}{3}\pi R_p^3 M_s = \frac{\pi}{6}\sigma^3 M_s ; \quad I = \frac{2}{5}mR_p^2 = \frac{1}{10}m\sigma^2 \quad (19)$$

Constantes adimensionales Una técnica muy utilizada en programación es la de adimensionar las ecuaciones con las que uno trabaja. Esto nos permite hacer simulaciones que cambiando sólo un parámetro son válidos para distintos materiales. Y además nos permite dar las dimensiones adecuadas a nuestras variables de salida de forma fácil.

Para poder reescribir nuestras energías adimensionalmente necesitamos introducir nuevas variables que nos permitieran colocar las dimensiones que nosotras estimamos conveniente, introduciremos el factor ε para las energías, para nuestras coordenadas, la variable σ y para el tiempo la variable τ . Teniendo las siguientes relaciones.

$$E' = \varepsilon E \quad (20)$$

$$\vec{r}' = \sigma \vec{r} \quad (21)$$

$$t' = \tau t \quad (22)$$

Un punto importante es el paso de tiempo que uno debe considerar para integrar nuestras ecuaciones, una estimación se puede obtener considerando la energía cinética:

$$E' = \frac{1}{2}mv^2 \rightarrow \varepsilon E = \frac{1}{2}m\frac{\sigma^2 v^2}{\tau^2}$$

→

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \quad (23)$$

Generalmente uno usa un paso de tiempo $\Delta t \ll \tau$, volveremos a este punto mas tarde.

Para tener una estimación de estos parámetros señalamos algunos valores:

Hierro

$$M_s = 1,7 \times 10^6 \frac{A}{m}$$

$$\sigma \sim 10nm = 2R_p$$

$$\varepsilon \sim 1 \times 10^{-19} J$$

$$\rho_{FE} = 7,87 \times 10^3 \frac{kg}{m^3}$$

Primero debemos escribir nuestras ecuaciones en una forma adimensional para ello introducimos las relaciones de nuestras variables en nuestras energías obteniendo:

1. **Energía traslacional:**

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 \quad (24)$$

2. **Energía rotacional:**

$$K = \frac{\varepsilon}{20} \sum_{i=1}^N w_i^2 \quad (25)$$

3. **potencial Lennard Jones :**

$$V_1 = 2 \sum_{i \neq j}^N \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right]; r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (26)$$

4. **Temperatura**

$$T = \frac{T' k_b}{\varepsilon}$$

5. **Interacción Dipolar**

$$V_2 = \frac{\lambda_d}{2} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (27)$$

Donde λ_d es:

$$\lambda_d = \frac{\mu_0}{4\pi\varepsilon} \left[\frac{M_s^2 \pi^2 \sigma^3}{36} \right] = \frac{\mu_0 M_s^2 \pi \sigma^3}{144\varepsilon} \quad (28)$$

3.2. Ecuaciones de movimiento

Usando las energías vistas en la sección anterior formamos nuestro lagrangiano y construimos las ecuaciones de movimiento. Un análisis detallado de este cálculo se puede ver en el apéndice B. Aquí sólo presentaremos los resultados.

Para la coordenada x_l vemos que obedece a la ecuación:

$$\begin{aligned} \ddot{x}_l = & 24 \sum_{j=1}^N \left[\frac{2}{r_{lj}^{14}} - \frac{1}{r_{lj}^8} \right] x_{lj} - 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[5 \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^7} - \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^5} \right] x_{lj} \\ & + 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{\mu}_l (\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} + \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj}) \hat{\mu}_j}{r_{lj}^5} \right] \end{aligned}$$

para nuestras variables angulares ϑ y ϕ tenemos que

$$\ddot{\theta}_l = \frac{1}{2} \dot{\phi}_l^2 \sin(2\theta_l) - 10\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{r_{lj}^3} (\hat{\mu}_{l_\theta} \cdot \hat{\mu}_j) - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\theta} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right]$$

$$\ddot{\phi}_l = 2\dot{\phi}_l \dot{\theta}_l \cot(\theta_l) - \frac{10}{\sin^2(\theta_l)} \lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right]$$

respectivamente.

4. Funcionamiento del programa

Con las ecuaciones de movimiento obtenidas se escribe el programa de dinámica molecular utilizando el algoritmo de “Velocity Verlet ” para integrar las.

Ya habíamos mencionado que uno de los aspectos más importantes en un programa de dinámica molecular, es determinar el paso de tiempo adecuado. Para ello debemos observar que es lo que sucede en nuestro programa con la energía a medida que cambiamos el paso de tiempo.

Podemos utilizar 2 criterios para aceptar un paso de tiempo. Uno es que podamos ver la relación existente entre el numero de pasos y la energía como podemos ver en los siguientes 3 casos.

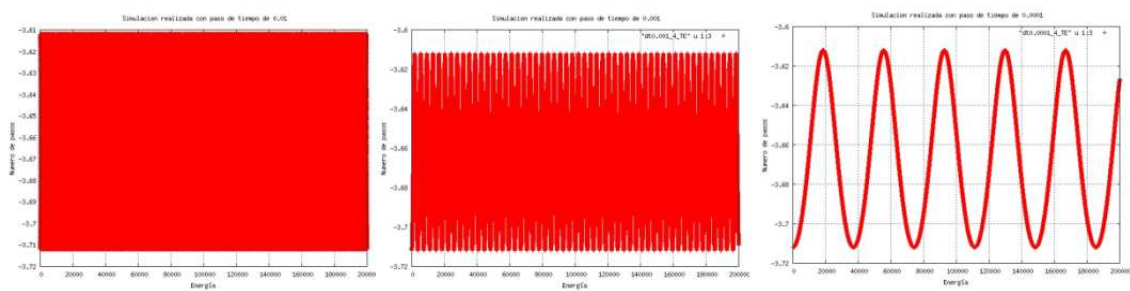


Figura 13: comparación de los distintos pasos de tiempo

En esta simulación se tomaron 20 partículas ubicadas en un fluido con una estructura F.C.C de base y se realizaron 200 mil pasos, la densidad del fluido fue escogido como 0.15 que corresponde al de un ferrofluido +/-.

Observamos claramente en la figura 13 que con un paso de tiempo de 0,0001 (en unidades adimensionales) se nota la fluctuación de la energía del sistema variar en forma sinusoidal, en cambio en los 2 graficos anteriores no se puede distinguir el comportamiento.

El segundo criterio, corresponde a observar que el sistema efectivamente llega a un equilibrio. Se observa en cuyo caso un plateau en la energía con

muy poca fluctuación pero como un continuo. Veamos el caso en que tenemos un fluido de Lennard Jones con 108 partículas escalamos cada 10 pasos las velocidades los primeros 100 pasos de tiempo de un 2500 total.

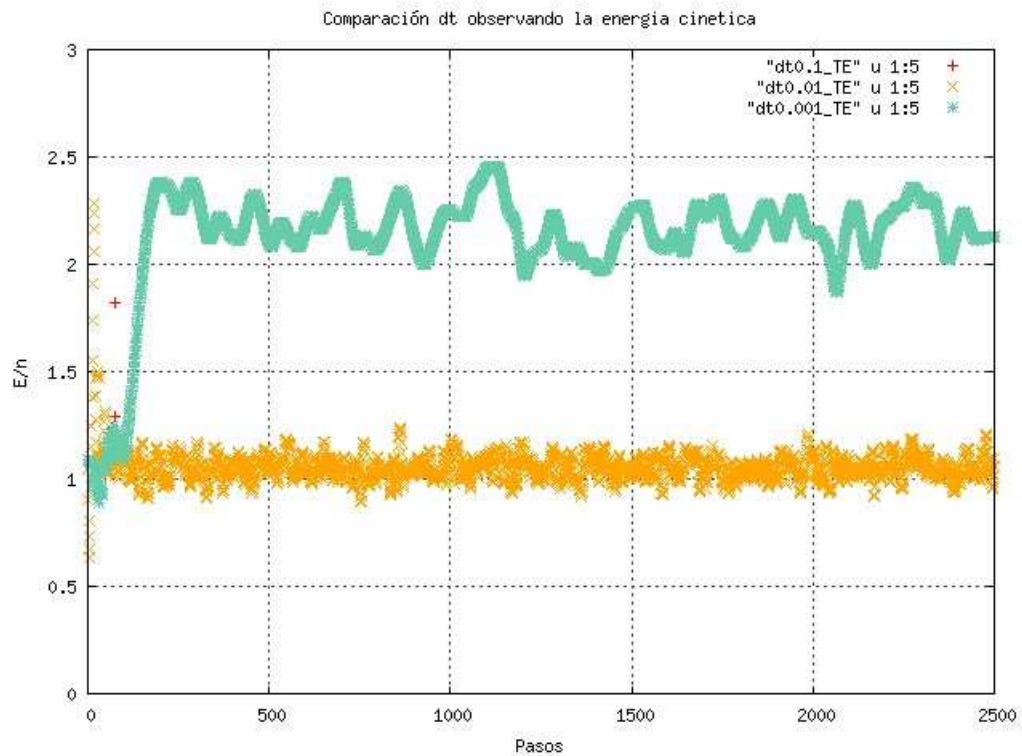


Figura 14: comparación 2 de pasos de tiempo

Observamos que para un $dt = 0,01$ se ven sólo 2 puntos esto es porque el sistema no tiene el paso de tiempo suficiente para ir relajando entonces se produce un aumento en la energía que podemos observar en el gráfico siguiente:

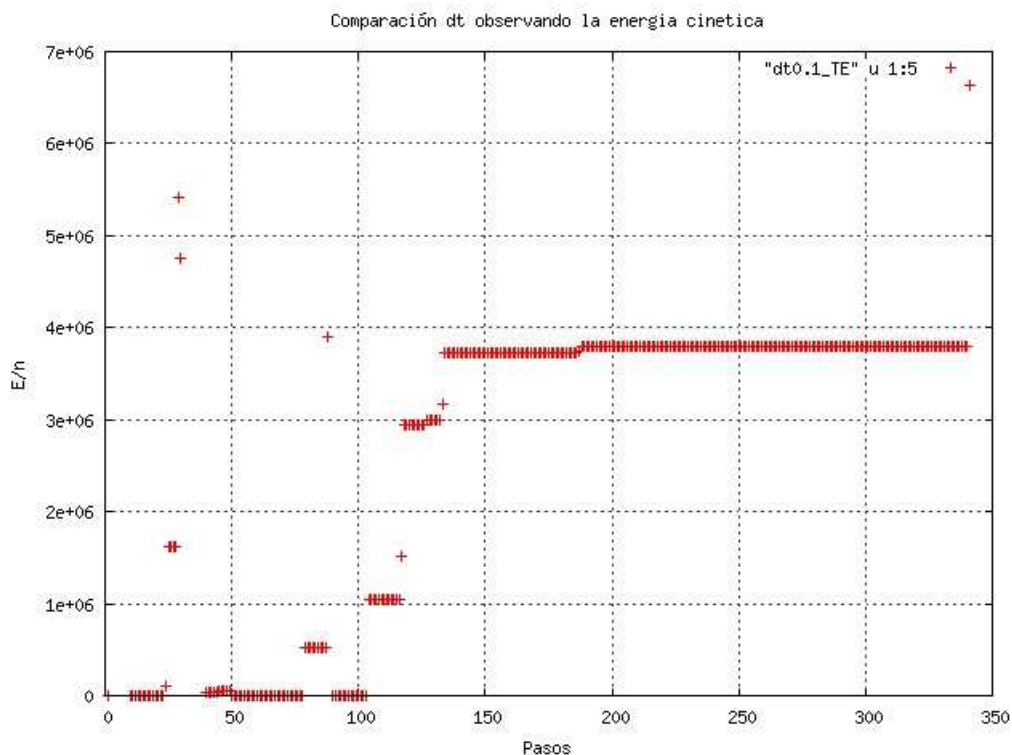


Figura 15: la energía para el el paso de tiempo 0.01

4.1. Verificación de resultados existentes

La forma más rápida de verificar si nuestro programa funciona como corresponde es realizar simulaciones previamente hechas con nuestro programa y ver si los resultados son coherentes con estas simulaciones. Escogeremos un paper publicado por Verlet en un “physical review” del año 1967, y una simulación propuesta en el libro “Understandig Molecular Dynamics” casestudy 4 específicamente.

En el paper de Verlet hacen una aplicacion a experimentos computacionales, de dependencias de ensembles en fluctuaciones. En esta aplicación calculan el calor específico en funcion de las fluctuaciones de la energía cinética o potencial, que teóricamente son iguales en calculos computacionales en que se integran las ecuaciones de movimiento a una densidad constante. El calor

especifico se calcula para un sistema de Lenard Jones de argon con 864 partículas con promedios temporales realizados en 1200 pasos de tiempo de 10^{-14} seg. cada paso. Se señalan los resultados para distintas temperaturas y densidades, que se comparan con resultados experimentales. Nosotros utilizaremos estos mismos datos experimentales para comparar nuestros resultados, realizados con los mismos parametros. Mostraremos 2 resultados nuestros y los comparamos.

Tabla comparativa			
	Nuestro valor C_V	Valor experimental C_V	Valor C_V de Verlet
$T = 0,92, \rho = 0,798$	0,98	0,92	0,88
$T = 0,88, \rho = 0,85$	1,08	1,11	1,07

Para el caso de frenkel reproducimos todos los gráficos sólo la desviación estándar y la distribucion radial varian en valores pero es debido a la normalización lo importante es fijarse en el comportamiento de las curvas.

A continuación presentamos nuestros gráficos:

Gráfico energía:

Energía potencial: $-4,4198 \pm 0,0006$
 Energía cinética: $2,2558 \pm 0,0006$
 Temperatura: $1,5179 \pm 0,0004$

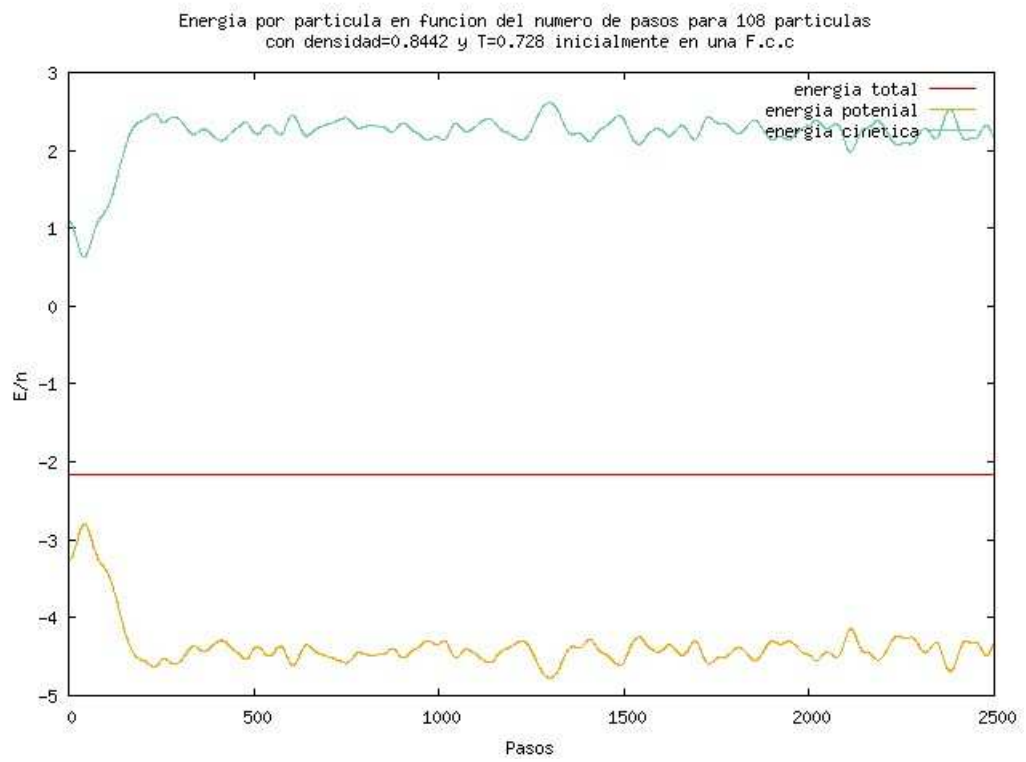


Figura 16: La energía calculada por nosotros tomando los datos de Casestudy 4

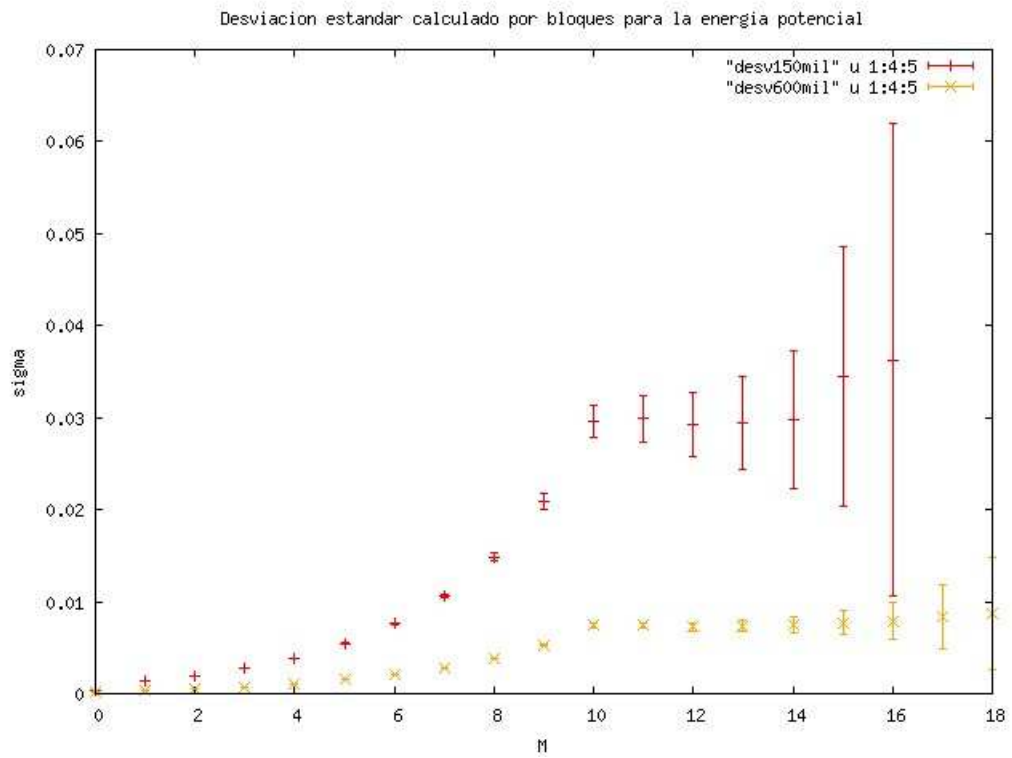


Figura 17: La desviación estandar calculada por nosotros tomando los datos de Casestudy 4

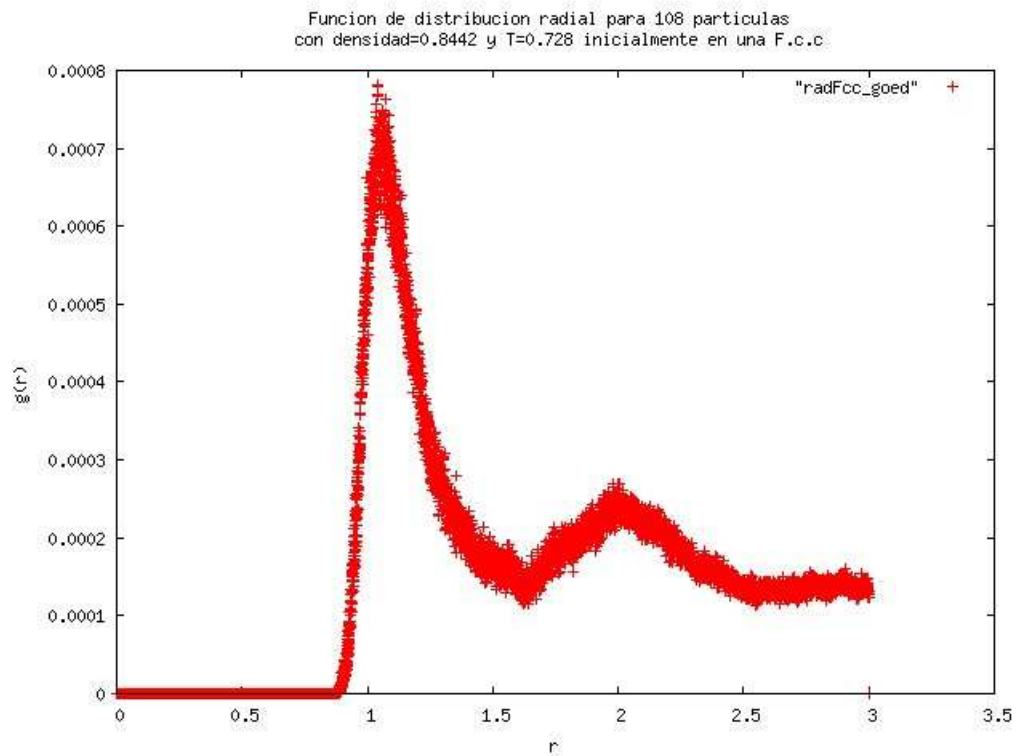


Figura 18: La distribución radial calculada por nosotros tomando los datos de Casestudy 4

Como se puede apreciar el programa funciona de forma correcta para un fluido de Lennard Jones como los que hemos presentado en este capítulo.

5. Aplicación de nuestro programa

Utilizaremos nuestro programa para estudiar las propiedades de un ferrofluido, los ferrofluidos son fluidos de densidades mucho mas pequeñas, del orden de los 0,15 ,en unidades reducidas, que los que conocemos comúnmente. Primero analizaremos el caso más sencillo, el de un ferrofluido de 100 partículas sin interacción dipolar. Calcularemos mediante las fluctuaciones de la energía la capacidad calorífica para distintas temperaturas. Tratando de obtener de este modo una idea de cuando ocurre una transición de fase, observando un máximo en la curva T vs C_v . Luego tomaremos un sistema de 100 partículas que forman inicialmente 3 anillos entrelazados y para diversas temperaturas calcularemos su capacidad calorífica considerando 3 tipos de interacciones dipolares distintas.

5.1. Resultados sin energía dipolar

Para este caso escogimos una estructura inicial de una fcc para poner las 100 partículas y variamos la temperatura entre 0,1 y 10 y obtuvimos el siguiente gráfico:

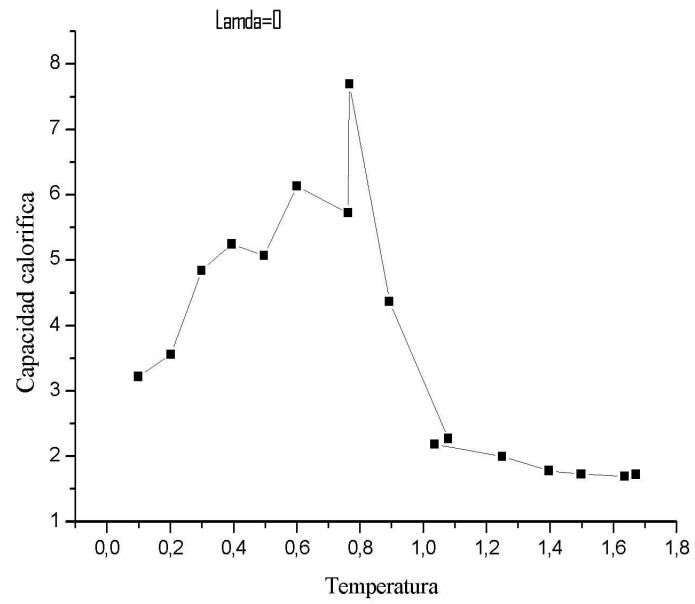


Figura 19: Capacidad calorífica para distintas temperaturas para un fluido tipo Lennard Jones

5.2. Resultados para 5 anillos con energía dipolar

La estructura inicial aquí corresponde al del gráfico 20 en la cual pusimos los spines de forma tangente para minimizar la energía dipolar. Iniciamos la simulación escalando cada paso hasta obtener un equilibrio, luego tomando esta última configuración procedimos a una simulación sin escalamiento de las velocidades.

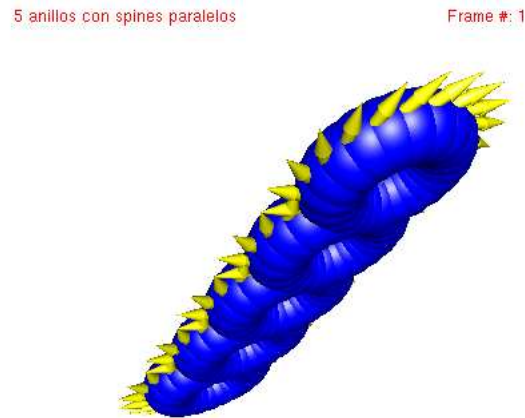


Figura 20: Estructura inicial de los 5 anillos

Los resultados de las capacidades caloríficas para distintas temperaturas en el rango $[0,1-2]$ se observan en el grafico 21 para el caso de una interacción dipolar débil correspondiente al factor $\lambda = 0,1$.

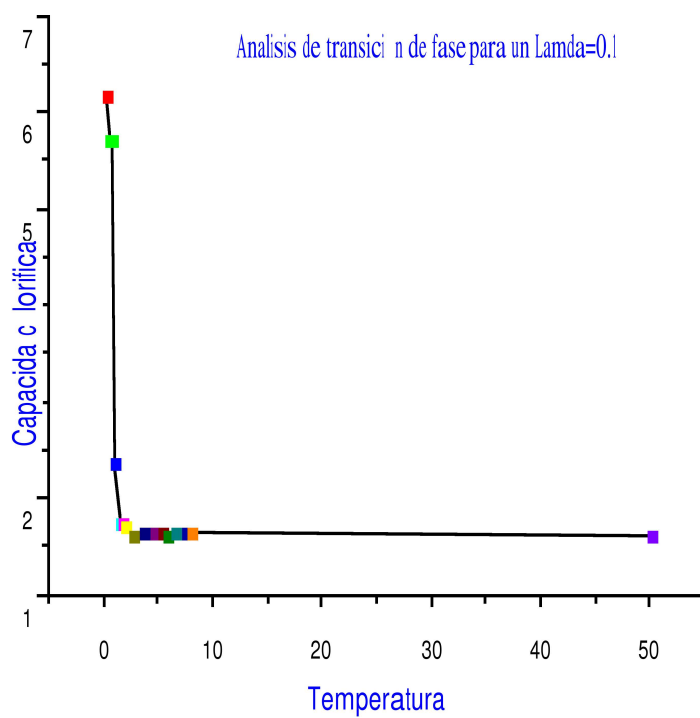


Figura 21: Capacidad calorífica para distintas temperaturas para 5 anillos

A. Ensembles

Consideremos los cuatro ensembles más utilizados: el microcanonico (en que los parametros fijos son numero de particulas N , el volumen V y la energia E), el canonico (los parametros fijos son N, V y la temperatura T), el ensemble isotérmico-isobarico (parametros fijos N , la presion P y T) y el ensemble gran canonico (aqui los paramtros fijos son el potencial quimico μ , V y T). Las variables no fijas para cada ensemble se deben de promediar en el ensemble para cada estado.

La densidad de probabilidad para el ensemble microcanonico es proporcional a :

$$\delta(\mathfrak{H}(\Gamma) - E)$$

donde Γ , representa un conjunto de posiciones de particulas y de sus correspondientes momentums (o numeros cuanticos), y $\mathfrak{H}(\Gamma)$ es el hamiltoniano. La funcion delta selecciona los estados de un sistema de N particulas en un contenedor de volumen V que tiene la energía requerida E . Cuando el conjunto de estados es discreto, δ es simplemente la funcion delta Kronecker tomando valores de 0 ó 1 ; cuando los estados son continuos, δ es la funcion delta Dirac.

La funcion particion microcanonico se puede escribir como:

$$Q_{NVE} = \sum_r \delta(\mathfrak{H}(\Gamma) - E)$$

donde la suma toma en cuenta la indistinguibilidad de las particulas. En el caso cuasi clásico la expresion para Q_{NVE} en un sistema átomico, la indistinguibilidad se toma en cuanta utilizando un factor de $\frac{1}{N!}$.

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dr dp \delta(\mathfrak{H}(r, p) - E)$$

Aquí $\int drdp$ representa la integración sobre todos los $6N$ coordenadas del espacio de fase. El potencial termodinámico apropiado es el negativo de la entropía

$$-\frac{S}{k_B} = -\ln Q_{NVE}$$

Para un sistema clásico, las ecuaciones de movimiento de Newton conservan la energía y por ende entregan un método adecuado para generar una sucesión de puntos de estados promediados en este ensemble. De hecho para un sistema que no se encuentra sujeto a fuerzas externas, estas ecuaciones también conservan el momentum lineal \mathbf{P} total, y así la dinámica molecular muestra un subconjunto del ensemble microcanónico el conjunto de ensemble con $\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{E}, \mathbf{P}$ constantes. Dado que es fácil cambiarse al sistema del centro de masa, la elección de \mathbf{P} no es crucial y se escoge generalmente el momento cero por conveniencia. Las diferencias entre estos dos ensembles es mínimo para el último, existen 3 ligaduras adicionales debido a que solo $(n - 1)$ momentos de partículas son realmente independientes entre sí.

La densidad para el ensemble canónico es proporcional al

$$\exp\left(-\frac{\aleph(\Gamma)}{k_B T}\right)$$

y la función de partición es

$$Q_{NVT} = \sum_r \exp\left(-\frac{\aleph(\Gamma)}{k_B T}\right)$$

o en la forma clásica, para un sistema atómico

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int drdp \exp\left(-\frac{\aleph(\Gamma)}{k_B T}\right)$$

La función termodinámica adecuada es la energía libre de Helmholtz A

$$\frac{A}{k_B T} = -\ln Q_{NVT}$$

En el ensemble canonico, todos los valores de las energias son permitidos, y las fluctuaciones de la energia son distinto de cero. Dado esto, y a pesar de que la densidad $\rho_{NVT}(\Gamma)$ realmente es un solucion estacionaria de la ecuacion de Liouville, las ecuaciones de movimiento correspondientes no conducen a un metodo para promediar los estados en este ensemble, dado que si conservan la energía: la evolucion del tiempo ocurre en superficies de energia constante, cada cual debe ser pesado de forma adecuada. por el factor $\exp\left(-\frac{\aleph(\Gamma)}{k_B T}\right)$. La mejor forma para generar una sucesion de estados es proporcionar transiciones entre las superficies de energía, tal que una única trayectoria pueda tantear los espacios de fases accesibles, y obtener el peso relativo correspondiente.

Debido a que la energía siempre se puede expresar como la suma de una parte cinetica (dependientes de \mathbf{p}) y una potencial (dependientes de \mathbf{q}), la función de partición se puede factorizar en un producto de partes cineticas (gas ideal) y potencial (exceso).

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dr dp \exp\left(-\frac{\aleph}{k_B T}\right) \int dr dp \exp\left(-\frac{\sqrt{}}{k_B T}\right) \\ &= Q_{NVT}^{id} Q_{NVT}^{ex} \end{aligned}$$

Nuevamente observamos, que para un sistema atomico (tomando $\mathbf{V}=\mathbf{0}$)
que :

$$Q_{NVT}^{id} = \frac{V^n}{N! \Lambda^{3n}}$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de Broglie.

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

La parte de exceso es

$$Q_{NVT}^{ex} = V^{-N} \int dr \exp\left(-\frac{\sqrt{}(r)}{k_B T}\right)$$

en vez de Q_{NVT}^{ex} , usualmente se usa la integral configuracional

$$Z_{NVT} = \int dr \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(r)}{k_B T}\right)$$

Como una consecuencia de la separacion de Q_{NVT} , todas las propiedades termodinamicas derivados de \mathbf{A} se pueden expresar como una suma de partes de un gas ideal y configuracional. En la mecanica estadistica es facil evaluar propiedades de un gas ideal, y por ende se debe fijar mas en la parte de las funciones configuracionales.

La densidad de probabilidad para el ensemble isbarico isotermico es proporcional a

$$\exp\left(-\frac{\mathfrak{N} + PV}{k_B T}\right)$$

Fijase que la cantidad que aparece en el exponente, al ser promediado, da la entalpia termodinamica $H = \langle \mathfrak{N} \rangle + P \langle V \rangle$. Ahora el volumen V se junta a la lista de cantidades microscopicas (\mathbf{r} y \mathbf{p}) abarcando el punto de estado Γ . La funcion de particion apropiada es:

$$Q_{NPT} = \sum_r \sum_v \exp\left(-\frac{\mathfrak{N} + PV}{k_B T}\right) = \sum_v \exp\left(-\frac{PV}{k_B T}\right) Q_{NVT}$$

La suma sobre los posibles volumenes tambien se puede escribir como una integral, en cuyo caso se introduce una unidad basica V_0 para que Q_{NPT} sea adimensional. Su eleccion no es relevante. En la forma cuasi clasica, para un sistema atomica escribimos:

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int dr dp \exp\left(-\frac{\mathfrak{N} + PV}{k_B T}\right)$$

La funcion termodinamica correspondiente es la energia libre de Gibbs G

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT}$$

En este ensemble claramente se debe haber cambios en el promedio del volumen al igual que en la energía. Una vez más es posible separar las propiedades configuracionales de las cinéticas. La integral configuracional en este ensemble es

$$Z_{NPT} = \int dV \exp\left(-\frac{PV}{k_B T}\right) \int dr \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(r)}{k_B T}\right)$$

La función densidad para el ensemble gran canónico es proporcional a

$$Q_{\mu VT} = \exp\left(-\frac{\aleph + \mu N}{k_B T}\right)$$

donde μ es el potencial químico. Ahora el número de partículas N es una variable, a lo largo de las coordenadas y momentos de esas partículas. La función de partición gran canónica es

$$Q_{\mu VT} = \sum_r \sum_N \exp\left(-\frac{\aleph + \mu N}{k_B T}\right) = \sum_N \exp\left(-\frac{\mu N}{k_B T}\right) Q_{NVT}$$

En la forma cuasi-clásica, para un sistema atómico,

$$\sum_N \exp\left(-\frac{\mu N}{k_B T}\right) \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dr dp \exp\left(-\frac{\aleph}{k_B T}\right)$$

A pesar de que ocasionalmente es más útil pretender que N es una variable continua, para la mayoría de los casos se suma. La función termodinámica apropiada es

$$\frac{-PV}{k_B T} = -\ln Q_{\mu VT}$$

B. Ecuaciones de movimiento

Equations of motion Usaremos las ecuaciones de Lagrange para obtener las ecuaciones de movimiento, recordemos que:

$$\mathcal{L} = (T + K) - (V_1 + V_2) \quad (29)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0 \quad (30)$$

Usaremos las energías adimensionales que hemos introducidos en la sección 3.2. Entonces si tomamos $\mathbf{r} = x_i \hat{i} + y_i \hat{j} + z_i \hat{k}$ y derivamos con respecto a x_l obtenemos:

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_l} = \sum_{i=1}^N \delta_{il} \dot{x}_i = \dot{x}_l \quad (31)$$

Como uno puede ver tenemos que : $|r_{ij}| \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$, so:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_l} = \frac{(x_i - x_j) \Delta}{r_{ij}} ; \quad \Delta = (\delta_{il} - \delta_{jl}) \quad (32)$$

Este resultado es útil para lo que sigue: $\frac{\partial V_1}{\partial x_l} = -2 \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{12}{r_{ij}^{13}} - \frac{6}{r_{ij}^7} \right] \frac{\partial s_{ij}}{\partial x_l} =$

$$-2 \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{12}{r_{ij}^{13}} - \frac{6}{r_{ij}^7} \right] \frac{(x_i - x_j) \Delta}{r_{ij}} = -12 \sum_{j=1}^N \left[\frac{2}{r_{lj}^{14}} - \frac{1}{r_{lj}^8} \right] x_{lj} + 12 \sum_{i=1}^N \left[\frac{2}{r_{il}^{14}} - \frac{1}{r_{il}^8} \right] x_{il}$$

donde, $x_{lj} = x_l - x_j$; $x_{il} = x_i - x_l$ como i, j son índices mudos: $x_{lj} = -x_{il}$ y el prima en la sumatoria indica que $j \neq l$ y $i \neq l$

$$\frac{\partial V_1}{\partial x_l} = -24 \sum_{j=1}^N \left[\frac{2}{r_{lj}^{14}} - \frac{1}{r_{lj}^8} \right] x_{lj} \quad (33)$$

Ahora derivamos V_2 con respecto a x_l :

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_l} = \frac{\lambda_d}{2} \left\{ \sum_{i \neq j}^N \left[-3 \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j}{r_{ij}^4} + 15 \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^6} \right] \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_l} \right\} - \left\{ 3 \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{\hat{\mu}_i (\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} + \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij}) \hat{\mu}_j}{r_{ij}^5} \right] \frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial x_l} \right\}$$

vemos que :

$$\frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial x_l} = (\delta_{il} - \delta_{lj}, 0, 0)$$

luego reemplazando este valor obtenemos:

$$\frac{\partial V_2}{\partial x_l} = 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left\{ \left[5 \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^7} - \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^5} \right] x_{lj} - \left[\frac{\hat{\mu}_l (\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} + \frac{(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj}) \hat{\mu}_l}{r_{lj}^5} \right] \right\} \quad (34)$$

Derivemos V_2 con respecto a θ_l

$$\frac{\partial V_2}{\partial \theta_l} = \frac{\lambda_d}{2} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{1}{r_{ij}^3} \frac{\partial (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)}{\partial \theta_l} - 3 \frac{1}{r_{ij}^5} \frac{\partial [(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})]}{\partial \theta_l} \right]$$

$$\frac{\partial (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)}{\partial \theta_l} = \delta_{il} (\hat{\mu}_{i\theta} \cdot \hat{\mu}_j) + (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_{j\theta}) \delta_{jl} \quad (35)$$

$$\frac{\partial [(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})]}{\partial \theta_l} = (\hat{\mu}_{i\theta} \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{il} + (\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_{j\theta} \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{jl} \quad (36)$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial \theta_l} = \frac{\lambda_d}{2} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{1}{r_{ij}^3} \{ \delta_{il} \hat{\mu}_{i\theta} \hat{\mu}_j + \hat{\mu}_i \hat{\mu}_{j\theta} \delta_{jl} \} - 3 \frac{1}{r_{ij}^5} \{ (\hat{\mu}_{i\theta} \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{il} + (\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_{j\theta} \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{jl} \} \right]$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial \theta_l} = \frac{\lambda_d}{2} \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{lj}^3} \hat{\mu}_{l\theta} \hat{\mu}_j + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{il}^3} \hat{\mu}_i \hat{\mu}_{l\theta} - 3 \left(\sum_{j=1}^N \frac{(\hat{\mu}_{l\theta} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} + \sum_{i=1}^N \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{il})(\hat{\mu}_{l\theta} \cdot \vec{r}_{il})}{r_{il}^5} \right) \right]$$

Esta última ecuación la podemos reescribir como :

$$\frac{\partial V_2}{\partial \theta_l} = \lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{r_{lj}^3} (\hat{\mu}_{l\theta} \cdot \hat{\mu}_j) - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l\theta} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right] \quad (37)$$

La derivada de V_2 con respecto a ϕ_l es:

$$\frac{\partial V_2}{\partial \phi_l} = \frac{\lambda_d}{2} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{1}{r_{ij}^3} \frac{\partial (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)}{\partial \phi_l} - 3 \frac{1}{r_{ij}^5} \frac{\partial [(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})]}{\partial \phi_l} \right]$$

$$\frac{\partial (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j)}{\partial \phi_l} = \delta_{il} (\hat{\mu}_{i_\phi} \cdot \hat{\mu}_j) + (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_{j_\phi}) \delta_{jl} \quad (38)$$

$$\frac{\partial [(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})]}{\partial \phi_l} = (\hat{\mu}_{i_\phi} \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{il} + (\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_{j_\phi} \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{jl} \quad (39)$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial \phi_l} = \frac{\lambda_d}{2} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{1}{r_{ij}^3} \{ \delta_{il} (\hat{\mu}_{i_\phi} \cdot \hat{\mu}_j) + (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_{j_\phi}) \delta_{jl} \} - 3 \frac{1}{r_{ij}^5} \{ (\hat{\mu}_{i_\phi} \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{il} + (\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_{j_\phi} \cdot \vec{r}_{ij}) \delta_{jl} \} \right]$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial \phi_l} = \frac{\lambda_d}{2} \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{lj}^3} (\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \hat{\mu}_j) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{il}^3} (\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_{l_\phi}) - 3 \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} + \sum_{i=1}^N \frac{(\hat{\mu}_i \cdot \vec{r}_{il})(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{il})}{r_{il}^5} \right\} \right]$$

y así tenemos que:

$$\frac{\partial V_2}{\partial \phi_l} = \lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right] \quad (40)$$

Aun no hemos derivado la energía rotacional:

$$\frac{\partial(\varepsilon K)}{\partial \theta_l} = \frac{\varepsilon}{20} \sum_{i=1}^N \dot{\phi}_i^2 \sin(2\theta_i) \delta_{il} = \frac{\varepsilon}{20} \dot{\phi}_l^2 \sin(2\theta_l)$$

$$\frac{\partial(K)}{\partial \theta_l} = \frac{1}{20} \dot{\phi}_l^2 \sin(2\theta_l) \quad (41)$$

Con respecto a $\dot{\theta}_l$:

$$\frac{\partial(\varepsilon K)}{\partial \dot{\theta}_l} = \frac{\varepsilon}{20} \sum_{i=1}^N 2\dot{\theta}_i \delta_{il} = \frac{\varepsilon}{10} \dot{\theta}_l$$

$$\frac{\partial(K)}{\partial \dot{\theta}_l} = \frac{1}{10} \dot{\theta}_l \quad (42)$$

$$\text{Con respecto a } \dot{\phi}_l : \frac{\partial(\varepsilon K)}{\partial \dot{\phi}_l} = \frac{\varepsilon}{20} \sum_{i=1}^N 2\dot{\phi}_i \sin^2(\theta_i) \delta_{il} = \frac{\varepsilon}{10} \dot{\phi}_l \sin^2(\theta_l)$$

$$\frac{\partial(K)}{\partial\dot{\phi}_l} = \frac{1}{10}\dot{\phi}_l \sin^2(\theta_l) \quad (43)$$

Ahora estamos listo para escribir las ecuaciones de movimiento mediante las de Lagrange:

$$x_l : \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_l} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_l} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_l} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_l} \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_l} = -\frac{\partial V_1}{\partial x_l} - \frac{\partial V_2}{\partial x_l}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\dot{x}_l) - 24 \sum_{j=1}^N \left[\frac{2}{r_{lj}^{14}} - \frac{1}{r_{lj}^8} \right] x_{lj} + 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[5 \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^7} - \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^5} \right] x_{lj} \\ - 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{\mu}_l (\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{lj}^5} + \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj}) \hat{\mu}_j}{r_{lj}^5} \hat{u}_j \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ddot{x}_l = 24 \sum_{j=1}^N \left[\frac{2}{r_{lj}^{14}} - \frac{1}{r_{lj}^8} \right] x_{lj} - 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[5 \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^7} - \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^5} \right] x_{lj} \\ + 3\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{\hat{\mu}_l (\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{lj}^5} + \frac{(\hat{\mu}_l \cdot \vec{r}_{lj}) \hat{\mu}_j}{r_{lj}^5} \right] \end{aligned}$$

$$\theta_l : \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}_l} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta_l} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}_l} = \frac{\partial K}{\partial \dot{\theta}_l} \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta_l} = -\frac{\partial V_2}{\partial \theta_l} + \frac{\partial(K)}{\partial \theta_l}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{10} \dot{\theta}_l \right) + \lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{r_{lj}^3} (\hat{\mu}_{l_\theta} \cdot \hat{\mu}_j) - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\theta} \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{il}^5} \right] - \frac{1}{20} \dot{\phi}_l^2 \sin(2\theta_l) = 0$$

$$\ddot{\theta}_l = \frac{1}{2} \dot{\phi}_l^2 \sin(2\theta_l) - 10\lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{r_{lj}^3} (\hat{\mu}_{l_\theta} \cdot \hat{\mu}_j) - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\theta} \cdot \vec{r}_{ij})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{il}^5} \right]$$

$$\phi_l :$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}_l} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_l} &= 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_l} = \frac{\partial K}{\partial \phi_l} \quad ; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_l} = -\frac{\partial V_\phi}{\partial \phi_l} \\
\rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{10} \dot{\phi}_l \sin^2(\theta_l) \right) + \lambda_d \sum_{j=1}^N &\left[\frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right] = 0 \\
\rightarrow \frac{1}{10} \ddot{\phi}_l \sin^2(\theta_l) + \frac{1}{10} \dot{\phi}_l 2 \sin(\theta_l) \cos(\theta_l) \dot{\theta}_l + \lambda_d \sum_{j=1}^N &\left[\frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right] = \\
0
\end{aligned}$$

$$\ddot{\phi}_l = 2 \dot{\phi}_l \dot{\theta}_l \cot(\theta_l) - \frac{10}{\sin^2(\theta_l)} \lambda_d \sum_{j=1}^N \left[\frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \hat{\mu}_j)}{r_{lj}^3} - 3 \frac{(\hat{\mu}_{l_\phi} \cdot \vec{r}_{lj})(\hat{\mu}_j \cdot \vec{r}_{lj})}{r_{lj}^5} \right]$$

References

- Alder, B. J. and Wainwright, T. E. J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957)
Alder, B. J. and Wainwright, T. E. J. Chem. Phys. 31, 459 (1959)
Rahman, A. Phys. Rev. A136, 405 (1964)
Stillinger, F. H. and Rahman, A. J. Chem. Phys. 60, 1545 (1974)
McCammon, J. A., Gelin, B. R., and Karplus, M. Nature (Lond.) 267, 585 (1977)