



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

"SIMULACIÓN MOLECULAR DE GASES PARA DETECTORES DE PARTÍCULAS"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA

FERNANDO TÉLLEZ ZARATE

DIRECTORES DE TESIS

DRA. MINERVA GONZÁLEZ MELCHOR

DRA. CECILIA URIBE ESTRADA

No. de CVU: 1302847

FEBRERO 2026

©2025 - Fernando Téllez Zarate

Derechos Reservados

Agradecimientos

Agradezco a mis directoras de tesis la Dra. Minerva y a la Dra. Cecilia por su valioso tiempo, conocimiento, su guía y paciencia en el desarrollo de este trabajo. Gracias por confiar y sostener este trabajo.

Agradecemos al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONAHCYT, por los recursos computacionales a través del proyecto No. 202301019C. También agradecemos el apoyo de VIEP-BUAP, a través de los proyectos 00096-PV/2025 y 00529-PV/2025.

Agradezco a todos aquellos mexicanos que hacen posible las becas para estudios de posgrado.

Agradezco a todos esos amigos que estuvieron y están en mi vida, aquellos que con un abrazo, una charla y/o un café se hicieron presentes. A las personas que quiero y me quieren, a todos ellos gracias por estar.

Dedicado al Pino, donde quiera que el exista o no.
Al Hefesto ,el no lo sabe pero me ha salvado la vida más veces de las que
quisiera admitir
Con todo cariño a un murciélago que anda volando por allí

Estoy hecha, como tu,
de trozos de estrellas,
de polvo del cosmo ...
Norma Muñoz Ledo

Simulación molecular de gases para detectores de partículas

Resumen

El estudio de las Cámaras de Placas Resistivas (RPCs, por sus siglas en inglés) son fundamentales en experimentos de la física de partículas. La eficiencia de una RPC depende de factores como: la composición y propiedades de la mezcla de gases que utiliza, las condiciones termodinámicas del entorno, y el grado de humedad, entre otros. La mezcla usada de manera estándar contiene R134a, isobutano ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) y hexafluoruro de azufre (SF_6), siendo el R134a y el SF_6 dos gases que tiene un alto potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) por lo que es indispensable conocer el comportamiento molecular de la mezcla, sus propiedades físicas y el entendimiento de los diferentes mecanismos que en ella ocurren para eventualmente plantear su modificación por alternativas más ecológicas. En esta tesis se estudian las propiedades de transporte y ordenamiento molecular de gases utilizados en detectores de partículas mediante dinámica molecular y el uso de software de acceso libre. La investigación se centra en estudiar los componentes puros y simular dos mezclas ternarias de gases a distintas proporciones: la mezcla usada en RPCs a la que denominaremos mezcla estándar o mezcla A, y una mezcla de prueba con mayor concentración de SF_6 denominada B. Se determinan la función de distribución radial $g(r)$, el desplazamiento cuadrático medio (DCM) y el coeficiente de difusión (D), así como las propiedades termodinámicas de sus componentes puros. En la mezcla A, el R134a constituye el 95.2 %, el isobutano ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) representa el 4.5 % y el hexafluoruro de azufre (SF_6) corresponde al 0.3 %. Por su parte, la mezcla B contiene un 91.41 % de R134a, un 4.29 % de $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ y un 4.29 % de SF_6 .

Los resultados de la función de distribución radial $g(r)$ para los componentes puros indican que en el SF_6 sus moléculas se coordinan menos y poseen una menor resistencia a moverse, seguido por el R134a con una movilidad intermedia y coordinación intermedia de sus moléculas y para el isobutano, aunque es una molécula de baja masa molecular, sus interacciones predominantemente de Van der Waals favorecen una mayor correlación entre sus moléculas y limitan su movilidad. Para el caso de las mezclas ternarias, la presión aumenta con la densidad y la movilidad se reduce al aumentar la concentración. Por su parte, la $g(r)$ de la mezcla estándar A, muestra picos definidos para R134a e $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, mientras que para

SF_6 presenta ruido estadístico. En la mezcla B, cuyo porcentaje de SF_6 es mayor, los picos son más definidos evidenciando que existe correlación local y un comportamiento usual de la función $g(r)$. El DCM y D muestran que i-C₄H₁₀ es ahora la molécula más móvil, seguido de R134a y SF_6 , evidenciando que la interacción entre los componentes de la mezcla afectan la dinámica que se desarrolla a nivel molecular. Estos resultados permiten relacionar la estructura local y la movilidad de los componentes con propiedades macroscópicas, lo que podría ser de utilidad para optimizar mezclas con aplicación en RPCs. El planteamiento de este tema constituye un acercamiento entre dos áreas de investigación: por un lado, los detectores de partículas y los gases empleados para su funcionamiento, y por otro, la simulación molecular, que nos permite calcular información fisicoquímica relevante de los gases.

Molecular simulation of gases for particle detectors

Abstract

The study of Resistive Plate Chambers (RPCs) is fundamental in particle physics experiments. The efficiency of an RPC depends on factors such as the composition and properties of the gas mixture it uses, the thermodynamic conditions of the environment, and the level of humidity, among others. The standard mixture contains R134a, isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), and sulfur hexafluoride (SF_6), with R134a and SF_6 being gases with a high global warming potential (GWP). Therefore, it is essential to understand the molecular behavior of the mixture, its physical properties, and the various mechanisms occurring within it in order to eventually propose more environmentally friendly alternatives.

In this thesis, the transport properties and molecular ordering of the gases used in particle detectors are studied through molecular dynamics simulations and the use of open-access software. The research focuses on analyzing the pure components and simulating two ternary gas mixtures in different proportions: the mixture used in RPCs, referred to as the standard mixture or mixture A, and a test mixture with a higher concentration of SF_6 , referred to as mixture B. The radial distribution function $g(r)$, the mean squared displacement (MSD), and the diffusion coefficient (D), as well as the thermodynamic properties of the pure components, are determined.

In mixture A, R134a constitutes 95.2 %, isobutane ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) represents 4.5 %, and sulfur hexafluoride (SF_6) corresponds to 0.3 %. In contrast, mixture B contains 91.41 % R134a, 4.29 % $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, and 4.29 % SF_6 . The results of the radial distribution function $g(r)$ for the pure components indicate that in SF_6 the molecules exhibit a lower degree of coordination and a lower resistance to motion, followed by R134a, which shows intermediate molecular mobility and coordination. In the case of isobutane, although it is a low molecular weight molecule, its predominantly van der Waals interactions promote a higher degree of molecular correlation and restrict its mobility. For the ternary mixtures, the pressure increases with density and molecular mobility decreases as concentration increases. The $g(r)$ of the standard mixture A shows well-defined peaks for R134a and $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, while SF_6 exhibits statistical noise. In mixture B, which has a higher fraction of SF_6 , the peaks are more clearly defined, indicating the presence of local correlation and a typical behavior of the $g(r)$ function. The DCM and D results show that $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ becomes the most mobile

molecule, followed by R134a and SF_6 , demonstrating that interactions among the mixture components significantly affect the molecular-level dynamics. These results make it possible to relate local structure and component mobility to macroscopic properties, which could be useful for optimizing mixtures for applications in RPCs. The development of this work represents a bridge between two areas of research: particle detectors and the gases used for their operation, and molecular simulation, which allows us to calculate relevant physicochemical information about the gases.

Participación en eventos

- Simulación molecular de gases para detectores de partículas, Téllez Zarate Fernando, González Melchor Minerva, Uribe Estrada Cecilia, Congreso Nacional de Física, Centro de Convenciones EdoMex, Toluca, México. 12-17 de octubre de 2025.
- Molecular Simulation of Gases in Resistive Plate Chambers, Téllez Zarate Fernando, Uribe Estrada Cecilia, González Melchor Minerva. 15th Meeting on Molecular Simulation. Universidad de Guanajuato. México. 27-27 de Septiembre de 2025.

Asistencia a eventos

- 14 Taller sobre Dinámica Molecular. Téllez Zarate Fernando. Online, Organizado por la Comunidad Mexicana de Simulación Molecular. México. 28 julio al 01 de agosto 2025.

Índice

Introducción	1
1 RPCs	3
1.1 El LHC y CMS	3
1.1.1 RPCs	7
1.1.2 iRPCs	9
2 Mezcla de Gases	10
2.1.1 Tetrafluoroetano (R134a)	12
2.1.2 Hexafluoruro de azufre (SF_6)	12
2.1.3 Isobutano (iC_4H_{10})	13
2.1.4 Mezcla estándar en las RPCs	14
2.1.5 Mezclas Ecológicas	15
2.1.6 Baquelita	15
2.2 Efectos de la presión y temperatura	16
3 Simulación Molecular	19
3.1 GROMACS	20
3.2 Campos de Fuerzas	21
3.2.1 Enlaces	23
3.2.2 Ángulos (3 cuerpos)	23
3.2.3 Ángulos diedros (4 cuerpos)	24
3.2.4 Ángulos diedros impropios	24
3.3 Reglas de Combinación	25
4 Propiedades Termodinámicas	28
4.1 Fundamentos estadísticos: Ensambls NVT y NPT	28
4.2 Propiedades termodinámicas y de transporte	30
4.3 Descripción del modelo (GROMACS con OPLS)	33
4.4 Configuración de las simulaciones	34
4.4.1 Componente puro	35
4.4.2 Generalidades de los componentes puros	35
4.4.3 Mezcla ternaria	36

5	Discusión de Resultados	38
5.1	Componentes Puros	38
5.2	Mezclas A y B	46
6	Conclusiones	58
6.1	Hallazgos principales	58
6.2	Limitaciones del estudio	59
6.3	Futuras investigaciones	60
	Bibliografía	61
A	Apéndice A	71
B	Apéndice B	80
B.0.1	Mezcla A	80
B.0.2	Mezcla B	84

Introducción

Los detectores de partículas son instrumentos primordiales para el desarrollo de la física en áreas diversas como la física de altas energías, la astrofísica, la física de materiales entre otras. La comprensión e innovación de estos instrumentos no solo brindan una herramienta para lograr avances en tópicos muy específicos, a su vez permiten desarrollos que impactan áreas distintas a la física. Los detectores son piezas fundamentales en el análisis de partículas elementales y sus interacciones entre ellas. El propósito fundamental de los dispositivos conocidos como detectores es permitir visualizar un evento. Existen diferentes tipos de detectores gaseosos entre los que destacan las cámaras de ionización, contadores proporcionales, contadores Geiger-Müller, entre otros. Los detectores anteriores nos permiten conocer trayectorias, energías y a qué tipo de partícula pertenece la interacción.

De los diversos detectores gaseosos uno de los más utilizados en los experimentos del Gran Colisionador de Hadrones (LHC) son las Cámaras de Placas Resistivas (Resistive Plate Chambers, RPCs por sus siglas en ingles), las cuales son detectores de ionización donde se generan electrones libres debido a las colisiones de las partículas cargadas con el gas dentro de estas. Los detectores RPCs fueron desarrollados en los 80's por Rinaldo Santónico y Roberto Cardarelli. Estos se construyen con pares de placas paralelas: un ánodo y un cátodo, hechas de un material de alta resistividad y separadas por un volumen de gas entre las placas denominado gap. Las Cámaras de Placas Resistivas son detectores gaseosos con alta resolución espacial y temporal, fáciles de construir y de bajo costo. Estos detectores pueden ser contruidos de diferentes materiales, los más comunes están compuestos por electrodos de baquelita o vidrio y la mezcla gaseosa dentro del gap contiene: $C_2H_2F_4$ -tetrafluoroetano R134a, SF_6 - hexafluoruro de azufre y C_4H_{10} -isobutano, en diferentes proporciones. Actualmente se busca reemplazar esta mezcla debido a que presenta un alto potencial de calentamiento global (Global Warming Potential, GWP).

El desarrollo y optimización de estos detectores avanza año con año, sin embargo la comprensión detallada de cómo los gases interactúan con las partículas y cómo estas interacciones pueden ser aprovechadas en la tecnología de detección sigue teniendo retos. Las propiedades moleculares y termodinámicas de los gases, como la difusión, el coeficiente de transporte, las colisiones entre moléculas y los efectos de ionización, tienen un impacto directo en la eficiencia y precisión de los detectores de partículas. Los detectores gaseosos (como las RPCs) pueden tener aplicaciones que abarcan desde la investigación científica hasta la seguridad y la salud pública, teniendo por tanto el potencial de impactar directamente en la calidad de vida.

Este trabajo de tesis aborda la simulación molecular de gases para entender mejor uno de los principales componentes de los detectores de partículas, un campo que se encuentra en expansión debido al avance de las herramientas computacionales. Las simulaciones moleculares ofrecen una forma de explorar estos procesos a nivel atómico y molecular, permitiendo obtener una comprensión más profunda de las interacciones que se producen en los gases bajo condiciones específicas de operación de los detectores. Se modelará la mezcla estándar a diferentes proporciones para identificar cuáles son las características moleculares de los componentes en la mezcla. Para ello, se empleará metodología de simulación molecular basada en modelos clásicos de dinámica molecular que resuelve las ecuaciones de movimiento de las moléculas que conforman la mezcla, utilizando software de libre acceso. Se busca aportar nuevos conocimientos sobre las propiedades fundamentales de los gases cuando están en la mezcla, lo que podría ser de gran interés para futuras investigaciones, ya sea para el remplazo o la proporción que la mezcla debe contener de estos gases, o en optimizar el análisis y la búsqueda de mezclas menos contaminantes.

El resto de la tesis está organizada como sigue: en el Capítulo [1](#) se presenta una breve introducción a las Cámaras de Placas Resistivas (RPCs), sus características y datos importantes sobre ellas. En el capítulo [2](#) nos centraremos en los componentes puros que conforman las mezclas de gases estudiadas y algunas propuestas actuales alrededor de estos para finalizar este capítulo con los efectos que tiene la presión y la temperatura en ellos. En el capítulo [3](#) se profundizará en el sistema de la Dinámica Molecular, que es un campo de fuerza y cómo se construye. En el [4](#) se presentan los fundamentos estadísticos de las simulaciones NVT y NPT, así como la descripción de las propiedades calculadas y el arreglo de los sistemas simulados. Finalmente en el [5](#) se presentan los resultados de estas simulaciones y en el [6](#) las conclusiones, al final de ellas se encuentra la bibliografía.

Capítulo 1

RPCs

1.1 El LHC y CMS

El Large Hadron Collider (LHC) o Gran Colisionador de Hadrones es el acelerador de partículas más grande y poderoso del mundo. Su estructura es un anillo con una circunferencia de 27 km conformado por electroimanes superconductores. Existen 4 experimentos principales en el LHC, los cuales son ATLAS (A Toroidal LHC ApparatuS) CMS (Compact Muon Solenoid), ALICE (A Large Ion Collider Experiment) y el LHCb (Large Hadron Collider beauty), localizados en el área norte del CERN como se observa en la [1.1](#). los dos primeros son detectores de partículas para propósitos generales y los últimos dos tienen propósitos específicos [1](#).

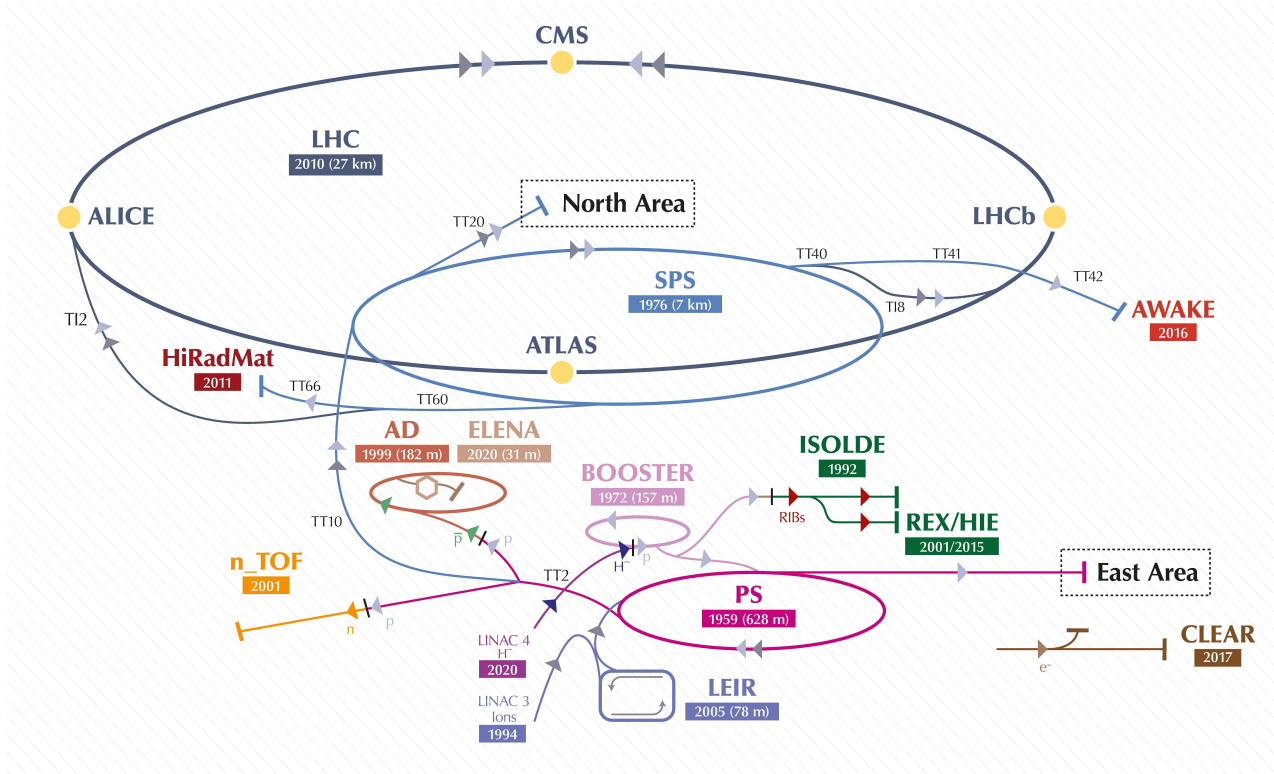


Figura 1.1: Experimentos y cadena de aceleradores que incluye el LHC en el CERN [2].

En particular, el Solenoide Compacto de Muones (Compact Muon Solenoid, CMS) está diseñado principalmente para la búsqueda de señales de nueva física de las colisiones protón-protón y de iones pesados, provenientes del LHC. La detección de muones es una pieza clave para descubrir nueva física y jugó un papel importante en el descubrimiento del bosón de Higgs reportado por los experimentos ATLAS y CMS en el 2012 [3, 4]. CMS mide 21 metros de largo, 15 metros de diámetro y posee un peso de aproximadamente 14000 toneladas. La colaboración consiste de alrededor de 5500 científicos, 241 instituciones y 54 países participantes. El detector actúa como una cámara gigante de alta velocidad, tomando “imágenes” (datos) de las colisiones de partículas desde todas las direcciones hasta 40 millones de veces por segundo [3, 5], en la 1.2 se puede apreciar el sistema de detección.

El sistema de muones se compone de tres tipos de cámaras de ionización de gas: cámaras de tubos de deriva (DT, Drive Tube), cámaras de tiras catódicas (CSC, Chamber Strip Cathode) y cámaras de placas resistivas (RPC, Resistive Plate Chamber). Los DTs son segmentados en celdas de deriva que ayudan a localizar la posición del muón midiendo

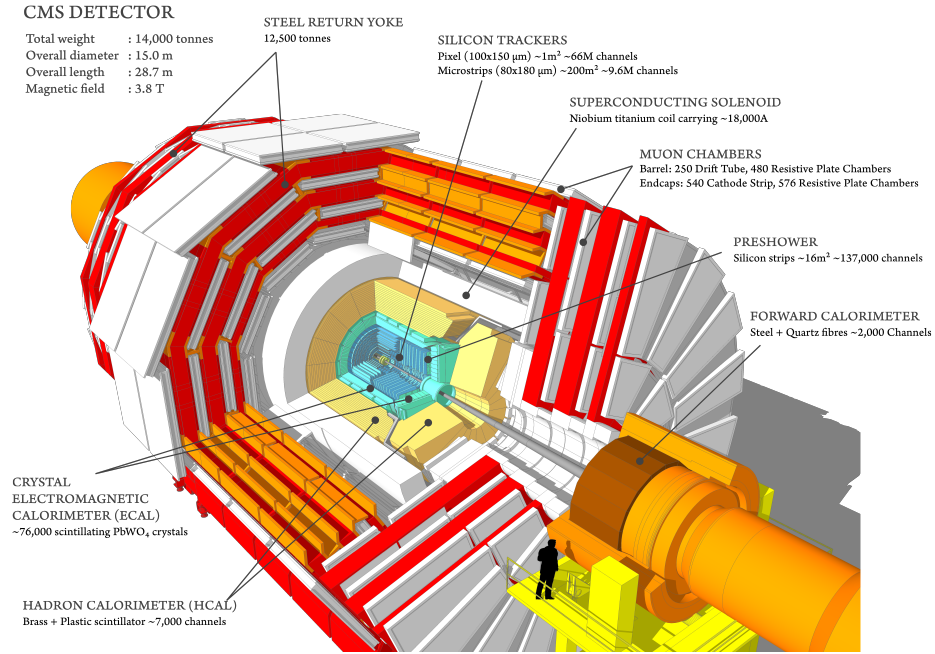


Figura 1.2: Espectrómetro de CMS mostrando sus sistemas de detección [6].

el tiempo de deriva a un alambre del ánodo de una celda con un campo eléctrico. Los CSCs operan como contadores proporcionales multi-alámbricos, pero agregan una lectura de tira de cátodo finamente segmentada, que produce una medición precisa de la posición de la coordenada del plano de flexión ($R - \phi$) en la que el muón cruza el volumen del gas. Las RPCs son cámaras de doble espacio (gap) que funcionan en modo avalancha y forman parte del sistema de disparo (trigger) del experimento para la identificación de muones y están diseñadas principalmente para proporcionar información para el análisis de muones. Distinguimos tres regiones, naturalmente definidas por la geometría cilíndrica de CMS, denominada barril (barrel), superposición (overlap) y tapas de los extremos (endcaps), en la [1.3] se aprecian la localización de los diferentes detectores en un cuadrante de CMS. Las cámaras ayudan a maximizar la cobertura y proporcionar superposiciones (redundancia). Existen cuatro estaciones donde están presentes los DTs y las RPCs en el barril, etiquetadas como MB1 – MB4 (DT) y RB1 – RB4 (RPC) respectivamente. Los alambres en cada capa están orientados de manera que dos de las supercapas miden la posición del muón en el plano de flexión ($R - \phi$) y una super capa mide la posición en el plano longitudinal ($R - \theta$). En la región de las tapas de los extremos, hay cuatro estaciones de CSCs y

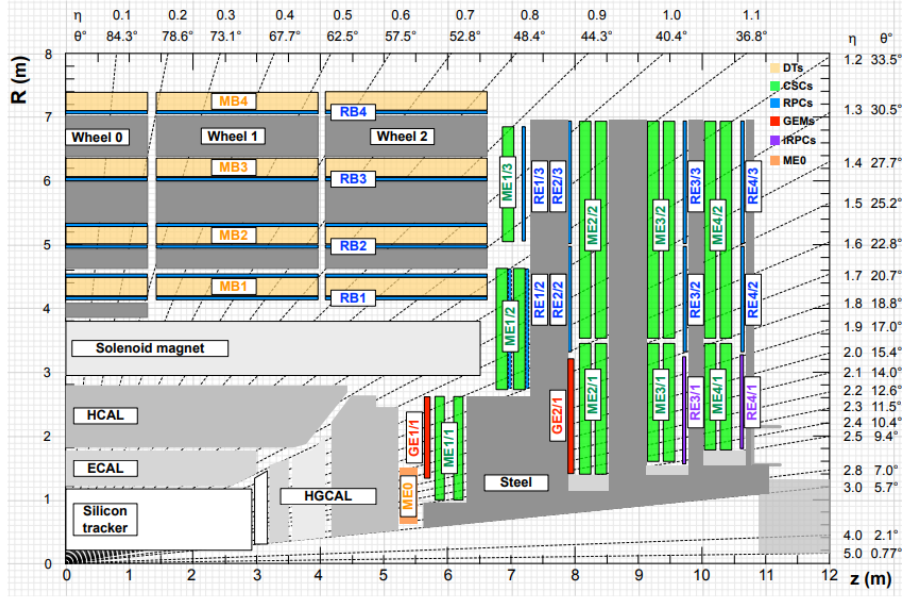


Figura 1.3: Cuadrante de CMS mostrando los detectores de muones en color. Las RPCs son las líneas de color azul y son las únicas que se encuentran tanto en el barrel como en los endcaps [7].

cuatro de RPCs en cada terminal, etiquetadas ME1 – ME4 y (CSC) RE1 – RE4 (RPC), respectivamente. Para la reconstrucción local se utiliza información de una sola cámara de muones para especificar el paso de un muón a través de la cámara, el método en cada una de ellas difiere. Con el fin de generar el rastro de los muones de las colisiones protón-protón, el procedimiento de reconstrucción estándar de CMS es: los hits (señales) se reconstruyen primero de forma independiente en el tracker (rastreador) interno y en el sistema de muones (muones independientes), y luego se utilizan como entrada para la reconstrucción de muones en el espectrómetro. Cabe resaltar que la resolución espacial de un sub-detector de muones se cuantifica por el ancho de la distribución de los residuales entre la posición de los hits reconstruidos y esperados [9].

El sistema de muones del experimento CMS está siendo preparado para continuar con un óptimo rendimiento durante la fase II de alta luminosidad (HL-LHC, High Luminosity-Large Hadron Collider). En las zonas cercanas al punto de colisión se han agregado detectores GEM (Gas Electron Multiplier) y el sistema de RPCs será expandido para proporcionar una pseudorapidez de hasta 2.4, al instalar una nueva generación de RPCs mejoradas (iR-

PCs, improved RPCs). Su diseño y configuración han sido optimizados para soportar las condiciones extremas de alta radiación.

1.1.1 RPCs

Las RPC son detectores de partículas que utilizan un campo eléctrico uniforme y constante producido al aplicar una diferencia de potencial entre dos placas paralelas de electrodos, donde al menos una de ellas debe ser de un material con alta resistividad aparente (en el caso de CMS se utiliza la baquelita). El espacio (gap) entre los electrodos se llena con un gas con coeficiente de alta absorción de luz ultravioleta [10]. Las RPCs combinan una buena resolución espacial y temporal (~ 1 nanosegundo para CMS, incluso se pueden alcanzar resoluciones de algunos picosegundos con detectores multicapa de vidrio).

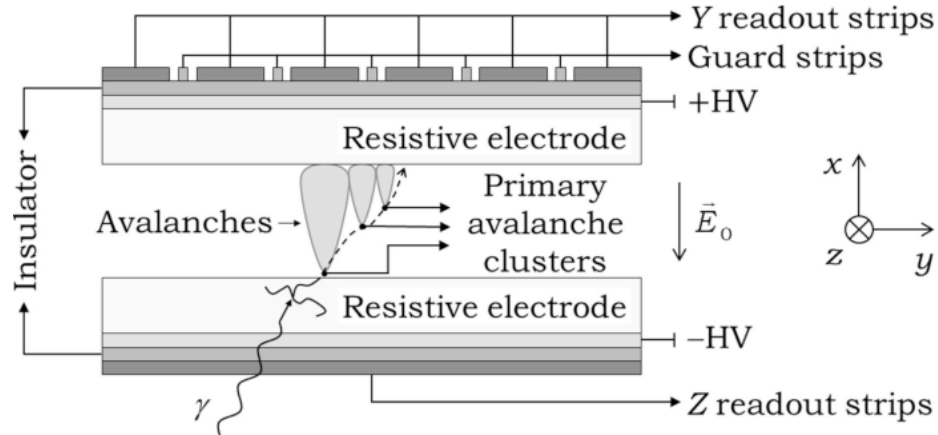


Figura 1.4: Diseño de una RPC [11].

Además de su uso en experimentos de física de partículas, las RPCs pueden ser utilizados en diferentes áreas como: la medicina (Tomografía por emisión de positrones, PET por sus siglas en inglés), la arqueología, la industria, la seguridad, etc; ya que se pueden utilizar para hacer tomografía y radiografía.

La componente principal en las RPCs es la mezcla de gases que utiliza, por lo general el gas es a base de Freón, debido a que con ello se obtiene una alta eficiencia ($> 90\%$) [10]. Las RPCs del experimento CMS funcionan con una mezcla de gases compuesta en un 95.2% por $C_2H_2F_4$, también identificado como R134a, así como un 4.5% de iC_4H_{10} y un 0.3% de SF_6 . Tanto el $C_2H_2F_4$ como el SF_6 son conocidos por ser gases de efecto

invernadero. Diferentes países han implementado leyes más estrictas para proteger el medio ambiente y existe una gran necesidad de utilizar mezclas ecológicas. [10,12,13]

La eficiencia de los detectores depende de las condiciones de presión, temperatura y humedad, es por ello que se tienen monitores para medir estos parámetros relacionados con las condiciones ambientales, que varían dependiendo de las estaciones en el año. Cuando un muón atraviesa la cámara, los electrones son expulsados de los átomos del gas. Estos electrones, a su vez, chocan con otros átomos, provocando una avalancha de electrones. Los electrodos son transparentes a la señal (los electrones), que son captados por tiras metálicas externas tras un breve pero preciso retardo. El patrón de las tiras impactadas proporciona una medición rápida del momento del muón, que el trigger (disparador) utiliza para tomar decisiones inmediatas sobre la conveniencia de conservar un evento en particular (datos).

Se ha estudiado la eficiencia de las RPCs en función de su temperatura y/o presión atmosférica ya que estos parámetros repercuten en la tasa de detección. A nivel experimental, la variación de estos parámetros se corrige ajustando el alto voltaje (High Voltage, HV) para así mantener una eficiencia aceptable. [15] Por otro lado el rendimiento de las RPCs también está relacionado con la densidad del gas y con las propiedades térmicas de la baquelita [16,17]. Cabe resaltar que las RPCs suelen operar principalmente en dos modos: Avalancha y Streamer. En el primer modo se busca generar electrones que se multipliquen rápidamente con la condición de que la descarga sea controlada y no genere una chispa ya que esto permite una alta resolución temporal y obtener una tasa de eventos de mayor magnitud. Por otro lado, en el segundo se busca crear un tipo de descarga para obtener señales que se puedan leer más fácilmente. En estos modos se requiere que la mezcla de gases contenga gases ionizantes como lo es el R134a [18].

La formación de estas avalanchas de multiplicación repercuten en los detectores debido a que se forman radicales los cuales se polimerizan generando largas cadenas de moléculas. Estos polímeros pueden adherirse a los electrodos modificando el campo eléctrico, lo que reduce la amplificación del gas, esto es el proceso por el cual una señal eléctrica muy pequeña, producida por una partícula ionizante, se vuelve lo suficientemente grande como para ser detectada. Así mismo, a largo plazo, las chispas y la acumulación de carga pueden dañar o envejecer el detector [18].

1.1.2 iRPCs

Una de las mejoras al sistema de muones, durante la fase II, será la instalación de 72 iRPCs en los endcaps de CMS, esto permitirá incrementar la pseudorapidez desde 1.9 a 2.4. En 2021 se instalaron 4 prototipos de iRPCs en las endcaps del CMS, que tienen como propósito servir de guía para futuras instalaciones de más iRPCs lo que ayudará en los estudios de desempeño [19]. Las diferencias entre las RPCs y las iRPCs se muestran en la siguiente tabla 1.1:

Especificaciones	RPC	iRPC
Espesor del HPL (mm)	2	1.4
Número de huecos de gas	2	2
Espesor del hueco de gas (mm)	2	1.4
Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	$1-6 \times 10^{10}$	$0.9-3 \times 10^{10}$
Umbral de carga (fC)	150	30-40
Resolución espacial en η (cm)	20-28	1.5
Resolución espacial en φ (cm)	0.8-1.9	0.3-0.6
Resolución temporal intrínseca (ns)	1.5	0.5

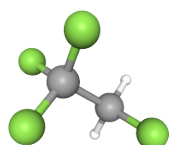
Tabla 1.1: Características comparativas entre las RPC e las iRPC [19]

Los estudios de desempeño de las nuevas iRPC demuestran que son detectores robustos y eficientes para soportar las condiciones extremas del HL-LHC. Los resultados actuales demuestran resoluciones espaciales de $\delta x = 0.6 \text{ cm}$, $\delta y = 1.6 \text{ cm}$, y una resolución temporal de $\delta t \sim 0.5 \text{ ns}$. La eficiencia (WP) para muones es del 96 % [20, 21]. Con este análisis se vislumbra el camino para poner en marcha la instalación de las 70 iRPC restantes para la fase II de alta luminosidad.

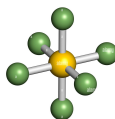
Capítulo 2

Mezcla de Gases

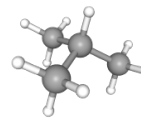
Como se ha descrito previamente, la componente principal en los detectores RPC's es la mezcla de gases que utiliza, por lo general el gas es a base de Freón (nombre comercial de gases refrigerantes) debido a que con ello se obtiene una alta eficiencia ($> 90\%$) [22]. Una de las mezclas más comunes es la que contiene: $C_2H_2F_4$ -tetrafluoroetano R134a, SF_6 -hexafluoruro de azufre e iC_4H_{10} -isobutano, en diferentes proporciones [10], cuyas moléculas se muestran en la figura 2.1. Las características y propiedades físicas de las moléculas que componen la mezcla de gases son de suma importancia.



R134a



SF_6



iC_4H_{10}

Figura 2.1: Moléculas en la mezcla estándar usada en las RPCs. En el R134a las esferas grises representan los carbonos, las verdes el fluor y las blancas los hidrogenos, en el SF_6 las esferas verdes indican en fluor y la amarilla el azufre, para el iC_4H_{10} las esferas grises son los carbonos y las blancas los hidrógenos

Un punto importante a remarcar es que la mezcla en CMS posee un Potencial de Calentamiento Global (GWP) > 1400 , por lo que entender las interacciones y propiedades del gas, es un punto importante. El potencial de calentamiento global, GWP por sus siglas en inglés, es un término utilizado para describir la potencia relativa, molécula por molécula,

de un gas de efecto invernadero, teniendo en cuenta el tiempo que permanece activo en la atmósfera. El GWP que se utiliza actualmente es el calculado a lo largo de 100 años, en donde el dióxido de carbono se toma como gas de referencia y se le asigna un GWP a razón de 100 años, de 1 [23].

CMS está formado por un total de 1056 RPC's colocadas alrededor del solenoide con una superficie de alrededor de 3500 m^2 [24], las cuales están conectadas a un sistema de gas que brinda un flujo hacia todas las cámaras que están localizadas en el detector. Las características principales del sistema de gas se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Principales parámetros del sistema de gases [25].

Parámetro	Valor
Volumen de gas	14 m^3
Composición de la mezcla de gas	95.2% R134a, 4.5% $i\text{C}_4\text{H}_{10}$, 0.3% SF_6
Presión interna (sobre atmósfera)	3 mbar
Caudal nominal	$10 \text{ m}^3/\text{h}$
Tasa de renovación de gas fresco	$0.2 \text{ m}^3/\text{h}$

CMS no es el único experimento del LHC que ocupa RPC's utilizando la misma mezcla de gases, ATLAS posee 3,720 RPCs de un gap, en un área de 3650 m^2 [26] y un volumen total de 15 m^3 , ALICE cuenta con 72 en un área de 140 m^2 [27].

Por otro lado, al momento no se localizó literatura que utilice cálculos de DM para esta mezcla de gases. Sin embargo, existe diversas fuentes en la literatura donde se estudian los componentes químicos en diferentes circunstancias, tal es el caso presentado en la referencia [28], donde se estudian el R134a y mezclas binarias que lo contienen. El hexafluoruro de azufre (SF_6) se ha investigado con modelos que tienen la capacidad de reproducir datos experimentales en una amplia gama de condiciones termodinámicas, incluyendo líquido, gas, curva de coexistencia vapor-líquido, así como estados supercríticos. Los datos experimentales incluyen numerosos estados PVT (Presión, Volumen, Temperatura), propiedades estructurales como funciones de distribución radial, coeficiente de difusión y viscosidad de corte [29]. Para el caso del $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ existen investigaciones con énfasis en la condensación del refrigerante mediante compresión de vapor [30].

En lo que resta de este capítulo se describen algunas propiedades de los gases en la mezcla estándar y su función dentro del detector. Finalmente se expone de manera breve, algunas propuestas alternas de mezclas con componentes más ecológicos que buscan reducir

el impacto ambiental comparado al de la mezcla estándar.

2.1.1 Tetrafluoroetano (R134a)

El R134a es un gas fluorado utilizado como componente principal en la mezcla estándar de las RPCs. Actúa como gas de arrastre y ayuda a controlar la ganancia del detector. Es conocido por su estabilidad química, pero tiene un alto Potencial de Calentamiento Global (GWP) igual a 1430 [10,18].

Compuesto R134a : $C_2H_2F_4 = 1,1,1,2\text{-Tetrafluoroetano}$

Algunos de los nombres por los cuales es conocido en español son HFC-134a (Hidrofluorocarbono 134a), CFC-134a, Freón-134a y 1,1,1,2-Tetrafluoroetano, algunas de sus propiedades se pueden ver en la con ciertas características que se pueden observar en la [2.2]

Tabla 2.2: Propiedades físicas del R134a (experimental).

Propiedad	Dato	Referencia
Momento dipolar μ	1.9–2.058 D	[31]
Temperatura crítica T_c	374.15 K	[32]
Presión crítica P_c	40.67 bar	[32]
Masa molecular	102 g/mol	[32]
Densidad a 298.15 K y 5.5 bar	1206 kg/m ³	[32]
Coef. de difusión a 289.15 K y 1 atm	0.0934 cm ² /s	[33]
Capacidad calorífica C_p (vapor, 25°C)	0.85 kJ/kg·K	[32]
Viscosidad a 298.15 K	0.31 cP	[32]

2.1.2 Hexafluoruro de azufre (SF₆)

El SF₆ es un gas altamente electronegativo que mejora la supresión de descargas. Sin embargo, tiene un GWP de 23900 lo que lo convierte en un gas de efecto invernadero (GEI), por lo que se busca limitar o eliminar su uso en nuevas mezclas [10,18].

Compuesto SF₆: Hexafluoruro de azufre Algunas de sus propiedades se pueden ver en la con ciertas características que se pueden observar en la [2.3]

Tabla 2.3: Propiedades físicas del SF₆ (experimental).

Propiedad	Dato	Referencia
Momento dipolar μ	0.0 D	[34]
Temperatura crítica T_c	319.15 K	[34]
Presión crítica P_c	3.85 bar	[34]
Masa molecular	146.6 g/mol	[34]
Densidad a 293.15 K y 1 atm	6.16 kg/m ³	[34]
Coef. de difusión a 298.15 K y 1 atm	0.057 cm ² /s	[35]
Capacidad calorífica C_p (vapor, 25°C)	0.6278 kJ/kg·K	[34]
Viscosidad a 298.15 K	0.015 cP	[36]

2.1.3 Isobutano (iC₄H₁₀)

El isobutano es un hidrocarburo utilizado como agente de ionización. Tiene un papel importante en el inicio de las avalanchas en la cámara. Su proporción en la mezcla debe estar cuidadosamente balanceada para evitar comportamientos streamer [10, 18]. Algunos de los nombres por los cuales es conocido en español son isobutano, 2-metilpropano, R600a e isopropano.

Compuesto iC₄H₁₀: Isobutano Algunas de sus propiedades se pueden ver en la con ciertas características que se pueden observar en la [2.4]

Tabla 2.4: Propiedades físicas del isobutano (iC₄H₁₀)(experimental).

Propiedad	Dato	Referencia
Momento dipolar μ	0.13 D	[37]
Temperatura crítica T_c	408.15 K	[37]
Presión crítica P_c	36.47 bar	[37]
Masa molecular	58.12 g/mol	[37]
Densidad a 288.15 K y 1 atm	2.51 kg/m ³	[37]
Coef. de difusión a 298.15 K y 1 atm	0.102 cm ² /s	[38]
Viscosidad a 298.15 K	0.14 cP	[39]

2.1.4 Mezcla estándar en las RPCs

La mezcla tradicional utilizada en el CMS y otros detectores del LHC consiste típicamente en [?]:

- 95.2% R134a
- 4.5% isobutano
- 0.3% SF₆

Esta mezcla ha demostrado ser eficiente en términos de tiempo de respuesta y eficiencia de detección, pero su impacto ambiental es considerable. C₂H₂F₄ y SF₆, ambos son GEI con un GWP muy alto. Estos gases, junto con CF₄ y iC₄F₁₀, son responsables del 70 por ciento de las emisiones directas de gases de efecto invernadero derivadas de las operaciones del CERN. En la figura 2.2 se observa que tantos GEI emiten las RPCs respecto a otros sistemas de detección en el CERN. Además, la Unión Europea establece un conjunto de regulaciones destinadas a reducir las emisiones de GEI provenientes de gases fluorados [40].

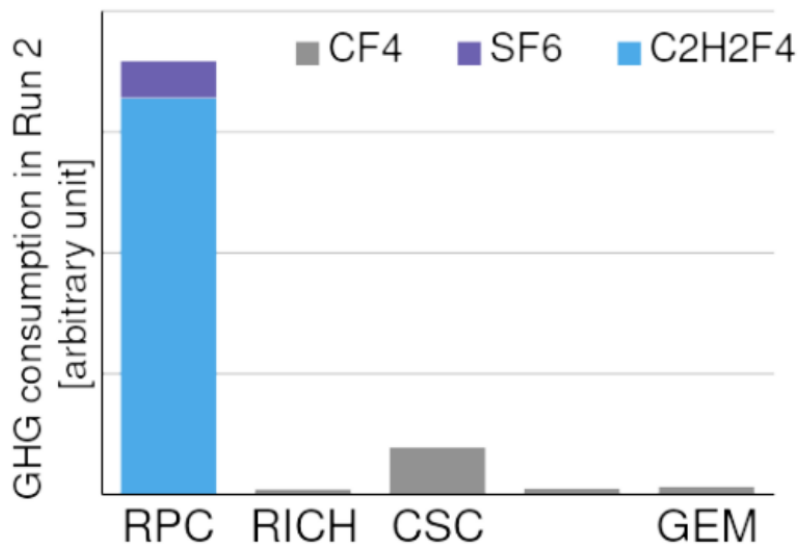


Figura 2.2: GEI emitidos por cada sistema de detección en los experimentos del CERN [41].

2.1.5 Mezclas Ecológicas

En los últimos años se han estudiado varias alternativas ecológicas al $C_2H_2F_4$, como las HFO-Hidrofluorolefinas que son compuestos químicos que se utilizan principalmente como refrigerantes, con el fin de encontrar una mezcla alternativa con un bajo GWP y al mismo tiempo mantener un alto rendimiento de las RPCs. El GWP de la mezcla estándar en las RPCs de CMS es de 1485. Otra opción para disminuir el GWP en la mezcla de gases sería reemplazar entre el 30% y el 40% del $C_2H_2F_4$ por CO_2 [42].

Las investigaciones actuales se centran en reemplazar [42]

$$C_2H_2F_4(GWP = 1430) \longrightarrow C_3H_4F_4ZE(GWP = 4) +$$

$$CO_2(GWP=1) \vee He(GWP \leq 1)$$

en donde se busca sustituir al R134a- $C_2H_2F_4$ por una hidrofluoroolefina de nueva generación- $C_3H_4F_4ZE$ la cual tiene un GWP mucho menor al R134a además de poseer características semejantes, agregando a la mezcla dióxido de carbono- CO_2 o Helio-He como gases de ajustes los cuales también tienen un GWP muy pequeños.

2.1.6 Baquelita

La baquelita es el material resistivo utilizado en los electrodos de las RPCs. Su interacción con los gases afecta la formación de carga en la cámara. Las condiciones de operación, humedad y composición del gas tienen influencia directa en su comportamiento. Además, la mezcla de gas debe de estar húmeda, es por eso que esta se mezcla con agua mediante un sistema de humidificación del gas, que mezcla vapor de agua constantemente con la mezcla de gases, esto es importante ya que la baquelita absorbe y pierde agua con facilidad y si el gas está demasiado seco puede dañar las placas de baquelita [18].

La baquelita es un polímero tridimensional que se produce al condensar fenol con formaldehído, descubierto en 1905 por Leo Baekeland. Se utilizaron cantidades controladas de fenol con el formaldehído que producían resinas termoeléctricas que podían llegar a ser plásticos termoestables; a esta resina sintética la denominó baquelita y la produjo en tres formas que denominó baquelita A, B y C en función de sus características químicas y físicas. La baquelita fue el primer plástico verdaderamente sintético [43].

Los polímeros termoestables tienen enlaces cruzados y no pueden ablandarse por calentamiento. Los termoplásticos como el caucho natural y las resinas de baquelita resol en fase A pueden transformarse en polímeros termoestables generando enlaces cruzados entre

las cadenas de polímero. La síntesis como se puede observar en la figura 2.3 se realiza a partir de moléculas de fenol y formaldehído (Proceso de Baekeland), en proporción 2 a 3: el formaldehído sirve de puente entre moléculas de fenol, perdiendo su oxígeno por sufrir dos condensaciones sucesivas, mientras que las moléculas de fenol pierden dos o tres de sus átomos de hidrógeno, en posiciones orto y para, de forma que cada formaldehído conecta con dos fenoles, y cada fenol con dos o tres formaldehídos, dando lugar a entrecruzamientos [43].

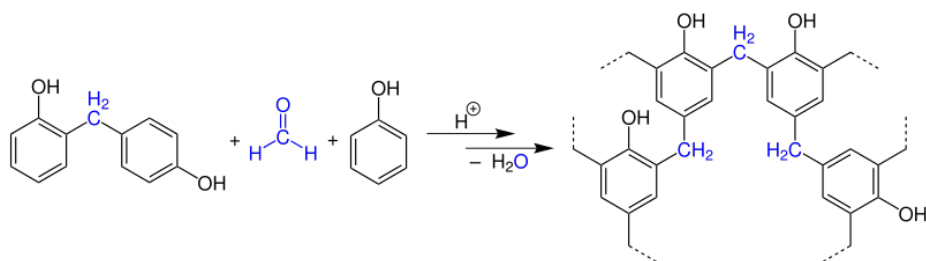


Figura 2.3: Baquelita [44].

2.2 Efectos de la presión y temperatura

Existen diversos estudios sobre los efectos que tienen los cambios de presión y temperatura sobre las RPCs a nivel estructural [15-17], en ellos se muestra cómo estas dos variables afectan la operación de las cámaras de manera importante, lo cual se ve reflejado en la eficiencia de estas. Se sabe que la resistividad eléctrica de una sustancia no siempre varía linealmente con la temperatura, a menos que sea un material conductor. El fenómeno se da porque a mayor temperatura aumenta la vibración de los átomos y esto dificulta el movimiento de los electrones, lo cual se ve en un aumento en la resistencia al flujo de la corriente. En semiconductores, por el contrario, la resistividad puede disminuir al aumentar la temperatura, al liberar más portadores de carga. Esto depende mucho de las propiedades del material, sea líquido, gaseoso o sólido.

La temperatura tiene un efecto directo sobre la resistividad de los electrodos, ya sea sobre una cámara de baquelita o vidrio, su comportamiento es que a mayor temperatura disminuye el rendimiento de la resistividad. En [45] se muestra para el caso de la baquelita que a un aumento de 20°C la resistividad disminuye en un orden de magnitud, por su parte, la referencia [46] muestra que en el caso para las placas de vidrio se observa un efecto

exponencial en el orden de la resistividad cuando se aumenta la temperatura en un orden de 25°C, en este mismo trabajo se muestra que esto tiene un efecto directo en la tasa de velocidad de la cámara. Por otro lado, cuando ocurren cambios de temperatura y presión, la densidad de la mezcla de gas dentro del gap de la cámara varía. La densidad del gas está relacionada con parámetros importantes como los parámetros de multiplicación y deriva de detección ya que ellos dependen de la razón:

$$\frac{E}{\rho_g} \quad (2.1)$$

donde E es el campo eléctrico y la ρ_g es la densidad del gas, es por ello que cualquier cambio de temperatura T o presión P tienen un efecto sobre la densidad del gas, esto lo podemos observar desde la ley de los gases ideales, donde la densidad se puede expresar como

$$\rho_g = \frac{P}{R * T} \quad (2.2)$$

donde R es la constante universal de los gases, aquí se observa que la densidad es proporcional a la presión e inversamente proporcional a la temperatura [18].

En los experimentos se debe mantener la razón anterior constante tanto como se pueda para mantener constante la eficiencia ante los cambios ambientales sobre todo en operaciones de larga duración como son las corridas (runs) de tomas de datos de los experimentos. Se observa que a un incremento de la temperatura y manteniendo una presión aproximadamente constante e igual a la atmosférica, la densidad del gas crece y la relación $\frac{E}{\rho_g}$ también. Cuando se comparan los datos obtenidos de tomar diferentes valores para la presión y la temperatura se introduce el término de voltaje efectivo el cual se define como:

$$\Delta V_{eff} = \Delta V_{app} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} \quad (2.3)$$

donde T_0 y P_0 son valores de referencia, usualmente se toman 273 K y 1013 mbar pero no es una regla, y la cantidad ΔV_{app} es el alto voltaje aplicado sobre la RPC [9].

Para los experimentos en el LHC, dado que las cavernas subterráneas donde están instalados los detectores son esencialmente termostáticas, la corrección más importante es la relacionada con las variaciones de presión ambiental, las cuales se reflejan en la presión dentro de las cámaras. No obstante, esto resulta ser esencial; durante un período de un año, las variaciones de presión son del orden de 40-50 mbar y estas tienen un efecto del 4-5 % sobre ΔV_{eff} , lo que implica una variación de algunos cientos de voltios en términos

absolutos (dado que las RPCs en ATLAS y CMS operan alrededor de 10 *kV* lo cual no es en absoluto despreciable [18]).

La eficiencia como función del voltaje efectivo se modela mediante una función de la forma [47]:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{\max}}{1 + e^{\lambda(HV_{\text{eff}} - HV_{\epsilon=\epsilon_{\max}/2})}} \quad (2.4)$$

donde

- ϵ es la eficiencia observada,
- $\epsilon_{\max}$ es la eficiencia máxima alcanzable,
- λ es un parámetro de forma (controla la pendiente),
- HV_{eff} es voltaje efectivo,
- $HV_{\epsilon=\epsilon_{\max}/2}$ es voltaje efectivo donde la eficiencia alcanza la mitad de su valor máximo.

Si el comportamiento esperado es correcto, la ecuación para ajustar los datos se convierte en una distribución de Gumbel acumulativa, cuya expresión está dada por [48]

$$\epsilon = \epsilon_{\max} e^{-e^{-\gamma(x - HV_0)}}. \quad (2.5)$$

donde:

- γ es un parámetro de forma (controla la pendiente) similar a λ ,
- x es la variable independiente (por ejemplo, el voltaje efectivo),
- HV_0 es el valor de voltaje donde la pendiente es máxima.

Capítulo 3

Simulación Molecular

La evolución de la simulación molecular en los últimos años se ha convertido en una pieza fundamental para el estudio no solo comparativo sino también predictivo que ha permitido la aceleración de descubrimientos y la optimización de procesos. A la par de las mejoras en las capacidades computacionales se ha hecho posible simular mezclas de fluidos más complejas, cuantificar propiedades como la difusión, adsorción y transporte en condiciones semejantes a las reales, también se han logrado diseñar sistemas como membranas para posteriormente sintetizarlas experimentalmente. Karplus, Levitt y Warshel recibieron el premio Nobel de Química 2013, por su trabajo innovador al combinar elementos de la física clásica de Newton con la física cuántica para dar paso a los métodos de simulación molecular [49]. Existen estudios de dinámica molecular que permiten un panorama de las interacciones moleculares entre distintos materiales como un gas, una matriz sólida y una fase líquida. Tal es el caso de la investigación en la referencia [50], en donde se estudia como la proporción de metano afecta el movimiento del petróleo y el movimiento del dióxido de carbono. También existen modelos híbridos que emplean la dinámica molecular y el método de Monte Carlo Gran Canónico (GCMC) como en la referencia [51], donde este tipo de estudios demuestran que combinando diferentes técnicas se pueden lograr nuevas e innovadoras investigaciones. El objetivo central de una dinámica molecular es resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton de N partículas interactuantes. La evolución temporal de cada partícula en el sistema se describe al resolver su ecuación de movimiento, misma que involucra a la fuerza que experimenta debido a su interacción con el resto. Para resolver las ecuaciones se requiere el conocimiento de las posiciones y velocidades a un tiempo inicial [52]. En los últimos años han surgido nuevas estrategias de

la unión de la simulación molecular y el uso de inteligencia artificial, lo cual ha permitido mejorar el estudio de sistema aun más complejos. Un ejemplo claro es el estudio en [53] en el cual se desarrollaron potenciales híbridos que combinan campos de fuerzas (FF, por sus siglas en inglés) con redes neuronales para representar con mayor precisión las interacciones químicas complejas, lo que da un paso a simular sistemas con mas cercanía a contener efectos cuánticos. Actualmente existen métodos como el presentado en [54] denominado NNP/MM (Neural Network Potenciales/Molecular Mechanics, por sus siglas en inglés) que combina redes neuronales con la simulación molecular para lograr simulaciones mas eficientes y por tiempos más largos. En [55] se muestra cómo el aprendizaje automático puede guiar el muestreo de trayectorias de dinámica molecular o acelerar la convergencia de los cálculos, lo cual es crucial para explorar regiones relevantes. Este capítulo describe la metodología de simulación molecular empleada para analizar las propiedades de las mezclas de gases.

3.1 GROMACS

GROMACS (GRONingen MACHINE for Chemical Simulations) es un software de dinámica molecular (DM) que simula los movimientos de átomos o moléculas bajo un conjunto predefinido de condiciones [56,57]. GROMACS es un paquete versátil que permite el estudio de diferente tipo de sistemas, siempre y cuando se implemente la información de entrada necesaria para su ejecución. En la literatura se ha aplicado a diferente tipo de sistemas, en particular, se ha empleado para estudiar nanotubos en agua, moléculas de tensoactivo y líquidos iónicos, entre otros [58-60]. Asimismo, permite estudiar el comportamiento de gases puros o de mezclas modelando explícitamente a los átomos que constituyen a cada molécula. La geometría de cada tipo específico de molécula se puede incluir a detalle y con el uso de diferentes módulos, se puede cuantificar el efecto que cada componente químico produce. Es posible calcular propiedades de transporte como el coeficiente de difusión de los componentes químicos en la mezcla [61], también nos permitirá calcular funciones de correlación de pares [62], e información termodinámica como la relación entre la densidad, la temperatura y la presión [52,63]. En la literatura, se han reportado estudios de simulaciones de dinámica molecular para gases de argón, kriptón y sus mezclas binarias a diferentes temperaturas y presión constante ($P = 1.013$ bar) utilizando GROMACS [64], por lo que es factible usar este paquete para el estudio que planteamos.

3.2 Campos de Fuerzas

Un campo de fuerza es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema con respecto a las coordenadas de sus partículas. Consiste en una forma analítica de la energía potencial interatómica: $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$, y un conjunto de parámetros que intervienen en dicha forma funcional.

Los parámetros suelen obtenerse ya sea mediante cálculos mecánico-cuánticos *ab initio* o semiempíricos, o ajustándose a datos experimentales, como los obtenidos por difracción de neutrones, rayos X y electrones, así como por espectroscopía RMN, infrarroja, Raman y de neutrones, entre otras técnicas [65]. Un campo de fuerza típico suele representarse de la forma:

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{bonds}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{torsions}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{\text{improper}} V_{imp} \\
 & + \sum_{\text{LJ}} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

donde los primeros cuatro términos se refieren a las contribuciones intramoleculares a la energía total y los dos últimos términos se utilizan para describir las interacciones electrostáticas y de van der Waals. En GROMACS, el campo de fuerza OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations, por sus siglas en inglés) se utiliza para describir las interacciones moleculares entre átomos en una simulación de dinámica molecular. Este campo de fuerza se basa en parámetros que representan distintos tipos de interacciones entre átomos, tales como el estiramiento de enlaces, ángulos de enlace, torsiones, interacciones no enlazantes y cargas parciales atómicas [65].

En este estudio se emplearon simulaciones de dinámica molecular para analizar el comportamiento de la mezcla ternaria de gases compuesta por R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), isobutano (iC_4H_{10}) y hexafluoruro de azufre (SF_6). Dado que se trata de moléculas pequeñas y estables, las interacciones no enlazantes serán las responsables de definir el comportamiento termodinámico del sistema especialmente en condiciones de equilibrio de fases y transporte, mientras que las interacciones enlazantes se encargarán de mantener estable la geometría de cada molécula.

En GROMACS, estas interacciones se calculan mediante un enfoque par-aditivo,

es decir, la energía potencial total se obtiene como la suma de las energías de interacción entre todos los pares de átomos no enlazados:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} U_{ij}(r_{ij}). \quad (3.2)$$

Cada interacción no enlazada incluye tres componentes principales:

- Un término repulsivo, que evita la superposición electrónica.
- Un término atractivo de dispersión, asociado a las fuerzas de van der Waals.
- Un término coulombiano, que representa interacciones electrostáticas entre átomos con carga parcial.

Los dos primeros términos se combinan en el potencial de Lennard-Jones:

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.3)$$

donde ε_{ij} define la profundidad del pozo de potencial (fuerza de atracción) y σ_{ij} la distancia a la cual la energía es cero. El término electrostático se calcula mediante la ley de Coulomb:

$$U_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (3.4)$$

donde q_i y q_j son las cargas parciales de los átomos, y ε_0 la permitividad eléctrica del vacío. Estas interacciones son especialmente relevantes para moléculas como el R134a y el SF₆, que contienen átomos electronegativos como el flúor, lo que genera dipolos importantes. Aunque el isobutano es apolar, sus interacciones de dispersión contribuyen significativamente al comportamiento colectivo del sistema. Estas interacciones determinan propiedades clave como la densidad, presión y energía interna, la formación de fases y el comportamiento global del sistema bajo distintas condiciones.

Además de las interacciones no enlazantes las simulaciones de dinámica molecular requieren una descripción precisa de las interacciones enlazadas (bonded), que incluyen efectos entre átomos que están conectados mediante enlaces covalentes. Estas interacciones no son exclusivamente binarias, ya que pueden involucrar tres o incluso cuatro átomos simultáneamente. Los tres tipos principales de interacciones enlazantes son:

- Estiramiento de enlaces (2 cuerpos).

- Ángulos de enlace (3 cuerpos).
- Ángulos diedros e impropios (4 cuerpos).

El término de ángulo diedro impropio se emplea específicamente para forzar la coplanaridad de ciertos átomos o evitar transiciones a configuraciones quirales opuestas [66].

3.2.1 Enlaces

El estiramiento de enlaces entre dos átomos covalentemente unidos i y j se representa habitualmente mediante un potencial armónico de la forma:

$$U_b(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_{ij}^{(b)}(r_{ij} - b_{ij})^2, \quad (3.5)$$

donde:

- r_{ij} es la distancia actual entre los átomos i y j ,
- b_{ij} es la longitud de enlace de equilibrio,
- $k_{ij}^{(b)}$ es la constante de fuerza para ese enlace.

La fuerza correspondiente, derivada de este potencial, es:

$$F_i(r_{ij}) = k_{ij}^{(b)}(r_{ij} - b_{ij}). \quad (3.6)$$

Esta forma es simple y ampliamente utilizada en la mayoría de los campos de fuerza, incluyendo OPLS.

En la mezcla ternaria las interacciones enlazadas fueron descritas utilizando el campo de fuerza OPLS-AA [67], el cual emplea el modelo armónico para los enlaces covalentes.

3.2.2 Ángulos (3 cuerpos)

Las relaciones angulares involucran tres átomos conectados secuencialmente ($i-j-k$), y su función es mantener un ángulo de enlace cercano al valor de equilibrio. Generalmente es representado mediante un potencial armónico angular:

$$U_\theta(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (3.7)$$

donde:

- θ_{ijk} es el ángulo formado por los tres átomos,
- θ_0 es el ángulo de equilibrio,
- k_θ es la constante de fuerza angular.

Este término es especialmente importante en moléculas con geometría no lineal, como R134a e isobutano, ya que poseen una estructura interna la cual es fundamental para una correcta descripción molecular.

3.2.3 Ángulos diedros (4 cuerpos)

Los ángulos diedros o torsionales conectan cuatro átomos secuencialmente ($i-j-k-l$) y representan la energía asociada con la rotación alrededor del enlace central ($j-k$). Se describe mediante una función periódica:

$$U_\phi(\phi) = \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \delta)], \quad (3.8)$$

donde:

- ϕ es el ángulo diedro,
- V_n es la barrera torsional,
- n es la periodicidad del potencial,
- δ es el desfase de fase o la fase angular

Este tipo de interacción regula la rotación de grupos funcionales. En el caso del isobutano, este término logra describir las formaciones rotacionales de los grupos metilos. Por otro lado, para el R134a, los átomos de flúor dependen de este término para orientarse.

3.2.4 Ángulos diedros impropios

Los ángulos diedros impropios también involucran cuatro átomos, pero se utilizan para imponer restricciones geométricas adicionales. Su uso más común es:

- Mantener la planitud de estructuras (por ejemplo, anillos aromáticos).

- Evitar inversiones de quiralidad (mantener centros quirales).

Su forma funcional suele ser armónica:

$$U_{\xi}(\xi) = \frac{1}{2}k_{\xi}(\xi - \xi_0)^2, \quad (3.9)$$

donde:

- ξ es el ángulo diedro impropio,
- ξ_0 es el valor de equilibrio,
- k_{ξ} es la constante de fuerza impropia.

Este tipo de interacción no tiene un papel dominante, ya que las moléculas consideradas son principalmente acíclicas. Sin embargo, en simulaciones más complejas que involucren ciclos o centros quirales, estos términos son muy utilizados. En la simulación de la mezcla de R134a, isobutano y SF₆, se utilizaron términos de interacciones enlazantes descritos anteriormente, conforme a las especificaciones del campo de fuerza OPLS-AA. Cada molécula fue parametrizada como componente puro para conservar su geometría interna mediante constantes de fuerza y valores de equilibrio adecuados. Los términos de enlaces y ángulos se utilizaron para mantener la estructura molecular, mientras que los diedros permitieron una descripción precisa de la rotación interna. El SF₆, al ser simétrico y con enlaces S-F equivalentes, se comporta como una estructura rígida sin necesidad de diedros impropios a diferencia del isobutano y del R134a, donde estos términos contribuyen significativamente a la flexibilidad estructural.

Los parámetros necesarios para estos potenciales fueron tomados del campo de fuerza OPLS-AA, disponible en GROMACS, o ajustados con base en la literatura cuando fue necesario.

3.3 Reglas de Combinación

En DM, las reglas de combinación son ecuaciones que proporcionan la energía de interacción entre dos átomos no enlazados los cuales corresponde a la parte del potencial que representa la interacción de van der Waals. [68]. El potencial de Lennard-Jones es un modelo matemáticamente simple para describir la interacción de van der Waals entre

un par de átomos o moléculas [69]; dependen de los parámetros σ y ϵ . Estas reglas son fundamentales cuando se utilizan campos de fuerza como OPLS, GROMOS o AMBER, ya que proporcionan una forma sistemática de definir las interacciones cruzadas entre diferentes tipos atómicos. En el contexto del potencial de Lennard-Jones, la función típica utilizada para modelar las interacciones entre pares atómicos es:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

donde r_{ij} es la distancia entre dos átomos i y j , y σ_{ij} y ϵ_{ij} son los parámetros de combinación para el par disímil, calculados mediante una de las siguientes reglas, presentadas a continuación.

Las reglas de combinación permiten estimar las interacciones de van der Waals entre átomos diferentes, a partir de los parámetros individuales σ (diámetro efectivo) y ϵ (profundidad del pozo de potencial) del potencial de Lennard-Jones. A continuación, se presentan las principales reglas utilizadas, haciendo énfasis en la empleada en este trabajo.

1. Regla de Lorentz-Berthelot (LB):

Esta regla combina los parámetros de la siguiente manera:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (3.11)$$

Es una de las reglas más comunes en simulaciones de líquidos orgánicos, por su capacidad de reproducir correctamente densidades y entalpías de vaporización [70].

2. Regla del Promedio Geométrico (GM):

Esta regla utiliza promedio geométrico para ambos parámetros:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (3.12)$$

Es simétrica y más simple que la LB, pero puede ser menos precisa en mezclas con especies muy distintas. Esta es la regla utilizada en este trabajo, dado que es la implementada en el campo de fuerza OPLS-AA [66].

3. Regla Aritmética (AM):

Aquí, ambos parámetros se promedian aritméticamente:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}}{2} \quad (3.13)$$

Esta regla es poco usada, ya que puede no reflejar con precisión la física de las interacciones intermoleculares [70].

4. Regla de Waldman-Hagler (WH):

Diseñada para mejorar la precisión en sistemas con desviaciones significativas en interacciones cruzadas, esta regla combina los parámetros como sigue:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_{ii}^6 + \sigma_{jj}^6}{2} \right)^{1/6}, \quad \varepsilon_{ij} = \frac{2\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}{\sigma_{ii}^6 + \sigma_{jj}^6} \cdot \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (3.14)$$

Aunque no se encuentra disponible directamente en GROMACS ni es usada por OPLS, puede implementarse manualmente para simulaciones especializadas, como en líquidos iónicos o complejos biomoleculares [70].

5. Regla de coeficientes C_6 y C_{12} (Tipo 4):

En lugar de usar σ y ε , esta regla permite definir directamente los coeficientes del potencial de Lennard-Jones:

$$U_{LJ}(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (3.15)$$

Este enfoque se usa principalmente para parametrizaciones personalizadas o campos de fuerza que no siguen el formato Lennard-Jones clásico [66].

Capítulo 4

Propiedades Termodinámicas

Las propiedades termodinámicas de un sistema son uno de los puntos fundamentales para entender el comportamiento a partir de su estructura y su dinámica. Estas propiedades son magnitudes macroscópicas que describen el estado de un sistema físico. Suelen dividirse en extensivas e intensivas. Al estudiar estas propiedades, es posible entender la estabilidad, la evolución e incluso la reactividad del sistema físico a estudiar, estableciendo ciertas condiciones iniciales. Bajo el enfoque de una mezcla de gases, las propiedades termodinámicas permiten describir el comportamiento colectivo de las moléculas mediante sus interacciones microscópicas. En el contexto de las simulaciones de dinámica molecular, estas propiedades permiten concatenar la evolución temporal del sistema con cantidades físicas medibles experimentalmente, como la ecuación de estado o presión, la temperatura, la compresibilidad, el coeficiente de difusión, entre otras. En el esquema de las simulaciones de dinámica molecular, las propiedades termodinámicas se obtienen a partir de promedios temporales o espaciales de variables microscópicas definidas en el ensamble estadístico correspondiente.

4.1 Fundamentos estadísticos: Ensambls NVT y NPT

En mecánica estadística, un ensamble o conjunto estadístico, es una colección hipotética de copias de un sistema físico, cada copia representando un posible microestado compatible con las condiciones macroscópicas impuestas. Los más utilizados en simulaciones de dinámica molecular son el ensamble canónico (NVT) y el ensamble isóbarico-isotérmico (NPT), debido a su cercanía con condiciones experimentales [\[62\]](#).

Ensamble Canónico (NVT)

Este ensamble describe un sistema que mantiene constante el número de partículas N , el volumen V , y la temperatura T . Es el más utilizado para simular sistemas a temperatura constante mediante el uso de termostatos como el de Nosé-Hoover, Berendsen o el V-rescale [63,71].

El potencial termodinámico correspondiente es la energía libre de Helmholtz, A , dada por:

$$A = -k_B T \ln Z_{NVT} \quad (4.1)$$

donde Z_{NVT} es la función de partición canónica:

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} dp dq \quad (4.2)$$

donde $H(p,q)$ es el hamiltoniano del sistema. Las propiedades termodinámicas que se pueden calcular en este ensamble incluyen:

- Presión:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (4.3)$$

- Energía interna:

$$U = \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial \beta} \quad (4.4)$$

donde β se define como $\beta = \frac{1}{k_B T}$ en donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta del sistema (en grados Kelvin).

- Capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.5)$$

Ensamble Isotérmico-Isobárico (NPT)

En el ensamble NPT, se mantienen constantes el número de partículas N , la presión P y la temperatura T . Se utiliza para simular condiciones experimentales reales donde el volumen del sistema puede fluctuar. El potencial termodinámico relevante es la entalpía libre de Gibbs G [61]:

$$G = -k_B T \ln Z_{NPT} \quad (4.6)$$

La función de partición en este ensamble es:

$$Z_{NPT} = \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} Z_{NVT}(V) \quad (4.7)$$

Las propiedades obtenibles incluyen:

- Volumen promedio $\langle V \rangle$, directamente medido en simulaciones.
- Compresibilidad isotérmica:

$$\kappa_T = \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T \langle V \rangle} \quad (4.8)$$

- Capacidad calorífica a presión constante:

$$C_P = \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_P \quad (4.9)$$

donde H es la entalpía

- Fluctuaciones de la energía:

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V \quad (4.10)$$

Consideraciones en simulaciones

Durante una simulación en NPT o NVT, GROMACS permite integrar estas condiciones mediante acoplamientos térmicos (termostatos) y barostatos, como el de Parrinello-Rahman o Berendsen. Esto permite observar las fluctuaciones naturales de volumen y energía necesarias para calcular propiedades derivadas de las funciones de partición [52].

4.2 Propiedades termodinámicas y de transporte

En simulaciones de DM con GROMACS bajo el conjunto NPT, las propiedades macroscópicas como presión, volumen, densidad y temperatura se obtienen de los promedios temporales del sistema [71].

Presión

La presión se calcula a partir de su definición microscópica como una contribución del virial cinética más una contribución debida a las fuerzas entre partículas:

$$P = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 + \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle. \quad (4.11)$$

Este valor es calculado por GROMACS durante la simulación mediante el uso del barostato [72, 73].

Temperatura

La temperatura se relaciona con la energía cinética media de las partículas:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle. \quad (4.12)$$

Se mantiene constante mediante un termostato [74].

Volumen

El volumen fluctúa durante la simulación para mantener la presión objetivo. Su valor en el tiempo es:

$$V(t) = L_x(t) \cdot L_y(t) \cdot L_z(t). \quad (4.13)$$

donde L_x , L_y y L_z definen la dimensión de la caja.

Densidad

La densidad total se obtiene mediante:

$$\rho = \frac{M_{\text{total}}}{V} \quad (4.14)$$

donde $M_{\text{total}} = \sum N_i M_i$ es la masa total del sistema.

Desplazamiento cuadrático medio (MSD)

El desplazamiento cuadrático medio (*Mean Square Displacement*, MSD) se define como:

$$\text{MSD}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle |\mathbf{r}_i(t + t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \right\rangle_{t_0} \quad (4.15)$$

donde N es el número total de partículas consideradas, $\mathbf{r}_i(t)$ representa la posición del átomo o molécula i en el tiempo t , y el promedio $\langle \cdots \rangle_{t_0}$ se realiza sobre todos los tiempos de origen t_0 y sobre todas las partículas de la misma especie molecular.

Coefficiente de Difusión D

Se obtiene mediante la ecuación de Einstein a partir del desplazamiento cuadrático medio (MSD) [75]:

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (4.16)$$

Función de distribución radial $g(r)$

La función de distribución radial $g(r)$ caracteriza la estructura local del sistema y describe la probabilidad relativa de encontrar una partícula de tipo B a una distancia r de una partícula de tipo A , en comparación con un sistema homogéneo no correlacionado (gas ideal) a la misma densidad.

Se define como:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_B} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \delta(r - |\mathbf{r}_{ij}|) \right\rangle \quad (4.17)$$

donde $\rho_B = \frac{N_B}{V}$ es la densidad promedio de partículas tipo B , $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ es el vector que une los átomos i y j , y $\delta(\cdot)$ es la función delta de Dirac.

La probabilidad de encontrar una partícula B dentro de una capa esférica de radio r y espesor dr alrededor de una partícula A está dada por $dP = \rho_B g_{AB}(r) 4\pi r^2 dr$. Por esta razón, la función $g(r)$ no está restringida al intervalo $[0, 1]$ y puede tomar valores mayores que la unidad, indicando una mayor probabilidad relativa respecto al caso no correlacionado.

En forma discreta, como se implementa numéricamente en programas de dinámica molecular, se tiene:

$$g_{AB}(r_k) = \frac{V}{N_A N_B 4\pi r_k^2 \Delta r} \langle n_{AB}(r_k) \rangle \quad (4.18)$$

donde $n_{AB}(r_k)$ es el número promedio de pares $A-B$ con distancias comprendidas entre r_k y $r_k + \Delta r$.

Energía Interna y Entalpía

$$U = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle, \quad H = U + \langle PV \rangle \quad (4.19)$$

4.3 Descripción del modelo (GROMACS con OPLS)

Para el desarrollo de la DM, tanto de los componentes puros como de la mezcla de gases, se siguieron los pasos típicos de una simulación molecular. En la figura 4.1 se esquematizan los pasos fundamentales de una Dinámica Molecular.

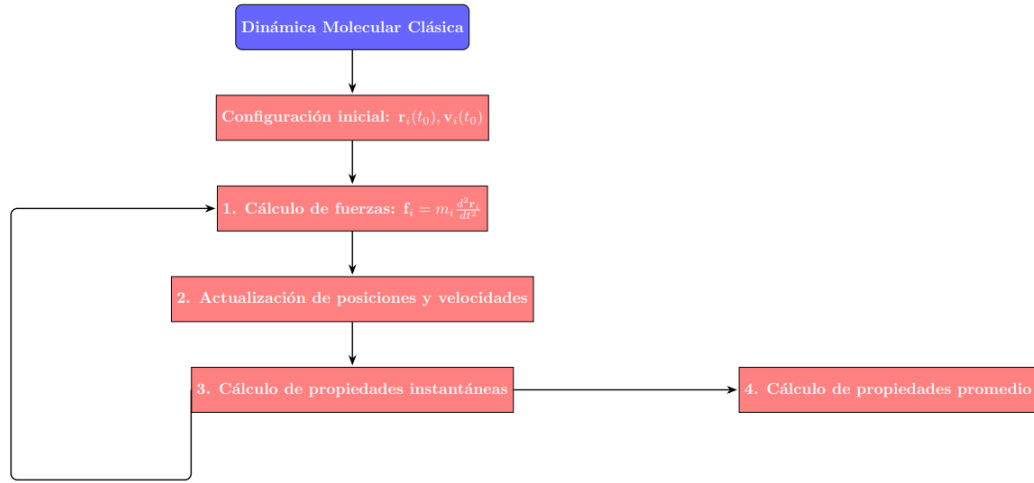


Figura 4.1: Pasos a seguir en una DM.

La configuración inicial es el proceso en donde se definen las posiciones $\mathbf{r}(t_0)$ y velocidades $\mathbf{v}_i(t_0)$ de todas las moléculas que componen al sistema en un tiempo inicial t_0 . Es en este paso donde se definen y construyen los campos de fuerzas (FF). La elección del potencial es de suma importancia ya que condiciona la precisión de las condiciones a replicar y estudiar. Posteriormente se deben calcular las fuerzas que actúan sobre cada molécula de la DM. Esto se realiza del gradiente del potencial de interacción $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$. La fuerza que actúa sobre cada partícula i se obtiene a partir del gradiente negativo:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.20)$$

De acuerdo con la segunda ley de Newton, el movimiento de cada partícula de masa m_i

satisface la relación

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}. \quad (4.21)$$

Es aquí donde el costo computacional aumenta sobre todo si N es muy grande.

Una vez que se determinaron las fuerzas, se integran las ecuaciones de movimiento para actualizar las posiciones y velocidades en un $t + \Delta t$. El integrador mas común suele ser el algoritmo de Verlet [52], en el cual

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (4.22)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} [\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t)] \Delta t, \quad (4.23)$$

donde $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{v}_i$ y $\mathbf{a}_i$ representan, respectivamente, la posición, velocidad y aceleración de la partícula i en el tiempo t , y Δt es el paso temporal de integración. Aquí se aplican las condiciones de contorno periódico y se establecen las variables termodinámicas que están relacionadas con el termostato o termostato y barostato utilizados.

El cálculo de las propiedades instantáneas como la energía, temperatura y presión se puede realizar después de la actualización de las posiciones y velocidades. Para obtener magnitudes comparables con la realidad es necesario calcular los promedios temporales de las propiedades deseadas. El promedio temporal de una propiedad $A(t)$ durante un intervalo total de simulación T se define como:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (4.24)$$

donde $\langle A \rangle$ representa el valor promedio de la magnitud A , y se asume que el sistema es ergódico, es decir, que el promedio temporal es equivalente al promedio de ensamble.

El proceso de la DM es iterativo, una vez completado un ciclo se vuelve a iniciar el proceso para el siguiente paso de iteración. La simulación evoluciona en el tiempo y permite el estudio de fenómenos dinámicos como difusión, relajación estructural etc [63,76].

4.4 Configuración de las simulaciones

Para llevar a cabo la dinámica molecular (DM) es necesario contar con los parámetros tanto de las moléculas individuales de la mezcla como del sistema completo. Estos se especifican en los archivos .pdb, donde se describe la estructura tridimensional de las moléculas;

en los archivos .itp, que contienen la topología y los parámetros del campo de fuerzas de cada especie; y en el archivo .top, que integra la topología total del sistema para realizar la simulación. Posteriormente, se construye la caja de simulación y se ejecuta una minimización de energía con el fin de equilibrar el sistema antes de generar la DM y llevar a cabo su análisis posterior.

4.4.1 Componente puro

Para la estructura tridimensional del R134a, y del iC_4H_{10} se utilizaron los parámetros generados por la herramienta LigParGen [77], cuyos valores se dan en las tablas en el apéndice A que componen los archivos .pdb. Así mismo para la topología del R134a y del iC_4H_{10} se tomaron los parámetros en las tablas del apéndice A que componen a los archivos .itp. Para la estructura tridimensional del SF_6 se tomó la molécula generada por la herramienta Open Babel [78], sin embargo para la topología se tomaron los valores del modelo de 7 sitios de Dellis [79].

4.4.2 Generalidades de los componentes puros

La caja de simulación inicial tiene 31 nm de lado y 1000 moléculas del componente puro. Se realizó la minimización de energía para posteriormente realizar el equilibrio en NVT durante 1 ns y realizar la producción en NPT durante 10 ns, los parámetros más importantes se pueden ver en las tablas 4.1 y 4.2.

Tabla 4.1: Parámetros esenciales de la simulación MD NVT.

Parámetro	Valor	Unidad / Comentario
integrator	md	Integrador leap-frog
nsteps	1000000	Número total de pasos de simulación
dt	0.001	ps, paso de integración (1 fs)
nstxtcout	1000	pasos, frecuencia de guardado de trayectoria comprimida (.xtc)
nstenergy	1000	pasos, frecuencia de guardado de energías (.edr)
temperature	293	K, temperatura objetivo
pressure	1	bar, presión objetivo
thermostat	V-rescale	Termostato para control de temperatura
barostat	C-rescale	Barostato para control de presión

Tabla 4.2: Parámetros esenciales de la simulación MD NPT.

Parámetro	Valor	Unidad / Comentario
integrator	md	Integrador leap-frog
nsteps	10000000	Número total de pasos de simulación
dt	0.001	ps, paso de integración (1 fs)
nstxtcout	100	pasos, frecuencia de guardado de trayectoria comprimida (.xtc)
nstenergy	100	pasos, frecuencia de guardado de energías (.edr)
temperature	293	K, temperatura objetivo
pressure	1	bar, presión objetivo
thermostat	V-rescale	Termostato para control de temperatura
barostat	C-rescale	Barostato para control de presión

También se realizaron DMs para poder graficar isothermas de Presión vs Densidad a 293 K y P= 0.5, 0.8, 1.0, 1.113, 1.2, 1.5, 1.8, 2. 5 y 10 bares cada uno.

4.4.3 Mezcla ternaria

Para las mezclas ternarias, tenemos dos casos: a) Mezcla estándar identificada como A y b) Mezcla prueba etiquetada como B. Ambas mezclas están alimentadas con los parámetros de los componentes puros, solo difieren en el tamaño de la caja de simulación y los porcentajes que las componen.

Mezcla estándar

La mezcla estándar está compuesta por un total de 1094 moléculas, distribuidas de la siguiente manera:

- 952 moléculas de R134a,
- 45 moléculas de iC_4H_{10} (isobutano),
- 3 moléculas de SF_6 (hexafluoruro de azufre).

Las moléculas se colocaron en una caja con lados de 37 nm y porcentajes de moléculas de 95.2 % de R134a, 4.5 % de isobutano y 0.3 % de hexafluoruro de azufre

Mezcla prueba

Esta mezcla está compuesta por un total de 1094 moléculas, distribuidas de la siguiente manera:

- 1000 moléculas de R134a,
- 47 moléculas de iC_4H_{10} (isobutano),
- 47 moléculas de SF_6 (hexafluoruro de azufre).

Las moléculas se colocaron en una caja con lados de 37 nm y porcentajes de 91.4 % de R134a, 4.3 % de isobutano y 4.3 % de hexafluoruro de azufre.

Las siguientes tablas muestran los parámetros más importantes de cada componente de la mezcla.

Tabla 4.3: Parámetros de Lennard-Jones, carga parcial y parámetros estructurales utilizados para el R134a en la mezcla ternaria simulada tomados de LigParGen [77].

Átomo	Etiqueta	Carga (e)	Masa (u)	b_0 (nm)	θ_0 (°)
C00 (central)	opls_800	-0.0717	12.011	C-C: 0.1529	C-C-F: 109.5
C01	opls_801	+0.4136	12.011	C-F: 0.1360	C-C-F: 109.5
F02-F05	opls_902-905	-0.1569 / -0.1394	18.998	C-F: 0.1360	F-C-F: 109.1
H06-H07	opls_806-807	+0.1341	1.008	C-H: 0.1090	H-C-H: 107.8

Tabla 4.4: Parámetros de Lennard-Jones, carga parcial y parámetros estructurales utilizados para el isobutano en la mezcla ternaria simulada tomados de LigParGen [77].

Átomo	Etiqueta	Carga (e)	Masa (u)	b_0 (nm)	θ_0 (°)
C00-C03	opls_800-803	-0.2342 a -0.2340	12.011	C-C: 0.1529	C-C-C: 112.7
H04-H0C	opls_804-812	+0.0807	1.008	C-H: 0.1090	H-C-H: 110.7
H0D	opls_813	+0.0807	1.008	C-H: 0.1090	H-C-H: 107.8

Tabla 4.5: Parámetros de Lennard-Jones, carga parcial y parámetros estructurales utilizados para el SF_6 en la mezcla ternaria simulada tomados del modelo de Dellis [79].

Átomo	Etiqueta	Carga (e)	Masa (u)	b_0 (nm)	θ_0 (°)
S02 (central)	opls_102	+1.050	32.060	S-F: 0.1565	F-S-F: 90.0
F01-F07	opls_101, 103-107	-0.175	18.998	S-F: 0.1565	F-S-F: 90.0

Capítulo 5

Discusión de Resultados

5.1 Componentes Puros

Mediante DM se realizaron las isothermas correspondientes a cada componente puro, las cuales se describen a continuación.

En la figura [5.1](#) se presentan las isothermas de densidad en función de la presión. Cada componente puro se simuló a una temperatura de 293 K y diferentes presiones, se observa como varía la densidad a distintos cambios de la presión P . Se observa que las sustancias presentan un comportamiento casi lineal característico del estado gaseoso, donde la presión aumenta proporcionalmente con la densidad, excepto para el SF_6 . Se aprecia que cuando la densidad aumenta, la presión P también aumenta. La gráfica del R134a presenta un comportamiento intermedio entre el hexafluoruro de azufre y el isobutano, probablemente debido a sus altas interacciones polares relacionadas con los átomos de fluor caracterizados por una cohesión intermolecular fuerte. El isobutano tiene un cambio de densidad más lento, posiblemente relacionado a su carácter no polar y masa molecular baja, es por ello que su densidad no cambia tanto a diferencia de los otros dos componentes puros, este efecto sugeriría una mayor compresibilidad, es decir necesita menos presión para disminuir su volumen. Por otro lado el SF_6 muestra una curva de mayor incremento, esto se debe a múltiples factores entre los que se destacan que es una molécula simétrica y pesada, altamente polarizada en términos de sus enlaces S-F, lo que se refleja al presentar un cambio de densidad mayor, particularmente entre 2 y 5 bares, para posteriormente cambiar más lentamente conforme aumenta la presión.

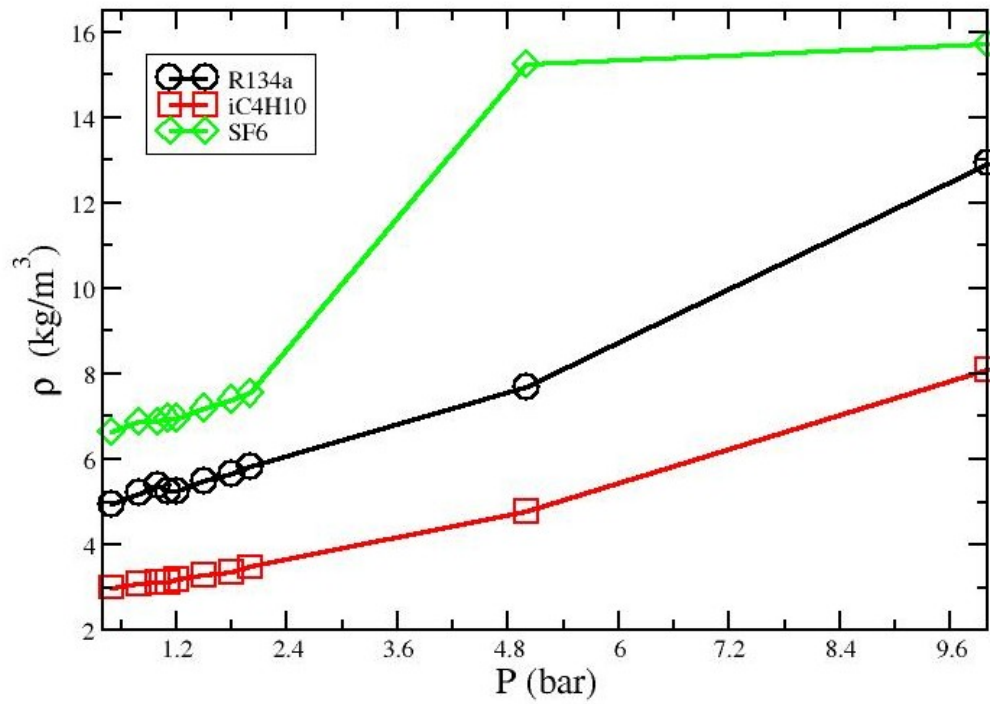


Figura 5.1: Isotermas de componentes puros: Densidad contra presión A 293 K.

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a las funciones de distribución radial de cada componente puro en tres distintas perspectivas esto para apreciar mejor el máximo de la función de distribución radial..

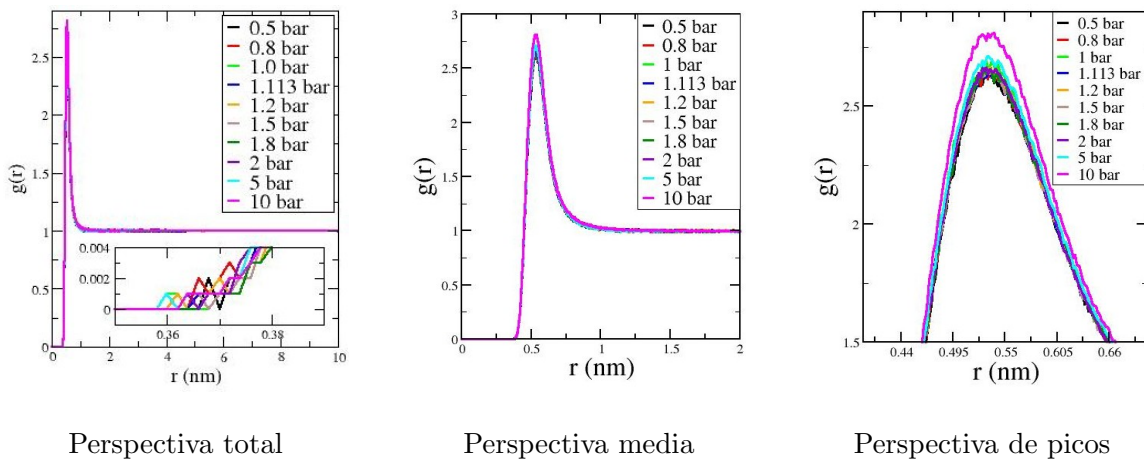


Figura 5.2: Función $g(r)$ para el R134a como componente puro a distintas P y 293 K.

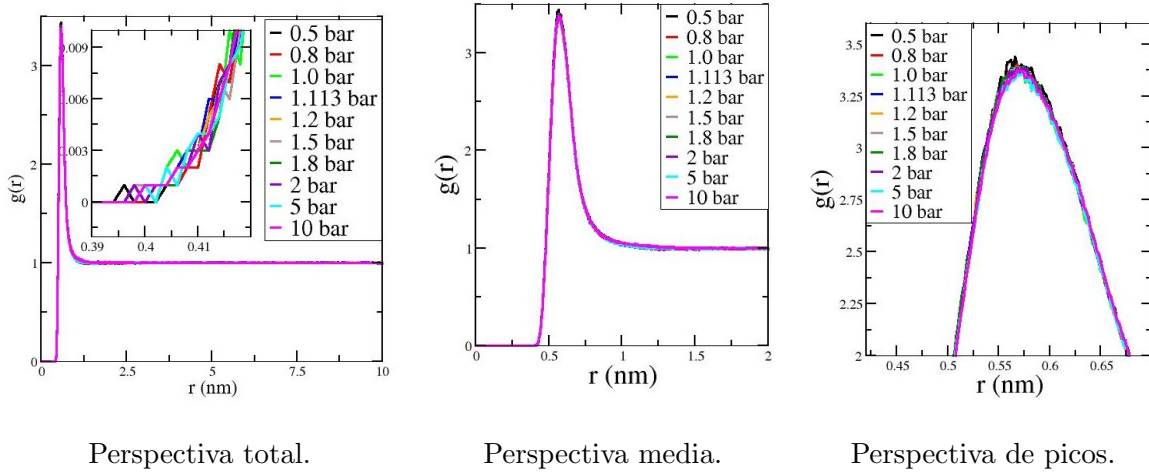


Figura 5.3: Función $g(r)$ para el iC_4H_{10} como componente puro a distintas P y 293 K.

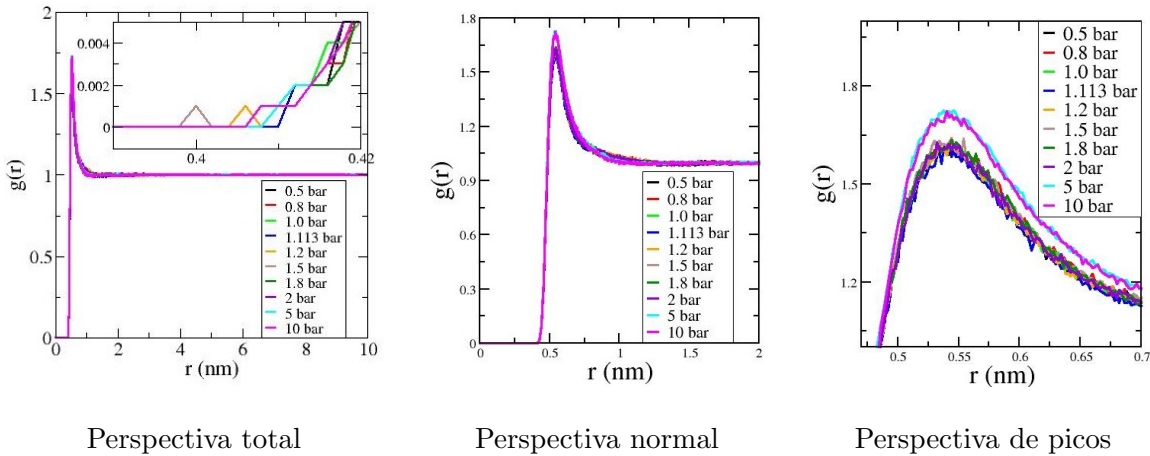


Figura 5.4: Función $g(r)$ para el SF_6 como componente puro a distintas P y 293 K.

Cabe aclarar que, dado que la función $g(r)$ representa una correlación de pares de partículas, estas funciones corresponderían a correlaciones $g_{ii}(r)$, es decir, entre partículas del mismo tipo. Cuando las partículas en análisis sean de tipo diferente, la función se denotaría como $g_{ij}(r)$, misma que se puede calcular para el caso de mezclas de partículas.

En las figuras [5.2](#), [5.3](#) y [5.4](#) se aprecian las funciones de distribución radial $g(r)$ para el R134a, isobutano y SF_6 , respectivamente, a distintas presiones. La vista de la izquierda muestra la función $g(r)$ de manera completa, permitiendo observar su comportamiento total desde r que va de 0 nm hasta 10 nm, en esta misma imagen se agrego una ampliación de la

zona cuando $g(r)$ empieza a ser diferente de 0. La perspectiva central se enfoca en el rango donde se alcanza el máximo, facilitando la comparación y análisis de su comportamiento de un único máximo. Finalmente, la vista de la derecha corresponde a una ampliación que permite apreciar con detalle los máximos en los distintos intervalos de presión considerados, evidenciando cómo varía la estructura local del sistema bajo diferentes condiciones. El máximo de la $g(r)$ muestra la distancia intermolecular más probable de correlación, indicando una mayor probabilidad de localizar a una segunda molécula a esa distancia. De los tres componentes en estado puro, el isobutano presenta el mayor valor máximo de la función de distribución radial $g(r)$, correspondiente al primer pico, lo que indica una mayor correlación estructural a cortas distancias. Este comportamiento puede atribuirse a las fuerzas de dispersión de van der Waals de corto alcance pero bastante uniformes y a las interacciones electrostáticas. A diferencia del SF_6 que es casi esférico, el isobutano tiene una ramificación compacta y unas interacciones de van der Waals intrínsecamente mayores en estado puro. Si bien las moléculas del R134a son polares, las interacciones dipolares suelen tener distintas direcciones lo que implica que el máximo de la $g(r)$ puede variar. Por otro lado, para las presiones más altas, las funciones $g(r)$ presentan un incremento del pico en función de la presión, además las gráficas presentan un corrimiento hacia r menores conforme aumenta la presión, cabe resaltar que el cambio en esta disminución de r es muy pequeño, aun así esto indica que las moléculas están forzadas a estar más cerca debido a la alta presión, es decir entre más pequeña sea r , más comprimidas están las moléculas, esto se observa para los tres componentes, si el máximo de la $g(r)$ se recorre a la izquierda es decir a r mas pequeñas esto significaría que la distancia mas probable para que otra molécula se encuentre menor y si es mayor el sistema estaría más diluido. La anchura de la $g(r)$ nos da un panorama del empaquetamiento y la rigidez de la molécula.

El ancho efectivo del primer pico de la función de distribución radial $g(r)$ se obtuvo tomando el máximo de la función. Para ello, se calcula el valor relativo al fondo (meseta), definido como el nivel de referencia (1) entre el valor máximo del pico y la línea base de $g(r)$, mediante $g_{\text{ref}} = 1 + \frac{g_{\text{max}} - 1}{2}$, después se identifican los dos puntos más cercanos a g_{ref} a la izquierda y derecha del pico, y se realiza una interpolación lineal entre cada par de puntos para obtener sus posiciones precisas. Finalmente, el ancho efectivo se calcula como $\text{Ancho efectivo} = r_2 - r_1$. Este procedimiento permite caracterizar la anchura del pico incluso cuando no cruza exactamente la mitad de su valor máximo.

Gas	$g_{\max}$	g_{ref}	Puntos izq. (x, y)	Puntos der. (x, y)
R134a	2.691	1.8455	(0.476, 1.840), (0.478, 1.900)	(0.618, 1.862), (0.620, 1.816)
Isobutano	3.39	2.195	(0.512, 2.175), (0.514, 2.264)	(0.662, 2.236), (0.664, 2.189)
SF ₆	1.629	1.3145	(0.500, 1.305), (0.502, 1.320)	(0.616, 1.334), (0.618, 1.297)

Tabla 5.1: Valores máximos, referencia para interpolación y puntos usados para calcular el ancho efectivo del primer pico de $g(r)$.

Gas	Ancho efectivo (nm)
R134a	0.143
Isobutano	0.151
SF ₆	0.116

Tabla 5.2: Anchos efectivos del primer pico de $g(r)$ para R134a, isobutano y SF₆.

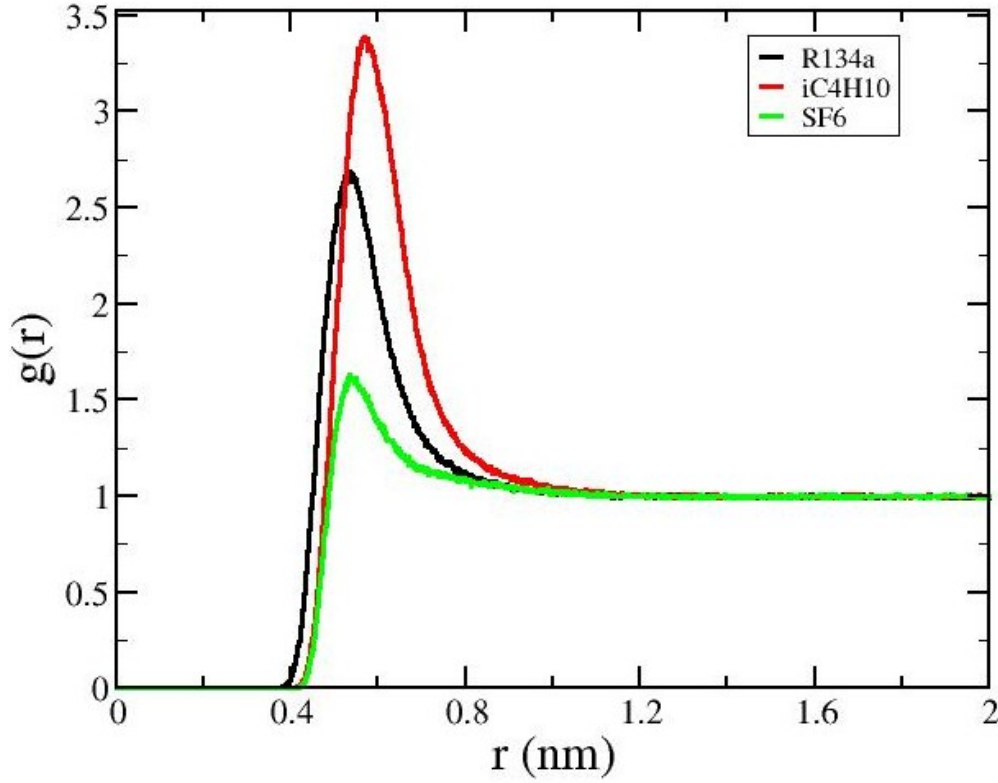


Figura 5.5: Función $g(r)$ para los tres componentes puros a 1 bar y 297 K.

En la [5.1](#) y [5.2](#) se aprecian los datos para obtener el ancho efectivo de cada componente puro a 1 bar y 293 K respectivamente, en la figura [5.5](#) se observa la gráfica de la función de distribución radial para estos componentes, como era de esperarse el SF_6 tiene un pico mas estrecho debido a su simetría y a las características del campo de fuerzas que se empleó, después sigue el R134a ya que su polaridad impone un grado de dirección como se mencionó antes y una alineación en su movimiento, por último, con la anchura más grande está el isobutano, lo que sugiere fuerzas de van der Waals más débiles complementado con su carácter no polar.

En la literatura no se encuentran datos viables para una comparación directa de estas funciones de distribución radial debido a las condiciones estudiadas, por ejemplo para comparar la función de distribución radial del componente R134a, en la literatura se encuentra $g(r)$ para su estado de líquido saturado como el presentado en [\[80\]](#), en el caso del SF_6 los funciones que se encuentran son en estado de líquido y líquido saturado como el mostrado en [\[81\]](#) y para el isobutano no se encontraron fuentes que reporten al componente en estado puro, sin embargo se podría comparar con [\[82\]](#) en donde se estudia el n-butano que es un poco semejante al iC_4H_{10} .

El desplazamiento cuadrático medio (DCM) está directamente relacionado con el coeficiente de difusión (D), el DCM mide la distancia promedio al cuadrado que una molécula recorre desde un punto inicial, hasta un tiempo por el cuál se le observa desplazarse. En la figura [5.6](#) se observan los DCM de cada componente a diferentes presiones, para los tres se observa que a mayor presión el DCM tiene una pendiente menos pronunciada y para presiones menores el DCM posee una pendiente mayor. Es claro que el SF_6 exhibe las pendientes más grandes a comparación de los otros dos componentes. Esto nos dice que en promedio las moléculas de este tipo se desplazan más rápidamente, intuitivamente se esperaría que el comportamiento del DCM siguiera un orden en relación al peso molecular de la especie, lo que no necesariamente observamos ya que para el hexafluoruro de azufre, a pesar de ser la molécula más pesada, es la que se difunde más y esto se podría deber a que su geometría rígida y esférica le permite desplazarse con menor resistencia, ya que minimiza las interacciones a su alrededor. Por su parte, el R134a presenta una movilidad intermedia debido a las interacciones polares y su forma asimétrica, y finalmente, el isobutano es el que presenta las pendientes menos pronunciadas lo que interpretamos como debido a sus fuertes

interacciones de van der Waals combinadas con las electrostáticas. El comportamiento de D , se explica por razones similares al del DCM. En la tabla 5.4 se observa que al aumentar la P el coeficiente de difusión de cada componente puro va disminuyendo. Al relacionar este comportamiento con la figura 5.1, se puede afirmar que el incremento de la presión en los componentes puros, considerados de manera individual, conduce a un aumento de la densidad del sistema. Como consecuencia, las moléculas se encuentran a distancias menores entre sí, lo que intensifica las interacciones intermoleculares y limita su movilidad, dando lugar a la reducción observada en los coeficientes de difusión. El componente que posee un coeficiente D mayor es el SF_6 , después el R134a y el menor es el isobutano, sobre todo a las presiones más altas estudiadas.

En la tabla 5.3 presentamos los coeficientes de difusión de los componentes puros simulados a 1 atm y datos localizados en la literatura. Hay muchas razones del por qué los valores no coinciden, esto es principalmente debido a que las condiciones de la simulaciones realizadas aquí, son diferentes a las condiciones estudiadas en la literatura. En la literatura no se encontraron valores del coeficiente de difusión de estos componentes puros, sin embargo si se encontraron en otras condiciones, por ejemplo el del R134a es en aire, en cambio el del isobutano es en presencia de otros alcanos y el del SF_6 es en agua, los tres como se puede apreciar a diferentes condiciones de la planteadas en este trabajo. Sin embargo, el orden de magnitud es comparable. Los resultados presentados aquí se consideran predicciones de las simulaciones y se utilizarán como referente preliminar para futuros estudios.

Tabla 5.3: Comparación de coeficientes D para los componentes puros simulados a 1 bar y valores reportados en la literatura, ambos en cm^2/s .

Compuesto	D (simulación)	D (literatura)
R-134a	0.0283	0.12–0.16 [33]
i- C_4H_{10}	0.0304	0.01–0.10 [38]
SF_6	0.0474	0.0302 [35]

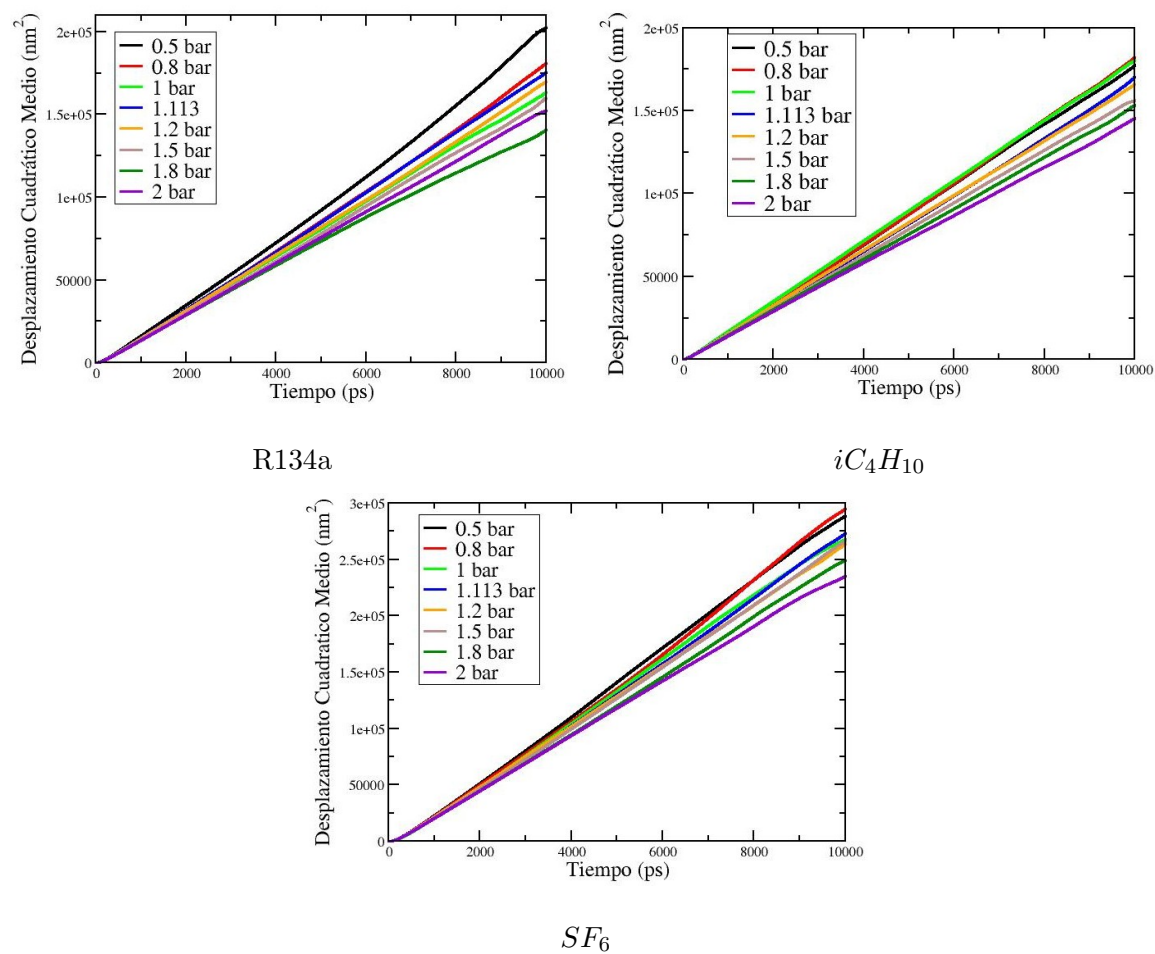


Figura 5.6: Desplazamiento cuadrático medio a distintas presiones y a 293 K para los componentes puros.

Tabla 5.4: Coeficiente de difusión para los componentes puros a distintas presiones (en cm^2/s) y a 293 K.

Presión (bar)	R134a	i-C ₄ H ₁₀	SF ₆
0.5	0.0319	0.0295	0.0497
0.8	0.0297	0.0298	0.0473
1.0	0.0283	0.0304	0.0474
1.113	0.0292	0.0282	0.0464
1.2	0.0279	0.0278	0.0447
1.5	0.0267	0.0265	0.0446
1.8	0.0259	0.0254	0.0425
2.0	0.0226	0.0244	0.0408

El análisis del desplazamiento cuadrático medio (DCM), y del coeficiente de difusión calculado a partir de éste, confirma las tendencias observadas en la función de distribución radial $g(r)$. El orden de movilidad molecular $SF_6 > R134a > \text{isobutano}$ se explica por diferencias en el tamaño y la geometría molecular, así como por la intensidad de las interacciones intermoleculares bajo las condiciones termodinámicas estudiadas.

5.2 Mezclas A y B

Para el estudio de las mezclas ternarias se propusieron dos casos a estudiar: la mezcla utilizada comúnmente en el LHC denominada mezcla estándar y etiquetada como A, y una mezcla de prueba, denominada B, en la tabla 5.5 se presenta la composición de estas dos mezclas.

Tabla 5.5: Composición de las mezclas ternarias para A y B. Los valores indican la cantidad de moléculas y el porcentaje correspondiente de cada componente.

Componente	A	B
R134a	952 / 95.2 %	1000 / 91.41 %
i-C ₄ H ₁₀	45 / 4.5 %	47 / 4.29 %
SF ₆	3 / 0.3 %	47 / 4.29 %

En las isotermas 5.7 se presentan las curvas de densidad en función de la presión, obtenidas para las mezclas ternarias. Se observa que la densidad del sistema aumenta con la presión, lo cual es consistente con la reducción del volumen promedio de equilibrio en el

ensamble NPT. Al aumentar la presión, las moléculas se encuentran a distancias menores, incrementándose el efecto de las interacciones intermoleculares atractivas y dando lugar a una mayor densidad. Para la mezcla B se obtiene, en general, una densidad mayor que para la mezcla A a igual presión, como consecuencia del volumen promedio alcanzado bajo las condiciones de simulación. En el intervalo de presión entre 0.5 y 0.75 bar se observa que esto no sucede, lo anterior podría estar asociada a un tiempo de equilibración insuficiente del sistema en ese rango de condiciones. En los puntos de presión restantes, la menor densidad observada para la mezcla A sugiere una menor cohesión intermolecular, atribuible a las diferencias en su composición.

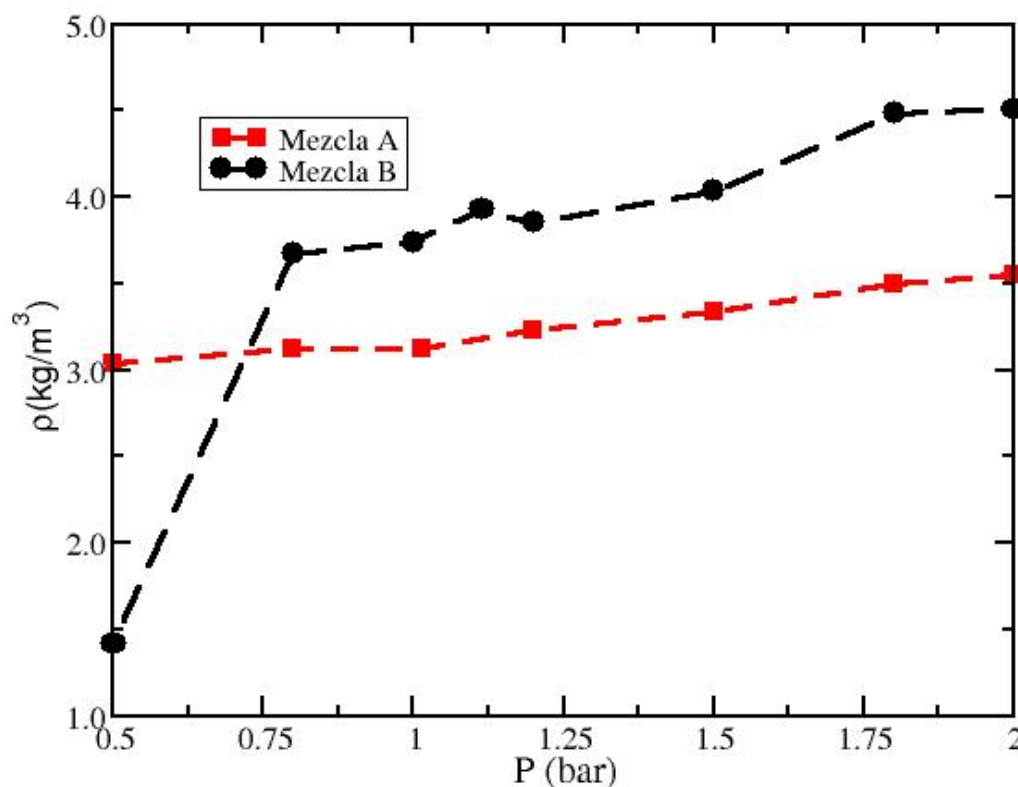


Figura 5.7: Isotermas densidad vs presión de las mezclas A y B, obtenidas a 293 K.

En la figura 5.8 podemos apreciar el coeficiente de difusión D de las especies en función de la presión, calculado a temperatura constante de 293 K. Para la mayoría de las

especies, D disminuye al aumentar la presión debido a que una mayor presión implica una mayor densidad y por lo tanto las moléculas tienden a estar más próximas y tener menor movilidad en el sistema.

Para presiones debajo de 1 bar se observan grandes diferencias entre los datos de una mezcla con respecto a la otra, indicando que la concentración produce efectos importantes aún cuando el estudio se desarrolla en fase gas en ambos casos. Esta variación puede ser causa del poco tiempo de simulación aunado al corto tiempo de relajación del sistema. Por otro lado, para presiones arriba de 1 bar los coeficientes D de todos los componentes parecen converger dentro de un intervalo entre 3 y 7 nm^2/s . Si bien uno esperaría que el SF_6 siempre tuviera el menor coeficiente debido a su masa molecular, no siempre sucede así, lo que atribuimos a su geometría que le permite distribuir de manera más equitativa las interacciones con el resto de los componentes.

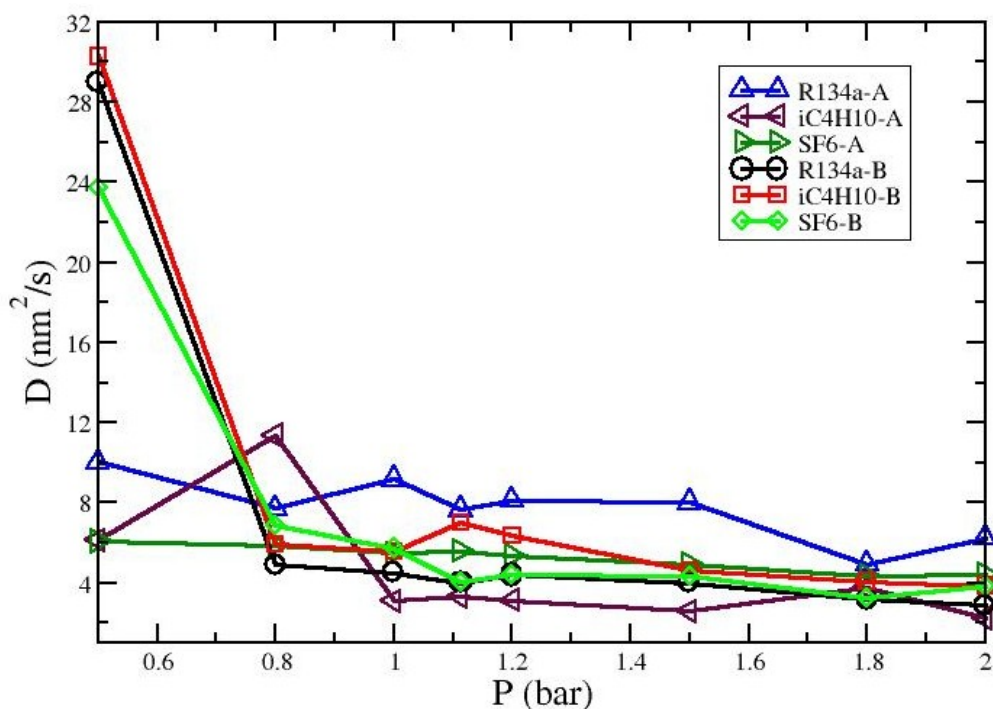


Figura 5.8: Coeficiente de difusión D vs Presión para las mezclas ternarias a 293 K.

Los valores de los coeficientes D obtenidos a través de la ecuación 4.16 se presentan en la tabla [5.6](#).

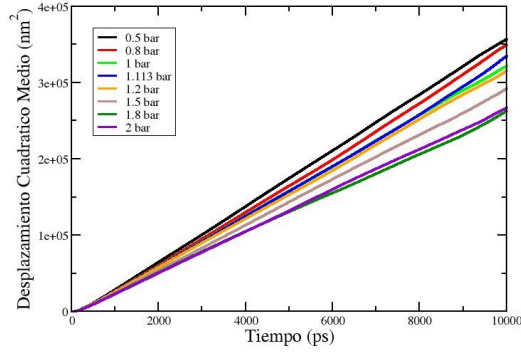
Tabla 5.6: Coeficiente de difusión (D) para los tres componentes en las mezclas ternarias A y B, calculados a 293 K y diferentes presiones, en nm^2/s .

Presión (bar)	D_A ($\text{nm}^2/\text{s} \times 10^{12}$)			D_B ($\text{nm}^2/\text{s} \times 10^{12}$)		
	R134a	i-C ₄ H ₁₀	SF ₆	R134a	i-C ₄ H ₁₀	SF ₆
0.5	6.11	8.60	4.89	29.0	30.3	23.7
0.8	5.81	7.53	7.39	4.89	5.94	6.85
1.0	5.48	8.30	3.80	4.52	5.56	5.75
1.113	5.49	7.68	3.50	4.00	7.00	4.03
1.2	5.33	6.93	2.45	4.42	6.39	4.43
1.5	4.97	7.46	2.20	4.00	4.64	4.35
1.8	4.99	6.80	2.14	3.17	4.08	3.25
2.0	4.56	6.37	3.63	2.86	3.87	3.86

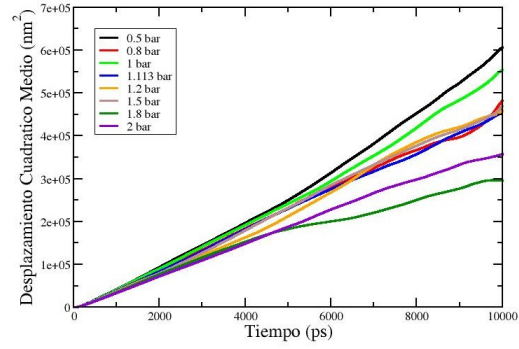
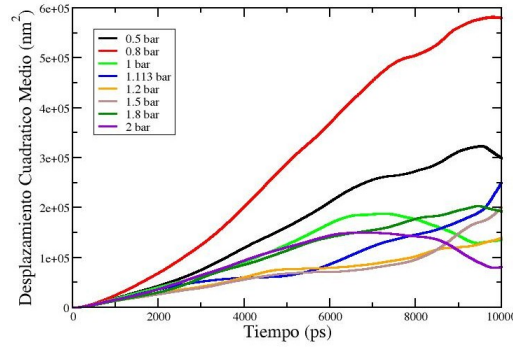
En las figuras [B.1](#) y [B.5](#) en el apéndice [B](#), se presentan los DCM de las especies en las mezclas A y B, respectivamente, a 293 K para las distintas presiones. En ambos casos se aprecia que el *i*C₄H₁₀ es el más móvil debido a su menor masa molecular y sus interacciones débiles, caso contrario a su comportamiento mostrado cuando se simuló como componente puro. Por otro lado, el R134a muestra en su gran mayoría valores intermedios y en algunos casos valores cercanos al DCM del SF₆, recordemos que el R134a posee un momento dipolar apreciable lo que genera interacciones intermoleculares dipolo-dipolo más relevantes que en el caso de las otras dos moléculas. Por su parte, el hexafluoruro de azufre presenta pendientes más bajas en su DCM o comportamientos abruptos, creemos que se debe a su carácter no polar, pero también a que posee la mayor masa molecular de los tres componentes.

Adicionalmente, se presenta el DCM de cada componente en las mezclas A y B para las diferentes presiones estudiadas. En estas condiciones, es más fácil visualizar que, a cambios de presión, las pendientes de las líneas se van haciendo más pequeñas para cada componente molecular. Si bien el caso del SF₆ es importante de observar por la forma de sus curvas, en general se puede decir que sigue ese decrecimiento del DCM conforme aumenta la presión. En particular, dado que el SF₆ está presente en muy baja concentración en la mezcla A, el comportamiento errático del DCM en la figura [5.9](#) se podría deber a la poca estadística debida al bajo número de moléculas, que en este caso tenemos.

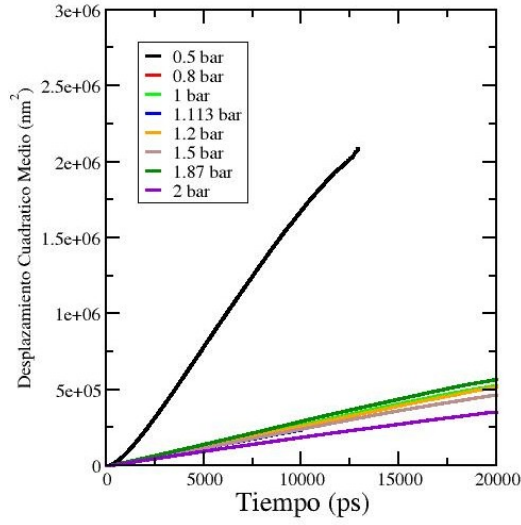
Un comportamiento similar se observa con los DCM calculados en la mezcla B; en las imágenes [5.10](#) [5.11](#) y [5.12](#) se muestra cómo el aumento de la concentración del SF₆



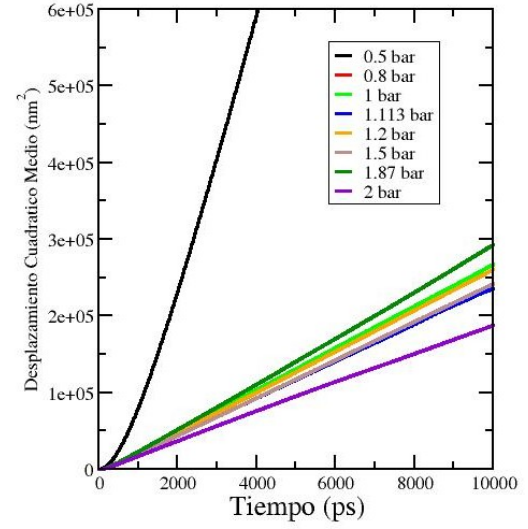
R134a

 iC_4H_{10}  SF_6 Figura 5.9: DCM para un mismo tipo de componente en la mezcla A, con $T=293$ K.

mejora el comportamiento de las curvas. Observamos que a la presión de 0.5 bar el DCM presenta un comportamiento más característico de partícula libre en comparación con las otras presiones. Pero también podría ser que estuviera relacionado con un problema de equilibración, aunque los otros valores se comporten idóneamente, es decir a aumentos de presión el DCM disminuye. Extender las dinámicas por más tiempo a futuro, podría ser de ayuda para dilucidar este aspecto.

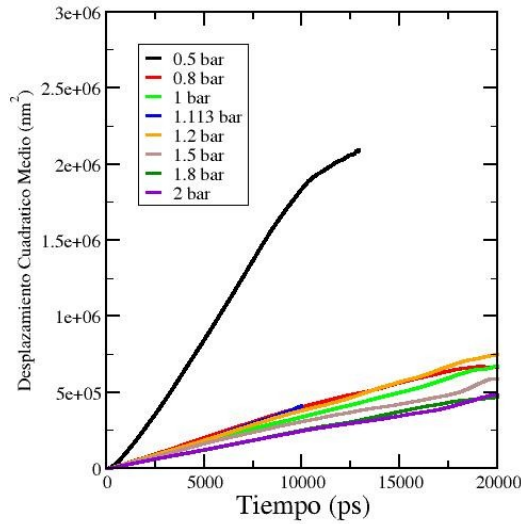
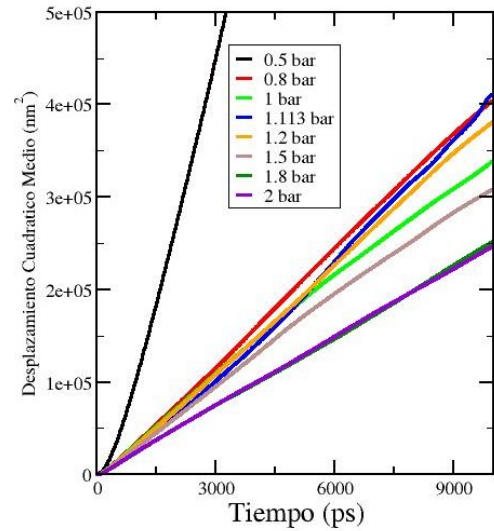


R134a perspectiva total



R134a zoom

Figura 5.10: DCM de la mezcla B para el R134a a 293 K.

 iC_4H_{10} perspectiva total iC_4H_{10} zoomFigura 5.11: DCM de la mezcla B para el iC_4H_{10} a 293 K.

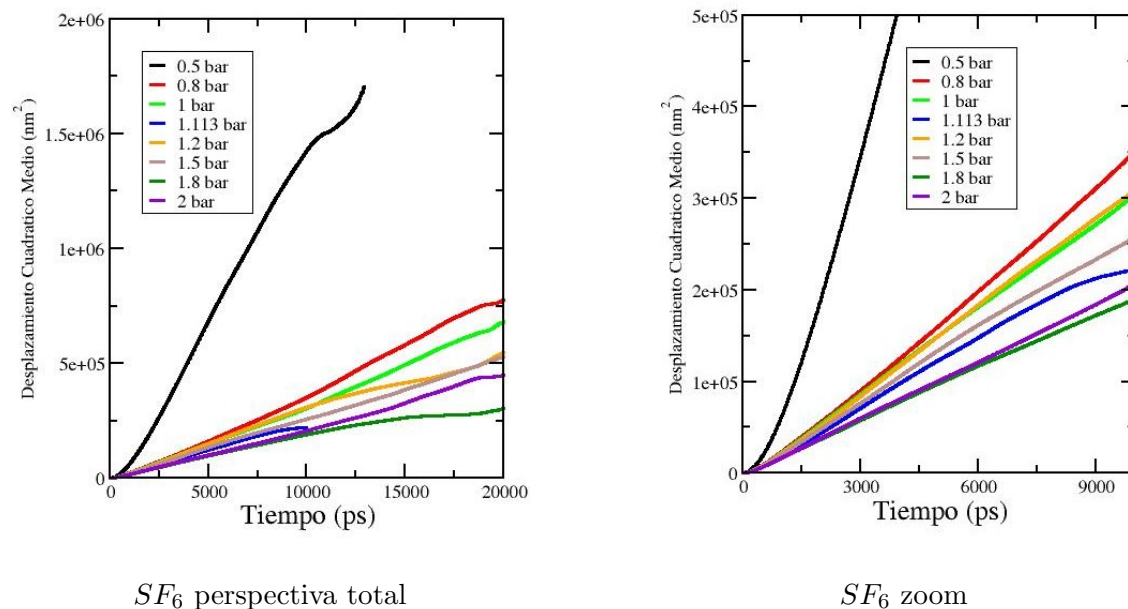


Figura 5.12: DCM de la mezcla B para el SF_6 a 293 K.

La figura [5.13](#) muestra la presión P vs la altura del pico principal de la función de distribución radial $g(r)$ para R134a, isobutano y hexafluoruro de azufre. Los picos de la $g(r)$ representan la mayor probabilidad de encontrar un par de moléculas a la distancia en que el pico se presenta, es decir, indican el ordenamiento local promedio o la densidad local alrededor de una molécula de su mismo tipo, los picos mas altos indican una mayor correlación entre moléculas.

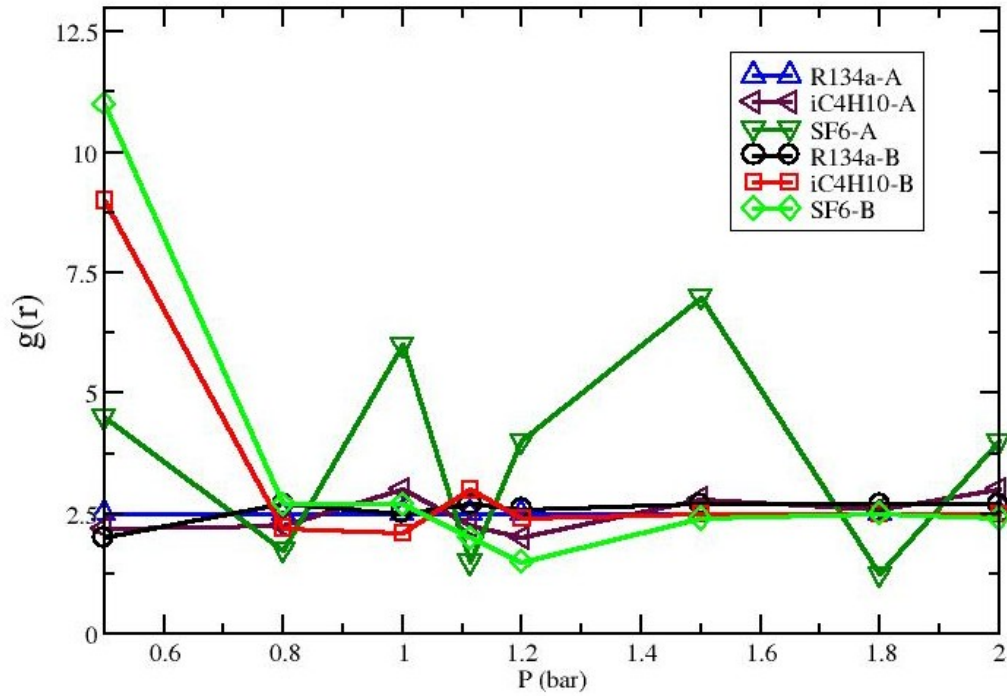


Figura 5.13: Altura del primer pico de la función $g(r)$, calculada entre moléculas del mismo tipo en las mezclas A y B, a 293 K y diferentes presiones.

En la mezcla A, los picos más altos de la función de distribución radial corresponden al SF_6 , lo que podría sugerir un mayor ordenamiento promedio. Sin embargo, dado que solo hay 3 moléculas de SF_6 en un total de 1000 moléculas en la caja de simulación, estos picos reflejan principalmente la escasa estadística de esta especie y no deben interpretarse como un ordenamiento físico significativo.

En cambio, para la mezcla B, que contiene una mayor cantidad de SF_6 , a partir de una presión de 0.8 bar, los picos de la función de distribución radial comienzan a distribuirse de manera más ordenada, con los máximos de $g(r)$ ubicándose aproximadamente entre valores de 2 a 3. Esto indica que a esas distancias existe una mayor probabilidad de encontrar moléculas vecinas, reflejando un ordenamiento local más definido. Por lo tanto, los picos más altos en esta mezcla representan las posiciones preferenciales de las moléculas y muestran cómo la presión influye en la estructura molecular del sistema. Sin embargo, en la simulación, sin el intervalo de presión, es decir los picos altos en la mezcla A no reflejan realmente que el hexafluoruro de azufre posea un orden más inherente, dado que la estadística no es suficiente.

para promediar relativamente la función $g(r)$. El valor de $g(r)$ se vuelve ruidoso e inestable. Para el caso del Isobutano y el R134a los picos de estas se mantienen alrededor del valor 2.5 en la gran mayoría de los puntos estudiados.

Para el caso de las funciones de distribución radial de cada componente, sería deseable y posible hacer un análisis más profundo, comprendiendo su correlación y observando su comportamiento en la mezcla, lo que se plantea a futuro. Cabe mencionar que, dado que la función $g(r)$ representa una correlación de pares de partículas, cuando las moléculas en análisis sean de tipo diferente, la función se denotaría como $g_{ij}(r)$ con $i \neq j$, misma que se puede calcular ahora que tenemos mezclas de moléculas.

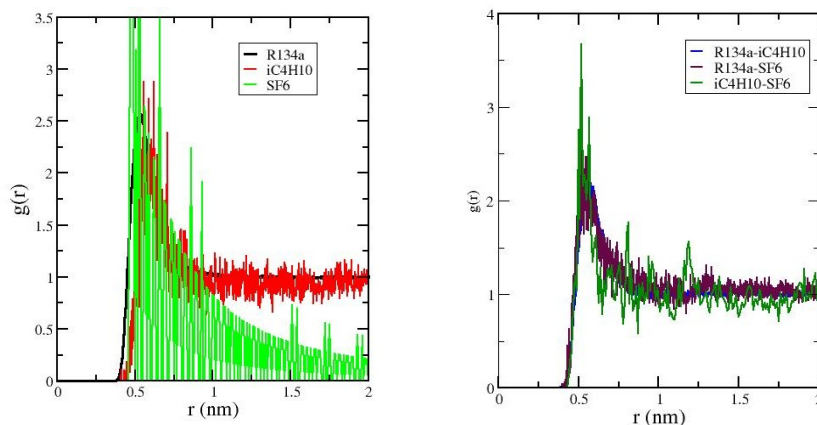


Figura 5.14: Funciones $g(r)$ a 2 bar y 293 K para la mezcla A, izquierda g_{ii} , derecha g_{ij} .

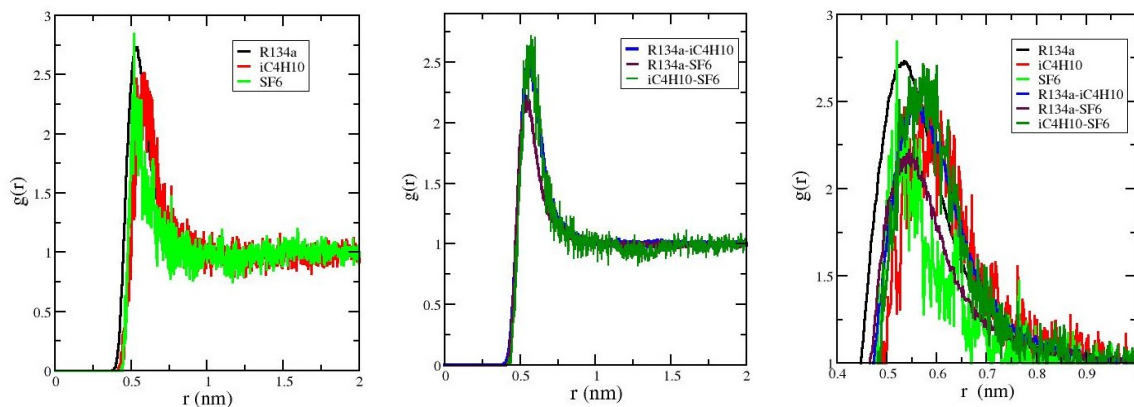


Figura 5.15: Funciones $g(r)$ a 2 bar y 293 K para la mezcla B, izquierda g_{ii} , centro g_{ij} , derecha zoom de los máximos de ambas

Para la mezcla A en la figura 5.14 se presentan dos funciones $g(r)$ para la presión de 2 bar, la primera presenta la $g_{ii}(r)$ de un componente consigo mismo, la segunda de un componente con otro de distinto tipo, $g_{ij}(r)$, a la presión de análisis. Para la mezcla B en la figura 5.15 se presentan tres funciones $g(r)$ para la presión de 2 bar la primera presenta la $g_{ii}(r)$ de un componente consigo mismo, la segunda de un componente con otro de distinto tipo, $g_{ij}(r)$, y la tercera un zoom donde se aprecia mejor los máximos de los dos casos anteriores. Los comportamientos a las distintas presiones se presentan en el Apéndice B. Las tres moléculas consideradas en las mezclas difieren tanto en tamaño como en forma, lo que se traduce en distintos tipos e intensidades de interacción intermolecular. El R134a, al ser un refrigerante polar, presenta interacciones dipolo-dipolo además de fuerzas de dispersión de London [31], lo que favorece una mayor organización local entre sus moléculas. En contraste, el isobutano es un hidrocarburo no polar [37, 39] cuyas interacciones están dominadas por fuerzas dispersivas débiles, mientras que el SF_6 , a pesar de ser no polar, posee una elevada electronegatividad y una fuerte unión intramolecular [34, 36], factores que influyen en la manera en que responde a variaciones de presión. En este contexto, para el caso de la mezcla B, el mayor pico observado en la función $g(r)$ para el R134a refleja una alta correlación estructural a corto alcance, consistente con la presencia de interacciones intermoleculares más intensas. Por su parte, la $g(r)$ correspondiente al iC_4H_{10} y al SF_6 muestra comportamientos similares cuando se consideran correlaciones entre moléculas del mismo tipo, lo que sugiere que, bajo las condiciones estudiadas, sus interacciones efectivas conducen a una organización local comparable. Este resultado pone de manifiesto cómo la naturaleza de las interacciones moleculares y las condiciones de presión influyen directamente en la estructura local del sistema. Para pares de moléculas de la forma ij con $i \neq j$, los resultados de función $g(r)$ indican que es más probable hallar al par $iC_4H_{10}-SF_6$, que a otro involucrando al R134a quizás debido a aspectos geométricos. Dado que la primera posee una geometría aproximadamente esférica y la segunda una octaédrica, estas características podrían permitir una correlación local mayor y más eficiente en comparación con la que experimentan con el R134a.

Para las $g(r)$ de la mezcla A sucede algo similar, sin embargo el cálculo de esta propiedad presenta ruido estadístico para el SF_6 por el motivo ya antes mencionado, sin embargo, en el caso de la distribución radial de pares $iC_4H_{10}-SF_6$, se mantiene la tendencia observada en la mezcla B, siendo esta la que posee los máximos de mayor intensidad. Y para el caso del par R134a-R134a, la altura esta mantiene un valor similar en ambas mezclas,

oscilando alrededor del valor 2.5 al igual que para el isobutano. Las $g(r)$ de la mezcla A muestran picos definidos para el R134a y un poco menos para el iC_4H_{10} pero la poca estadística afecta el análisis del SF_6 y en contraste la $g(r)$ de la mezcla B presenta picos mas definidos. En el caso de las mezclas A y B, los resultados obtenidos permiten observar cómo la composición de la mezcla influye en la dinámica molecular y, por ende, en el comportamiento de los detectores de partículas. En la mezcla A, donde la fracción de SF_6 es menor, la función $g(r)$ muestra picos definidos para R134a e $i-C_4H_{10}$, mientras que SF_6 presenta ruido estadístico esto debido a la poca cantidad de moléculas de este gas. Sin embargo las moléculas del SF_6 se encuentran más dispersas y con menor correlación local en contraste con la mezcla B, lo que puede traducirse en una menor capacidad de estabilización aunque es importante recordar que esta composición alcanza una eficiencia mayor a 90 [22], aunque la movilidad de los componentes más ligeros permite mantener una rápida respuesta. Por otro lado, la mezcla B, con mayor concentración de SF_6 , presenta picos más definidos en la función $g(r)$ para todos los componentes, evidenciando una correlación local más marcada. Esta mayor organización molecular sugiere que la presencia de SF_6 en mayor proporción podría contribuir a una estabilización de las avalanchas de carga y a reducir la variabilidad en la señal del detector sin embargo el precio a pagar es el aumento del GWP. Al mismo tiempo, la movilidad relativa de iC_4H_{10} y R134a asegura que la mezcla mantenga una buena velocidad de respuesta, optimizando así la eficiencia global de las RPCs. En conjunto, es posible que estos resultados muestran que la composición de la mezcla gaseosa puede ser ajustada estratégicamente para equilibrar la estabilidad de las avalanchas y la rapidez de detección

Los resultados obtenidos, como la relación entre densidad y presión y la dependencia del coeficiente de difusión con la presión, proporcionan información valiosa para comprender el comportamiento de las mezclas utilizadas en las RPCs. El incremento de la densidad con la presión indica que las moléculas se encuentran más cercanas entre si, lo que provoca un aumento de la frecuencia de colisiones, una mayor correlación local entre las partículas, como se evidencia en los máximos de la función $g(r)$. Estos comportamientos sugieren que, al ajustar la presión de operación del gas dentro de los detectores, se puede controlar la movilidad de los componentes, lo que afectaría directamente la ionización y la propagación de las señales eléctricas. De manera complementaria, la disminución del coeficiente de difusión (D) con la presión refleja la reducción en la movilidad molecular, especialmente de SF_6 , que actúa como componente regulador de las descargas que podrían

suceder dentro de los detectores y de la mezcla. Una menor movilidad de SF_6 puede favorecer una mayor estabilidad de las avalanchas de carga en las RPCs, mientras que la movilidad relativamente más alta de $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ y R134a contribuye a mantener la rapidez de respuesta del detector. En conjunto, estos resultados permiten correlacionar las propiedades termodinámicas, de transporte y estructurales de la mezcla de gases que utilizan las RPCs con las características macroscópicas como la eficiencia de detección, la uniformidad de la señal y la estabilidad frente a variaciones de presión. De esta manera, la DM se convierte en una herramienta útil para llegar a optimizar la composición de las mezclas gaseosas.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1 Hallazgos principales

Se logró simular a los componentes puros R134a, iC_4H_{10} y el SF_6 obteniendo funciones de distribución radial, coeficientes de difusión e isothermas de densidad contra presión, lo que nos permitió entender mejor el comportamiento y las características de los componentes individuales y relacionar la geometría que poseen y sus interacciones moleculares con las propiedades de componentes puros.

En el caso de los componentes puros, los resultados indican que, en términos de movilidad, el SF_6 presenta la mayor movilidad, seguido por el R134a y al último el isobutano. En términos de la función $g(r)$, esta exhibe curvas características del estado gaseoso con variaciones en sus máximos probablemente debido a los enlaces y las geometrías respectivas de cada molécula.

Para las mezclas ternarias se siguió el mismo protocolo de simulación molecular y se calcularon las propiedades mencionadas previamente. Se analizó la mezcla ternaria estándar y una mezcla de prueba. Al respecto del DCM y del coeficiente de difusión, el isobutano resultó ser el más móvil en el entorno de la mezcla debido a su menor masa molecular y a sus interacciones débiles con el resto, mientras que el R134a presenta valores intermedios sugiriendo que su carácter polar influye, y finalmente, el SF_6 presenta menos movilidad en algunos casos y un comportamiento con ruido en otros, pero en general es menos móvil en ciertas circunstancias aunque creemos que su carácter no polar y sus fuertes enlaces S-F hacen que pueda no interactuar tanto, lo que permita que cambie su forma de trasladarse.

En ambas mezclas la presión afecta de manera similar al movimiento de sus com-

ponentes, encontrando que las pendientes del DCM disminuyen con el aumento de presión produciendo que el valor del coeficiente D también disminuya. Mientras que en la mezcla prueba los componentes presentaron comportamientos más regulares y consistentes con respecto a la mezcla estándar, lo que atribuimos mayormente a la baja concentración de SF_6 en la mezcla estándar.

Para el análisis de la distribución radial, en la mayoría de los casos el R134a presenta picos bien definidos y de intensidad mayor debido a su alta concentración. Se observa que las interacciones entre iC_4H_{10} y SF_6 son más favorables que con R134a, efecto que atribuimos a la geometría más esférica del iC_4H_{10} y octaédrica del SF_6 .

Concluimos que el iC_4H_{10} presenta el mayor DCM y un alto coeficiente de difusión D. Por su parte, el R134a tiene un DCM al igual que un coeficiente D intermedios. Y finalmente, el SF_6 exhibió los menores valores de DCM y coeficiente D en las condiciones estudiadas. Adicionalmente, observamos que la presión es determinante para controlar la difusión y la organización local

6.2 Limitaciones del estudio

Los modelos de la función de energía que genera las fuerzas pueden no capturar adecuadamente las interacciones moleculares en diferentes estados termodinámicos. Una verificación de mayor alcance requeriría del uso o diseño de otros parámetros de interacción y del estudio de la mezcla en diferentes condiciones termodinámicas a las estudiadas en esta tesis.

La polaridad y las vibraciones internas de las moléculas influyen en el DCM y el coeficiente de difusión D. El efecto de la flexibilidad de las moléculas es otro aspecto que se podría explorar.

Las simulaciones de Dinámica Molecular DM en algunos casos no lograron alcanzar totalmente el equilibrio afectando las propiedades de transporte y termodinámicas. Así que es deseable extender el tiempo de simulación.

La ausencia de datos experimentales disponibles de la mezcla ternaria y los componentes puros a las condiciones estudiadas es un factor que también puede mejorar con el tiempo, dada la importancia de las RPCs.

6.3 Futuras investigaciones

El presente estudio se centró en la mezcla estándar y una mezcla prueba con un porcentaje diferente de los componentes.

Las investigaciones futuras podrían abordar la DM de mezclas que sustituyan el SF_6 y el R134a por compuestos como el dióxido de carbono (CO_2), Argon (Ar), y el Tetrafluoropropeno $C_3H_2F_4$.

Se deberá profundizar en el estudio y desarrollo de campos de fuerzas como es el caso del SF_6 y los componentes mencionados arriba.

Estudiar componentes que tengan una relación como la observada del iC_4H_{10} - SF_6 o al menos que tengan propiedades y características intermoleculares semejantes y posean un potencial de calentamiento global menor a la de los componentes de la mezcla estándar.

Bibliografía

- [1] CERN. (2008). *El CERN y la frontera del conocimiento: El LHC, el Gran Colisionador de Hadrones* (CERN-Brochure-2008-003-S). Recuperado de <https://shorturl.at/UUA7m>
- [2] CERN. (2019). *Poster 2019-858*. Licencia CC BY 4.0. Recuperado de <https://cds.cern.ch/record/2693837>
- [3] The CMS Collaboration. (2021) *The CMS experiment at the CERN LHC* Journal of Instrumentation, vol. 3, no. 08, S08004. Recuperado el 15 de septiembre de 2021 de: <https://shorturl.at/h2Ang>.
- [4] G. Aad *et al.*, A particle consistent with the Higgs Boson observed with the ATLAS detector at the Large Hadron Collider, *Science*, vol. 338, no. 6114, pp. 1576–1582, 2012. Doi: [10.1126/science.1232005](https://doi.org/10.1126/science.1232005).
- [5] CMS Collaboration, *The Phase-2 Upgrade of the CMS Beam Radiation, Instrumentation, and Luminosity Detectors: Technical Design Report*, CERN-LHCC-2021-008, CMS-TDR-023, 1st ed., 1 July 2021. doi: [10.48550/CERN-LHCC-2021-008](https://doi.org/10.48550/CERN-LHCC-2021-008).
- [6] CMS Open Data Workshop. (2024). *The CMS Detector: Introduction and overview*. Recuperado de <https://cms-opendata-workshop.github.io/workshop2024-lesson-cms-detector/instructor/01-introduction.html>
- [7] Lee, K. S., Cho, S. W., Choi, S. Y., Hong, B., Go, Y., Kang, M. H., Lim, J. H., Park, S. K., Cimmino, A. y Crucy, S. (2016). *Radiation tests of real-sized prototype RPCs for the Phase-2 Upgrade of the CMS Muon System*. Journal of Instrumentation, 11, C08008. doi:10.1088/1748-0221/11/08/C08008

- [8] CMS Muon Group, M. Tytgat, A. Muhammad *et al.*, *Measurement of the background in the CMS muon detector in pp collisions at $\sqrt{s} = 13$ TeV*, Eur. Phys. J. C **84**, 955 (2024). doi: [10.1140/epjc/s10052-024-13077-x](https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-024-13077-x).
- [9] M. Abbrescia, R. Cardarelli, G. Iaselli, S. Natali, S. Nuzzo, A. Ranieri, F. Romano, and R. Santonico, “Resistive plate chambers performances at cosmic rays fluxes,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 359, no. 3, pp. 603–609, 1995. doi:10.1016/0168-9002(94)01698-4
- [10] Abbrescia, M. (2023). *Characterization of RPC detectors with eco-friendly gas mixture*. Workshop on search for eco-friendly gas mixture for the muon detectors at LHC and beyond.
- [11] M. Couceiro, P. Crespo, A. Blanco, N. Ferreira, L. Mendes, R. Marques, and P. Fonte, *Time-of-Flight Positron Emission Tomography with Resistive Plate Chamber Detectors: An Unlikely but Promising Approach*, Acta Phys. Polon. A **127**, 1453–1461 (2015). doi: [10.12693/APhysPolA.127.1453](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1453).
- [12] D. Ramos, et al., *New RPC gas mixtures for sustainable operation in the CMS experiment*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **1082**, 170969 (2026). doi: [10.1016/j.nima.2025.170969](https://doi.org/10.1016/j.nima.2025.170969).
- [13] L. Benussi, S. Bianco, M. Ferrini, L. Passamonti, D. Pierluigi, D. Piccolo, *et al.*, “A study of HFO-1234ze (1,3,3,3-Tetrafluoropropene) as an eco-friendly replacement in RPC detectors,”
- [14] Ping Feng, Yangwen Zhu, Keling Zhao, Ying Gao, Haiying Liao, Quanqi Dai, Yongqiang Tang, Kezhen Gou, and Xueshuai Zhu, *Molecular dynamics simulation on the displacement behaviour of crude oil by CO₂/CH₄ mixtures on a silica surface*, RSC Advances, vol. 14, pp. 6508–6520, 2024. doi: [10.1039/D3RA08610K](https://doi.org/10.1039/D3RA08610K), textit arXiv preprint, arXiv:1505.01648, 2015.
- [15] CMS Collaboration, “Performance study of the CMS barrel resistive plate chambers with cosmic rays,” *Journal of Instrumentation*, 5,T03017, 2010. doi: [10.1088/1748-0221/5/03/T03017](https://doi.org/10.1088/1748-0221/5/03/T03017)

- [16] M. De Vincenzi, G. Hull, S. M. Mari, and G. Pellizzoni, “Study of the performance of standard RPC chambers as a function of bakelite temperature,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 508, no. 1–2, pp. 94–97, 2003. doi: [10.1016/S0168-9002\(03\)01284-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01284-1).
- [17] S. Biswas, S. Bhattacharya, S. Bose, S. Chattopadhyay, S. Saha, M. K. Sharan, and Y. P. Viyogi, “Performances of linseed oil-free bakelite RPC prototypes with cosmic ray muons,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 602, no. 3, pp. 749–753, 2009. doi: [10.1016/j.nima.2008.12.131](https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.131).
- [18] M. Abbrescia, V. Peskov, and P. Fonte, *Resistive Gaseous Detectors: Designs, Performance, and Perspectives*, Wiley-VCH, 1st ed., 2018. ISBN: 978-3-527-34076-7 (print); 978-3-527-69870-7 (e-book). doi: [10.1002/9783527698691](https://doi.org/10.1002/9783527698691)
- [19] Gomes Pinheiro, J. P. (2023). *Manufacturing process review: CMS improved Resistive Plate Chambers – Performance monitoring and lessons learnt from the installed iRPC chambers in CMS-P5* (Informe interno CMS).
- [20] CMS Collaboration. (2019). *The CMS Muon System performance during the LHC Run-2*. 11th International Workshop on Radiation Imaging Detectors, 11 de septiembre de 2019. Disponible en: https://cds.cern.ch/record/2701333/files/CR2019_33.pdf
- [21] CMS Collaboration. (2017). *The Phase-2 Upgrade of the CMS Muon Detectors: Technical Design Report*. CERN-LHCC-2017-012; CMS-TDR-016. Disponible en: <https://cds.cern.ch/record/2283189/files/CMS-TDR-016.pdf>
- [22] M. Abbrescia, “Preliminary results of Resistive Plate Chambers operated with eco-friendly gas mixtures for application in the CMS experiment,” Ghent University, Belgium, 2016. [Online]. Available: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1605/1605.08172.pdf>
- [23] Eurostat, Glossary: Global-warming potential (GWP), *Statistics Explained*, version archived at oldid=612768, accessed on 20 December 2023. Available at: <https://acortar.link/Ofi1lG>

- [24] M. Shopova, M. Tytgat, K. Mota Amarilo, A. Samalan, K. Skovpen, et al., *CMS RPC performance and operation in LHC Run 3*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **1076**, 170467 (2025). doi: [10.1016/j.nima.2025.170467](https://doi.org/10.1016/j.nima.2025.170467).
- [25] CMS Collaboration. (2008). *The CMS experiment at the CERN LHC*. *Journal of Instrumentation*, 3(S08004). <https://doi.org/10.1088/1748-0221/3/08/S08004>
- [26] Simsek, S. (2024). Mitigation of the ATLAS RPC environmental impact (ATL-MUON-PROC-2024-014). ATLAS Collaboration. <https://cds.cern.ch/record/2910977>
- [27] Bossu, F., Gagliardi, M., & Marchisone, M. (2012). Performance of the RPC-based ALICE muon trigger system at the LHC. *Journal of Instrumentation*, 7, T12002. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/7/12/T12002>
- [28] Alam, M. S., & Jeong, J. H. (2021). *Molecular dynamics simulations of homogeneous condensation and thermophysical properties of HFO1123 and its binary blends with HFC134a at 273.15 K to 298.15 K*. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 35, 2247–2258. <https://doi.org/10.1007/s12206-021-0441-3>
- [29] Dellis, D., & Samios, J. (2010). *Molecular force field investigation for Sulfur Hexafluoride: A computer simulation study*. *Fluid Phase Equilibria*, 9, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.018>
- [30] Alam, M. S., & Jeong, J. H. (2018). *Molecular dynamics simulations on homogeneous condensation of R600a refrigerant*. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 492–502. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.022>
- [31] Meyer, C. W. (1991). *Dipole Moments of Seven Partially Halogenated Ethane Refrigerants*. *J. Phys.*
- [32] GASSERVIE. (2024). *FICHA TECNICA*. Recuperado de <https://gas-servei.com/wp-content/uploads/2024/02/Ficha-Tecnica-R-134a-GS-2024.pdf>
- [33] Naoki Matsunaga, *Gaseous Diffusion Coefficients of HFC134a and HFO1234yf into Air, Nitrogen and Oxygen*, Netsu Bussei, **34**, 10–14, 1 Jan 2020. doi: [10.2963/jjtp.34.10](https://doi.org/10.2963/jjtp.34.10).

- [34] El-Kader, M. S. A., & Bancewicz, T. (2013). *Dipole–octopole polarizability of sulfur hexafluoride from isotropic and anisotropic light scattering experiments*. Chemical Physics Letters, 571, 16–22. DOI: 10.1126/science.217.4564.1033.
- [35] King, D. B., & Saltzman, E. S. (1995). *Measurement of the diffusion coefficient of sulfur hexafluoride in water*. J. Geophys. Res., 7083–7088. DOI: 10.1029/94JC03313.
- [36] AGC Chemicals. (n.d.). *SF6 basic physical properties*. Recuperado de https://www.agc-chemicals.com/file.jsp?id=jp/en/products/pdf/SF6_EN04.pdf
- [37] Stenutz. (s.f.). *Isobutane*. Recuperado de [https://www.stenutz.eu/chem/solv6%20\(2\).php?name=isobutane](https://www.stenutz.eu/chem/solv6%20(2).php?name=isobutane)
- [38] Brilman, D. W. F., Van Swaaij, W. P. M., & Versteeg, G. F. (2001). *Diffusion Coefficient and Solubility of Isobutene and trans-2-Butene in Aqueous Sulfuric Acid Solutions*. Journal of Chemical & Engineering Data, 45(5), 1130–1135. <https://doi.org/10.1021/je000262g>
- [39] NIST. (s.f.). *Isobutene*. Recuperado de <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75285&Mask=4>
- [40] Parlamento Europeo y Consejo, Reglamento (UE) n.º 517/2014 sobre los gases fluorados de efecto invernadero y por el que se deroga el Reglamento (CE) n.º 842/2006, *Diario Oficial de la Unión Europea*, vol. L150, pp. 195–230, 20 de mayo de 2014. En línea. Disponible en: <http://data.europa.eu/eli/reg/2014/517/oj>
- [41] M. Capeans, R. Guida, B. Mandelli, *Strategies for reducing the environmental impact of gaseous detector operation at the CERN LHC experiments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol. 845, pp. 253–256, 11 February 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.04.067>
- [42] Gomes Pinheiro, J. P., Uribe Estrada, C., & Eiriz Sánchez, L. (2024). *Performance of eco-friendly alternative gas mixtures in CMS iRPC detector in the HL-LHC environment*. Presentado en la 42nd International Conference on High Energy Physics (ICHEP 2024), pp. 1–5.

- [43] Instituto Nacional de Educación Tecnológica. (2012). Polímeros (DVD 3). Serie "Materiales y materias primas". Buenos Aires, Argentina: INET. Recuperado de <https://www.inet.edu.ar/formacion/docentes/recursos-didacticos>
- [44] MaChe, *Formación de una estructura tipo red tridimensional de polímero fenol-formaldehído, la baquelita*, Wikimedia Commons, Licencia: CC BY-SA 4.0. Disponible en: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bakelite-structure.png> [Consultado: 28-01-2026].
- [45] Arnaldi, R., Baldit, A., et al. (2009). *Final results of the tests on the resistive plate chambers for the ALICE muon arm. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 602(3), 740–743. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.128>
- [46] C. Gustavino, A. Candela, M. De Deo, M. D’Incecco, N. Redaelli, A. Tonazzo, and G. C. Trinchero, “Performance of glass RPC operated in avalanche mode,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 527, no. 3, pp. 471–477, 2004. ISSN: 0168-9002. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.03.175>
- [47] G. Rigoletti, R. Guida, y B. Mandelli, *Performance studies of RPC detectors operated with $C_2H_2F_4$ and CO_2 gas mixtures*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 1049, p. 168088, 2023. doi:10.1016/j.nima.2023.168088
- [48] J. R. Barahona Quintanilla, *Efficiency studies of RPC detectors with eco-friendly gas mixtures in high radiation rate environments*, CERN, 2022.
- [49] Nobelprize.org. (2013). *The Nobel Prize in Chemistry 2013*. Recuperado de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/
- [50] P. Feng, Y. Zhu, K. Zhao, Y. Gao, H. Liao, et al., *Molecular dynamics simulation on the displacement behaviour of crude oil by CO_2/CH_4 mixtures on a silica surface*, *RSC Adv.* **14**, 6508–6520 (2024). doi: [10.1039/D3RA08610K](https://doi.org/10.1039/D3RA08610K).
- [51] S. Xiao, X. Liu, Y. Li, Q. Zheng, N. Wang, Y. Qiao, Y. Zhang, and C. Yi, *Adsorption and Diffusion Properties of Gas in Nanopores of Kerogen: Insights from Grand*

- Canonical Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations*, Processes, vol. 12, article 1438, 2024. doi: [10.3390/pr12071438](https://doi.org/10.3390/pr12071438).
- [52] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). *Computer Simulation of Liquids* (2nd ed.). Oxford, UK: Oxford University Press.
- [53] A. Illarionov, S. Sakipov, L. Pereyaslavets, I. V. Kurnikov, G. Kamath, et al., *Combining Force Fields and Neural Networks for an Accurate Representation of Chemically Diverse Molecular Interactions*, J. Am. Chem. Soc. **145**, 23620–23629 (2023). doi: [10.1021/jacs.3c07628](https://doi.org/10.1021/jacs.3c07628).
- [54] R. Galvelis, A. Varela-Rial, S. Doerr, R. Fino, P. Eastman, T. E. Markland, J. D. Chodera, and G. De Fabritiis, *NNP/MM: Accelerating Molecular Dynamics Simulations with Machine Learning Potentials and Molecular Mechanics*, Journal of Chemical Information and Modeling, vol. 63, no. 18, pp. 5701–5708, 2023. doi: [10.1021/acs.jcim.3c00773](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.3c00773).
- [55] E. Prašnikar, M. Ljubič, A. Perdih, et al., *Machine learning heralding a new development phase in molecular dynamics simulations*, Artificial Intelligence Review, vol. 57, p. 102, 2024. doi: [10.1007/s10462-024-10731-4](https://doi.org/10.1007/s10462-024-10731-4).
- [56] Abraham, M. J., Murtola, T., & Schulz, R. (2015). *GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers*. *SoftwareX*, **1**, 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
- [57] Kutzner, C., Páll, S., & Fechner, M. (2019). *More bang for your buck: Improved use of GPU nodes for GROMACS 2018*. *Journal of Computational Chemistry*, **40**, 2418–2431.
- [58] Castellanos, A. F., & González Melchor, M. (2023). *Interaction and dragging of 2,4-D molecules in SPC/E water by (6,5) carbon nanotubes at ambient pressure*. *Physica Scripta*, **98**(8). <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ace0e0>
- [59] Meneses Juárez, E., Rivas Silva, J. F., & González Melchor, M. (2018). *Static dielectric constant of water within a bilayer using recent water models: A molecular dynamics study*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **30**(19). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aab9ee>

- [60] Fuentes-Azcatl, R., & González-Melchor, M. (2023). *Novel force field for the ionic liquid [Bmim][Nf₂T] and its transferability in a mixture with water*. *Journal of Molecular Liquids*, **391**. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123343>
- [61] Hansen, J. P., & McDonald, I. R. (1983). *Theory of Simple Liquids* (2nd ed.). Academic Press, London.
- [62] McQuarrie, D. A. (2000). *Statistical Mechanics*. University Science Books.
- [63] Tuckerman, M. E. (2010). *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulations*. Oxford University Press Inc.
- [64] Ghimire, S., & Adhikari, N. P. (2017). *Study of structural and transport properties of argon, krypton, and their binary mixtures at different temperatures*. *Journal of Molecular Modeling*, **23**(94). <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3261-8>
- [65] González, M. A. (2011). *Force fields and molecular dynamics simulations*. *EDP Sciences*, 12, 169-200. DOI: 10.1051/sfn/201112009.
- [66] GROMACS Development Team. (2024). *GROMACS 2024.0 Manual*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10589697>
- [67] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, y J. Tirado-Rives, *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(45), 11225–11236. doi:10.1021/ja9621760
- [68] Mao, Q., Feng, M., Jiang, X. Z., Ren, Y., Luo, K. H., & van Duin, A. C. T. (2023). *Classical and reactive molecular dynamics: Principles and applications in combustion and energy systems*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 97, 169-200. DOI: 10.1016/j.pecs.2023.101084.
- [69] Lenhard, J., Stephan, S., & Hasse, H. (2023). *On the History of the Lennard-Jones Potential*. *Annalen der Physik*. DOI: 10.1002/andp.202400115.
- [70] Oliveira, M. P., & Hünenberger, P. H. (2023). *Influence of the Lennard-Jones Combination Rules on the Simulated Properties of Organic Liquids at Optimal Force-Field Parametrization*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(7), 1549-1618. DOI: 10.1021/acs.jctc.2c01170.

- [71] Frenkel, D., & Smit, B. (2002). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (2nd ed.). San Diego, CA: Academic Press.
- [72] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A., & Haak, J. R. (1984). *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. *The Journal of Chemical Physics*, **81**(8), 3684–3690.
- [73] Parrinello, M., & Rahman, A. (1981). *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method*. *Journal of Applied Physics*, **52**(12), 7182–7190.
- [74] Nosé, S. (1984). *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*. *The Journal of Chemical Physics*, **81**(1), 511–519.
- [75] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1989). *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press.
- [76] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 2nd ed., 2004.
- [77] Harder, J. D., Damm, D. M., Jorgensen, W. L., *LigParGen: An Automatic OPLS-AA Parameter Generator for Organic Ligands*, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016. doi: [10.1021/acs.jctc.6b00171](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00171).
- [78] O’Boyle, N. M., Banck, M., James, C. A., Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G. R., *Open Babel: An open chemical toolbox*, *Journal of Cheminformatics*, 3:33, 2011. doi: [10.1186/1758-2946-3-33](https://doi.org/10.1186/1758-2946-3-33).
- [79] Dellis, D., & Samios, J. (2010). *Molecular force field investigation for Sulfur Hexafluoride: A computer simulation study*. *Fluid Phase Equilibria*, 291, 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.018>
- [80] Hainam Do, Richard J. Wheatley, Jonathan D. Hirst, *Microscopic structure of liquid 1-1-1-2-tetrafluoroethane (R134a) from Monte Carlo simulation*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 10983–10991, 2010. doi: [10.1039/c0cp00620c](https://doi.org/10.1039/c0cp00620c).
- [81] László Temleitner, *A generalized scheme for characterizing orientational correlations in condensed phases of high symmetry molecules: SF6 and C60*, Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics, Budapest, Hungary, 2021.

- [82] G.E. Lindberg, J.L. Baker, J. Hanley, W.M. Grundy, C. King, *Density, Enthalpy of Vaporization and Local Structure of Neat N-Alkane Liquids*, *Liquids*, **1**(1), 47–59, 2021. doi: [10.3390/liquids1010004](https://doi.org/10.3390/liquids1010004).

Apéndice A

Tabla A.1: Estructura del R134a generada por LigParGen [77] (.pdb).

No.	Átomo	Residuo	Res. No.	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
1	C00	UN1	1	1.000	1.000	0.000
2	C01	UN1	1	-0.514	1.000	0.000
3	F02	UN1	1	-1.012	1.000	1.260
4	F03	UN1	1	-0.983	2.114	-0.608
5	F04	UN1	1	-1.016	-0.066	-0.649
6	F05	UN1	1	1.492	0.222	1.007
7	H06	UN1	1	1.404	2.008	0.116
8	H07	UN1	1	1.377	0.575	-0.938

Tabla A.2: Conexiones atómicas del R134a.

Átomo	Conectado a
1	2,6,7,8
2	1,3,4,5
3	2
4	2
5	2
6	1
7	1
8	1

La topología de esta molécula es:

Tabla A.3: Átomos de R134a (.itp).

No	Tipo	Residuo	Átomo	Carga (e)	Masa (u)
1	opls.800	UN1	C00	-0.0717	12.011
2	opls.801	UN1	C01	0.4136	12.011
3	opls.902	UN1	F02	-0.1569	18.998
4	opls.903	UN1	F03	-0.1569	18.998
5	opls.904	UN1	F04	-0.1569	18.998
6	opls.905	UN1	F05	-0.1394	18.998
7	opls.806	UN1	H06	0.1341	1.008
8	opls.807	UN1	H07	0.1341	1.008

Tabla A.4: Enlaces de R134a (.itp)

i	j	Longitud (nm)	Const. fuerza (kJ/mol·nm ²)
2	1	0.1529	224262.4
3	2	0.1360	307105.6
4	2	0.1360	307105.6
5	2	0.1360	307105.6
6	1	0.1360	307105.6
7	1	0.1090	284512.0
8	1	0.1090	284512.0

Tabla A.5: Ángulos de R134a (.itp).

i	j	k	Ángulo (°)	Const. fuerza (kJ/mol)
1	2	3	109.5	418.4
1	2	4	109.5	418.4
1	2	5	109.5	418.4
2	1	6	109.5	418.4
2	1	7	110.7	313.8
2	1	8	110.7	313.8
7	1	8	107.8	276.144

Continuación de Ángulos

i	j	k	Ángulo (°)	Const. fuerza (kJ/mol)
6	1	7	107.0	334.72
3	2	4	109.1	644.336
3	2	5	109.1	644.336
4	2	5	109.1	644.336
6	1	8	107.0	334.72

Tabla A.6: Torsiones (dihedrales) de R134a (.itp).

i	j	k	l	Coef. (kJ/mol)
6	1	2	3	-4.707, 6.799, 0, -2.092, 0, 0
6	1	2	5	-4.707, 6.799, 0, -2.092, 0, 0
6	1	2	4	-4.707, 6.799, 0, -2.092, 0, 0
7	1	2	5	0.753, 2.259, 0, -3.012, 0, 0
8	1	2	4	0.753, 2.259, 0, -3.012, 0, 0
8	1	2	3	0.753, 2.259, 0, -3.012, 0, 0
8	1	2	5	0.753, 2.259, 0, -3.012, 0, 0
7	1	2	3	0.753, 2.259, 0, -3.012, 0, 0
7	1	2	4	0.753, 2.259, 0, -3.012, 0, 0

Tabla A.7: Estructura del iC_4H_{10} generada por LigParGen [77] (.pdb).

No.	Átomo	Residuo	Res. No.	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
1	C00	UN2	1	1.000	1.000	0.000
2	C01	UN2	1	-0.527	1.000	0.000
3	C02	UN2	1	-1.064	1.000	1.430
4	C03	UN2	1	-1.064	2.202	-0.774
5	H04	UN2	1	1.388	0.124	0.531
6	H05	UN2	1	1.398	1.896	0.489
7	H06	UN2	1	1.388	0.969	-1.024
8	H07	UN2	1	-0.872	0.085	-0.497
9	H08	UN2	1	-0.746	1.896	1.974
10	H09	UN2	1	-0.702	0.125	1.980
11	H0A	UN2	1	-2.158	0.972	1.433
12	H0B	UN2	1	-0.746	3.145	-0.315
13	H0C	UN2	1	-2.158	2.190	-0.799
14	H0D	UN2	1	-0.702	2.191	-1.808

Tabla A.8: Conexiones atómicas del iC_4H_{10} (.pdb)

Átomo	Átomos enlazados
1	2, 5, 6, 7
2	1, 3, 4, 8
3	2, 9, 10, 11
4	2, 12, 13, 14

Su topología es:

Tabla A.9: Átomos de iC_4H_{10} (.itp).

No	Tipo	Residuo	Átomo	Carga (e)	Masa (u)
1	opls.800	UN2	C00	-0.2342	12.011
2	opls.801	UN2	C01	-0.1196	12.011
3	opls.802	UN2	C02	-0.2340	12.011
4	opls.803	UN2	C03	-0.2341	12.011
5	opls.804	UN2	H04	0.0807	1.008
6	opls.805	UN2	H05	0.0807	1.008
7	opls.806	UN2	H06	0.0807	1.008
8	opls.807	UN2	H07	0.0956	1.008

Continuación de Átomos

No	Tipo	Residuo	Átomo	Carga (e)	Masa (u)
9	opls.808	UN2	H08	0.0807	1.008
10	opls.809	UN2	H09	0.0807	1.008
11	opls.810	UN2	H0A	0.0807	1.008
12	opls.811	UN2	H0B	0.0807	1.008
13	opls.812	UN2	H0C	0.0807	1.008
14	opls.813	UN2	H0D	0.0807	1.008

Tabla A.10: Enlaces de iC_4H_{10} (.itp).

i	j	Longitud (nm)	Const. fuerza (kJ/mol-nm ²)
2	1	0.1529	224262.4
3	2	0.1529	224262.4
4	2	0.1529	224262.4
5	1	0.1090	284512.0
6	1	0.1090	284512.0
7	1	0.1090	284512.0
8	2	0.1090	284512.0
9	3	0.1090	284512.0
10	3	0.1090	284512.0
11	3	0.1090	284512.0
12	4	0.1090	284512.0
13	4	0.1090	284512.0
14	4	0.1090	284512.0

Tabla A.11: Ángulos de iC_4H_{10} (.itp).

i	j	k	Ángulo (°)	Const. fuerza (kJ/mol)
1	2	3	112.7	488.273
1	2	4	112.7	488.273
2	1	5	110.7	313.8

Continuación de Ángulos

i	j	k	Ángulo (°)	Const. fuerza (kJ/mol)
2	1	6	110.7	313.8
2	1	7	110.7	313.8
1	2	8	110.7	313.8
2	3	9	110.7	313.8
2	3	10	110.7	313.8
2	3	11	110.7	313.8
2	4	12	110.7	313.8
2	4	13	110.7	313.8
2	4	14	110.7	313.8
13	4	14	107.8	276.144
5	1	7	107.8	276.144
9	3	10	107.8	276.144
5	1	6	107.8	276.144
3	2	4	112.7	488.273
12	4	13	107.8	276.144
9	3	11	107.8	276.144
10	3	11	107.8	276.144
6	1	7	107.8	276.144
12	4	14	107.8	276.144

Tabla A.12: Torsiones (diedrales) del iC_4H_{10} (.itp).

i	j	k	l	Coef. (kJ/mol)
12	4	2	3	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
11	3	2	4	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
13	4	2	1	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
10	3	2	1	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
6	1	2	3	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
5	1	2	4	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
9	3	2	4	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0

Continuación de Torsiones

i	j	k	l	Coef. (kJ/mol)
13	4	2	3	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
14	4	2	3	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
6	1	2	4	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
10	3	2	4	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
11	3	2	1	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
7	1	2	3	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
14	4	2	1	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
5	1	2	3	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
12	4	2	1	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0
9	3	2	1	0.628, 1.883, 0.0, -2.510, 0.0, 0.0

Tabla A.13: Átomos del SF_6 generada por Open Babel [78] (.pdb).

ID	Nombre	Residuo	ResID	X (nm)	Y (nm)	Z (nm)
1	F01	UN3	1	0.796	0.064	-0.006
2	S02	UN3	1	2.543	0.064	-0.006
3	F03	UN3	1	2.543	1.468	1.033
4	F04	UN3	1	2.543	-0.975	1.399
5	F05	UN3	1	4.290	0.064	-0.006
6	F06	UN3	1	2.543	-1.341	-1.045
7	F07	UN3	1	2.543	1.103	-1.410

Tabla A.14: Conectividades entre átomos de SF_6 (.pdb).

Átomo	Átomos enlazados
1	2
2	1, 3, 4, 5, 6, 7
3	2
4	2
5	2
6	2
7	2

Tabla A.15: Átomos de la molécula SF_6 .

ID	Tipo	Residuo	Átomo	Carga (e)	Masa (u)
1	opls_101	UN3	F01	-0.175	18.99840
2	opls_102	UN3	S02	1.050	32.06000
3	opls_103	UN3	F03	-0.175	18.99840
4	opls_104	UN3	F04	-0.175	18.99840
5	opls_105	UN3	F05	-0.175	18.99840
6	opls_106	UN3	F06	-0.175	18.99840
7	opls_107	UN3	F07	-0.175	18.99840

Tabla A.16: Enlaces entre átomos del SF_6 .

i	j	r_0 (nm)	K (kJ/mol·nm ²)
1	2	0.1565	69348.00
2	3	0.1565	69348.00
2	4	0.1565	69348.00
2	5	0.1565	69348.00
2	6	0.1565	69348.00
2	7	0.1565	69348.00

Tabla A.17: Ángulos del SF_6 .

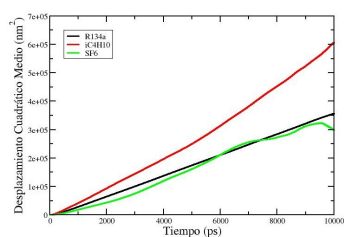
i	j	k	θ_0 (°)	K_θ (kJ/mol)
1	2	3	90.0	307.360
1	2	4	90.0	307.360
1	2	5	90.0	307.360
1	2	6	90.0	307.360
1	2	7	180.0	307.360
3	2	4	90.0	307.360
3	2	5	90.0	307.360
3	2	6	180.0	307.360
3	2	7	90.0	307.360
4	2	5	180.0	307.360
4	2	6	90.0	307.360
4	2	7	90.0	307.360
5	2	6	90.0	307.360
5	2	7	90.0	307.360
6	2	7	90.0	307.360

Tabla A.18: Ángulos diedros impropios del SF_6 .

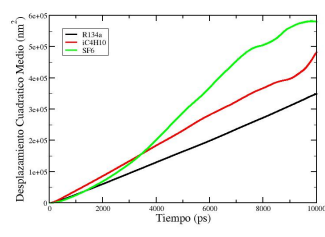
i	j	k	l	Func	K (kJ/mol)
1	2	3	4	2	10.0
1	2	5	6	2	10.0
3	2	5	7	2	10.0
4	2	6	7	2	10.0

Apéndice B

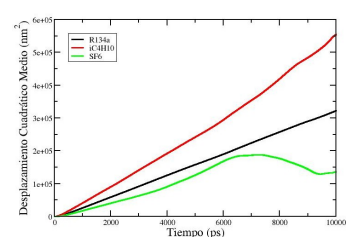
B.0.1 Mezcla A



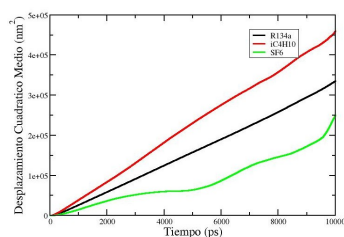
(a) 0.5 bar



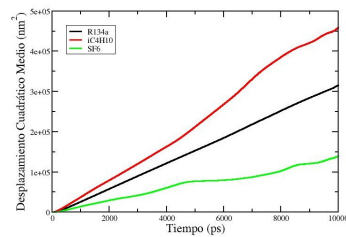
(b) 0.8 bar



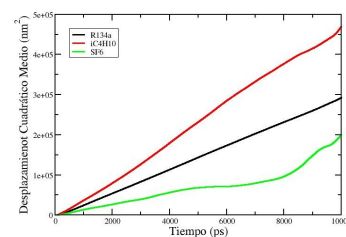
(c) 1.0 bar



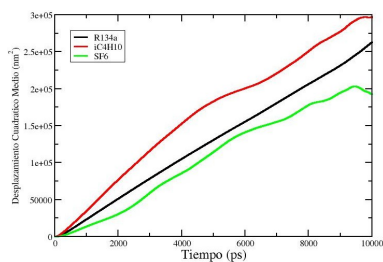
(d) 1.113 bar



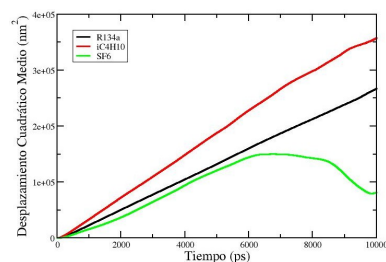
(e) 1.2 bar



(f) 1.5 bar



(g) 1.8 bar



(h) 2.0 bar

Figura B.1: Desplazamiento cuadrático medio a distintas presiones a 293 K para la mezcla A.

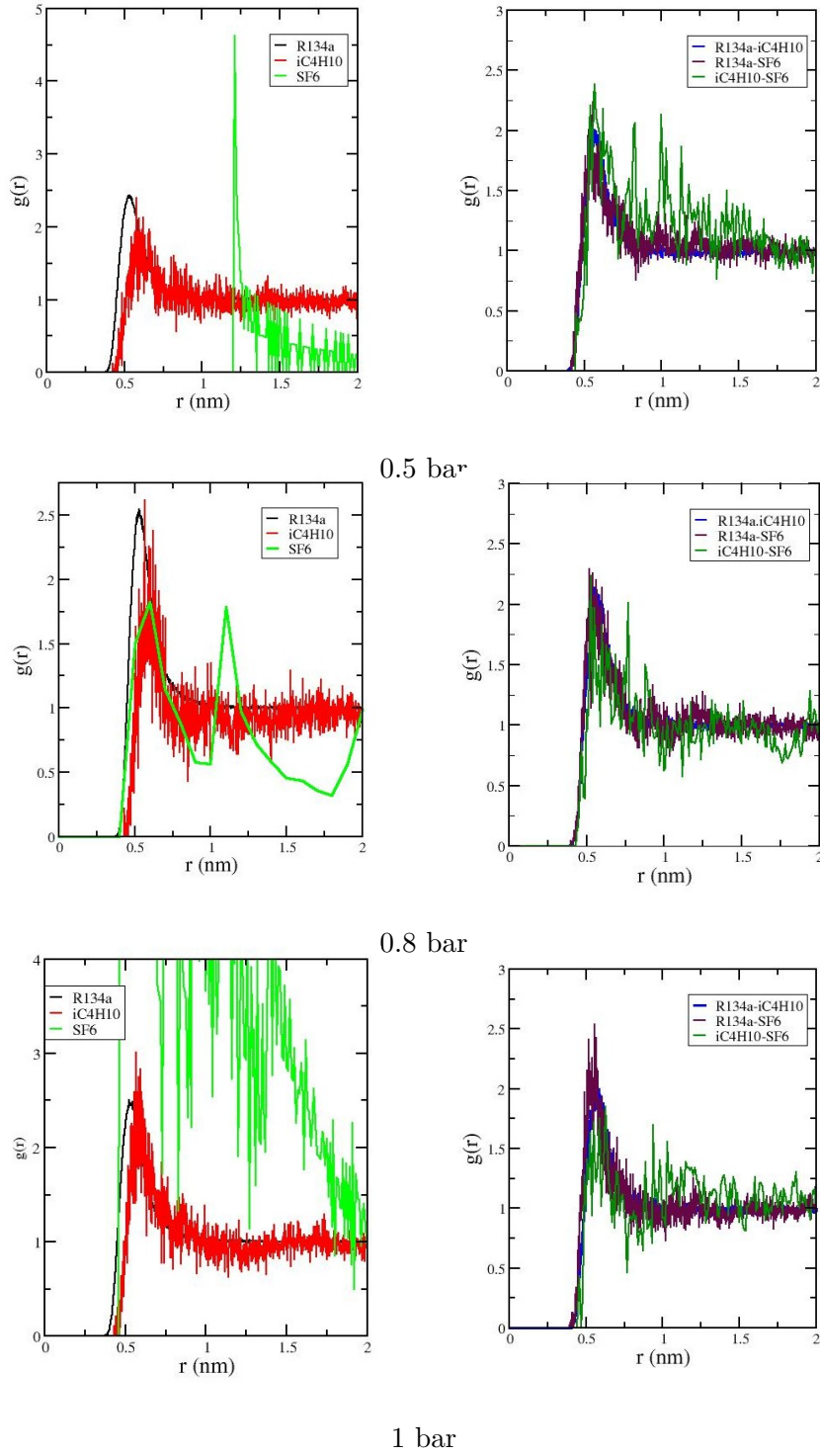


Figura B.2: Funciones $g(r)$ para la mezcla A a 293 K izquierda g_{ii} , derecha g_{ij} .

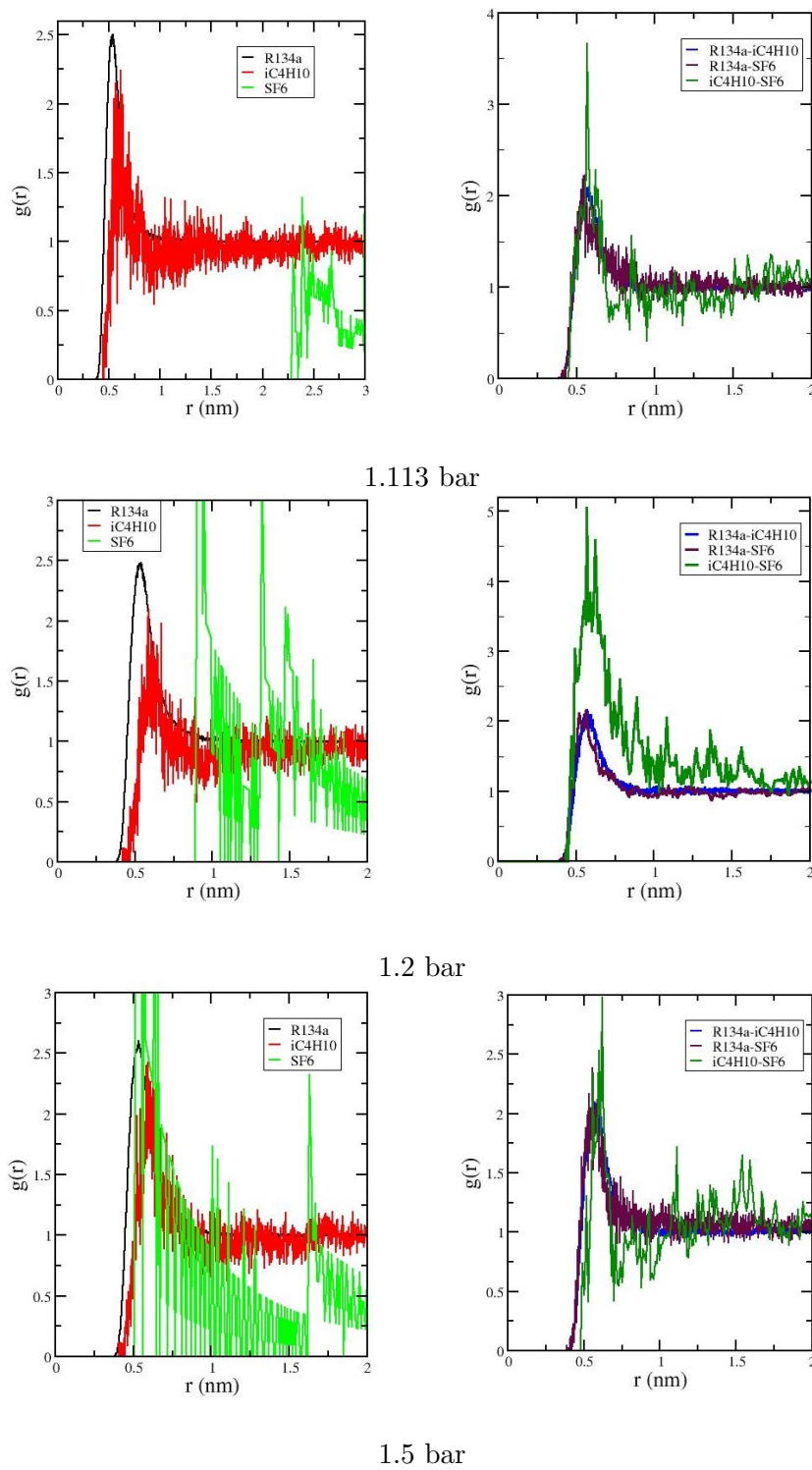
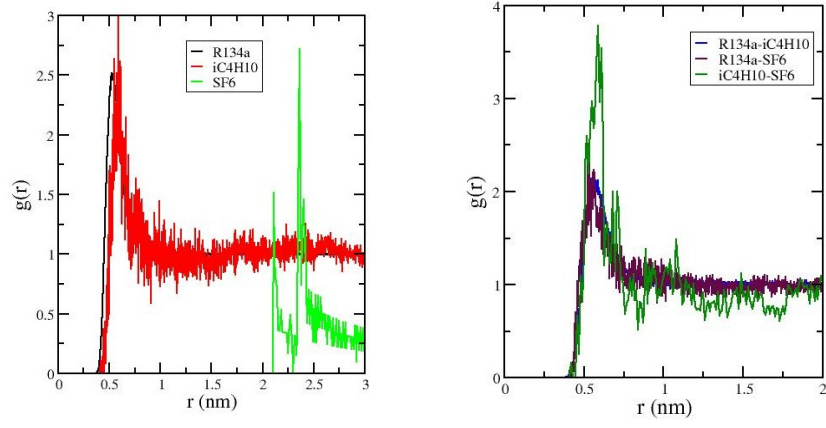


Figura B.3: Funciones $g(r)$ para la mezcla A a 293 K izquierda g_{ii} , derecha g_{ij} .



1.8 bar

Figura B.4: Funciones $g(r)$ para la mezcla A a 293 K izquierda g_{ii} , derecha g_{ij} .

B.0.2 Mezcla B

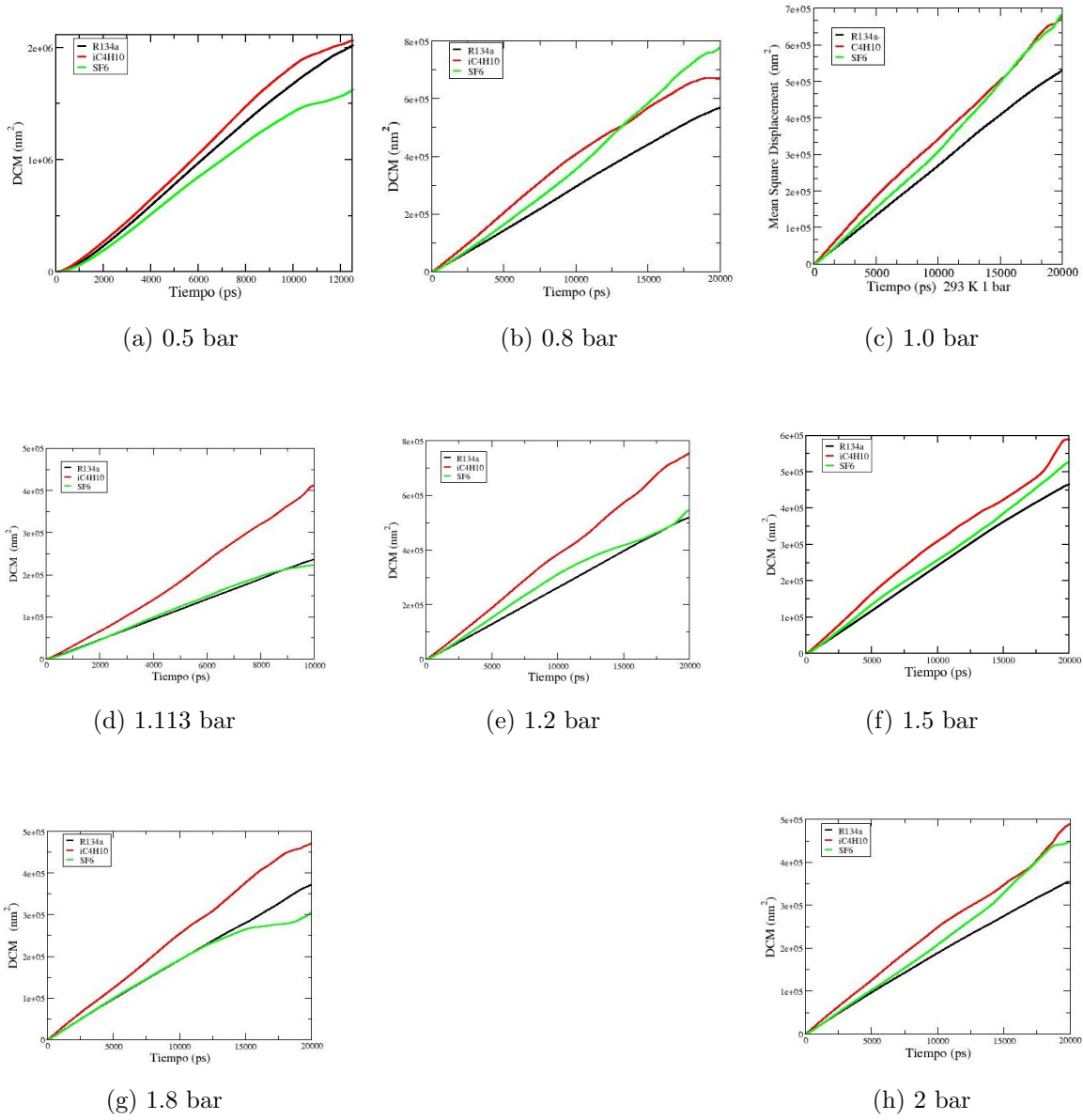


Figura B.5: Desplazamiento cuadrático medio a distintas presiones y 293 K para la mezcla B.

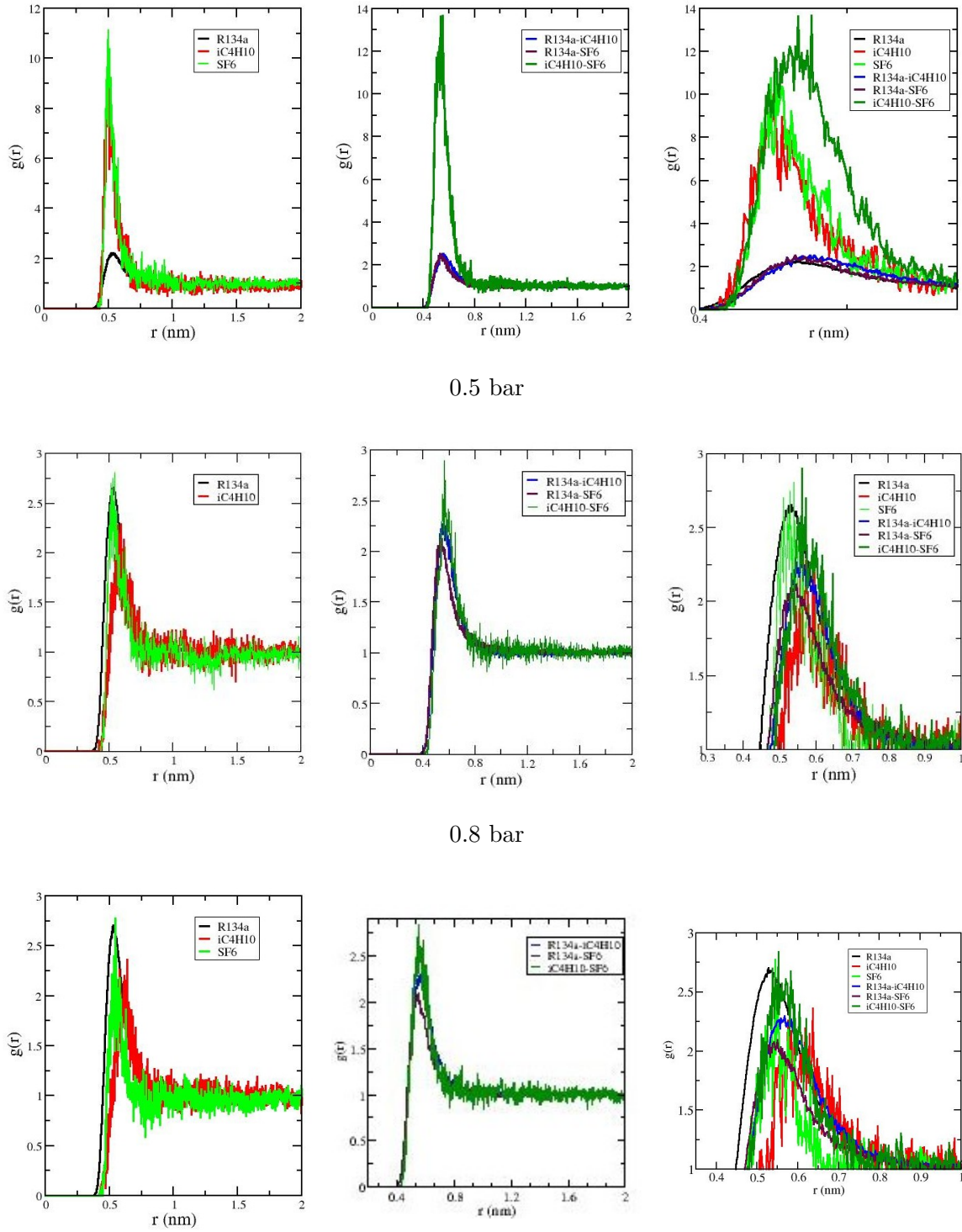


Figura B.6: Funciones $g(r)$ para la mezcla B a 293 K , izquierda g_{ii} , centro g_{ij} , derecha zoom de los máximos.

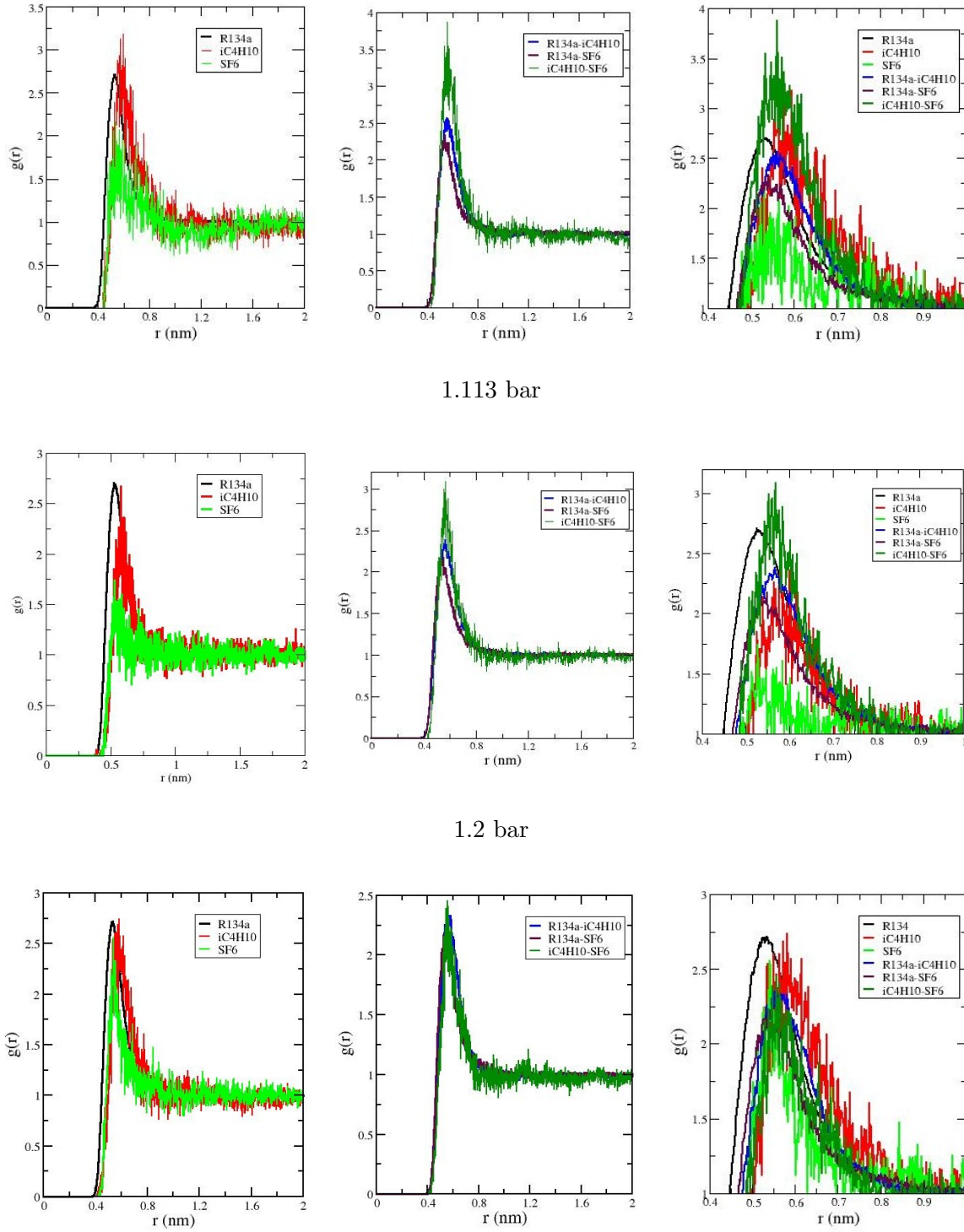


Figura B.7: Funciones $g(r)$ para la mezcla B a 293 K , izquierda g_{ii} , centro g_{ij} , derecha zoom de los máximos.

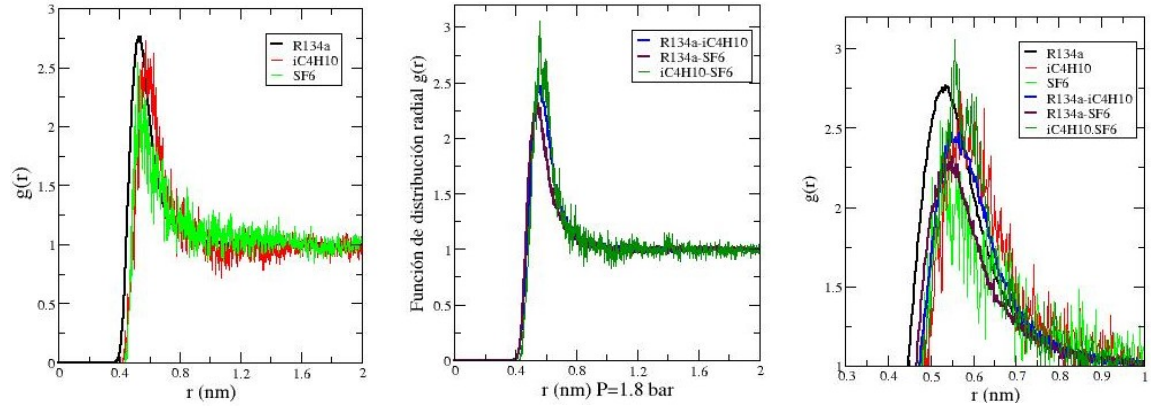


Figura B.8: Funciones $g(r)$ para la mezcla B a 293 K y 1.8 bar , izquierda g_{ii} , centro g_{ij} , derecha zoom de los máximos..