

# Modulación de la miscibilidad en un fluido binario de LENNARD-JONES: efecto de la afinidad química y la temperatura

<sup>1</sup>Sadrac Eliseo Santiago Nogales

<sup>2</sup>Luis Ángel Pascual Hernández

<sup>3</sup>Adrian Díaz Acosta

<sup>4</sup>Benjamin Natanael Santiago Nogales

<sup>5</sup>Arwen Carreño Piñón

<sup>1</sup>Gerardo Odriozola

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa Departamento de Física

<sup>3</sup>Universidad de Granada Departamento de Física Aplicada

<sup>4</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Innovación y Desarrollo Tecnológico en Cómputo Laboratorio de Mecatrónica y Energías Renovables

<sup>5</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura Unidad Zacatenco

[al2242004871@azc.uam.mx](mailto:al2242004871@azc.uam.mx)

[luispsclh@gmail.com](mailto:luispsclh@gmail.com)

[adacosta@ugr.es](mailto:adacosta@ugr.es)

[bsantiagon1600@alumno.ipn.mx](mailto:bsantiagon1600@alumno.ipn.mx)

[acarrenop2000@alumno.ipn.mx](mailto:acarrenop2000@alumno.ipn.mx)

[godriozo@azc.uam.mx](mailto:godriozo@azc.uam.mx)

Referencia de este artículo [1].

## RESUMEN

En este trabajo se estudió la competencia termodinámica entre la afinidad química y la agitación térmica durante la separación de fases de una mezcla binaria de Lennard-Jones. Mediante dinámica molecular, se exploró el espacio de fases variando sistemáticamente el parámetro de interacción cruzada ( $\epsilon_{AB}$ ) y la temperatura reducida ( $T^*$ ). La metodología de análisis integró la inspección visual usando OVITO, el seguimiento temporal de la formación de cúmulos (clusters) y la construcción de un diagrama de fases. Los resultados evidencian una transición nítida desde estados segregados, dominados por la repulsión entálpica a bajos valores de  $\epsilon_{AB}$ , hacia mezclas homogéneas favorecidas por el aumento de la entropía, confirmando que la estabilidad del sistema depende críticamente del balance energético frente al término térmico  $kBT$ .

## 1. Introducción

La estabilidad termodinámica de una mezcla binaria está definida por el balance entre la entropía configuracional, que favorece el desorden, y la entalpía de interacción. A nivel microscópico, la capacidad del sistema para acceder a un estado mezclado superando el costo energético de las interacciones desfavorables ( $\Delta E$ ) está determinada estadísticamente por el factor de Boltzmann. La probabilidad  $P$  de encontrar al sistema en una configuración de alta energía (mezclada) respecto al estado segregado se expresa como

$$P \propto \exp \left( - \frac{\Delta E}{kBT} \right), \quad (1)$$

donde  $kB$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Cuando la energía térmica ( $kBT$ ) es insuficiente para compensar la penalización energética  $\Delta E$ , la probabilidad de mezcla decae exponencialmente, forzando al sistema hacia la segregación.

Para estudiar la dinámica de este proceso, modelamos las interacciones atómicas mediante el potencial de Lennard-Jones y controlamos la miscibilidad variando el parámetro de interacción cruzada ( $\epsilon_{AB}$ ) y la temperatura reducida.

Bajo condiciones de baja afinidad o temperatura, el sistema ingresa al régimen de descomposición espinodal, que surge de una inestabilidad termodinámica global. En este escenario, dictado por la supresión del factor de Boltzmann para los estados mezclados, ocurre una separación de fases espontánea e inmediata en todo el volumen, caracterizada por la formación de estructuras bicontinuas antes de la separación completa.

## 2. Simulación

### 2.1 Descripción del Sistema

Se simuló un sistema binario tridimensional compuesto por un total de  $N = 25000$  partículas en una caja cúbica con condiciones periódicas de frontera. El sistema consta de una especie mayoritaria, Tipo  $A$  ( $N_A = 20000$ ), y una especie minoritaria, Tipo  $B$  ( $N_B = 5000$ ). Todas las unidades se expresan en formato reducido de Lennard-Jones. Tanto las partículas  $A$  como  $B$  se definieron con masa unitaria ( $m_A = m_B = 1$ ), diámetro efectivo unitario ( $\sigma_A = \sigma_B = \sigma_{AB} = 1$ ) y ( $\epsilon_A = \epsilon_B = 1$ ).

### 2.2 El Potencial de Interacción

La interacción entre cualquier par de partículas  $i$  y  $j$  se modeló mediante el potencial de Lennard-Jones 12-6 truncado:

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r} \quad (2)$$

Donde  $r$  es la distancia entre partículas,  $\sigma_{ij}$  define el alcance de la repulsión (tamaño efectivo) y  $\epsilon_{ij}$  determina la profundidad del pozo de potencial (la fuerza de la atracción máxima). Para las interacciones entre partículas del mismo tipo, fijamos una atracción estándar  $\epsilon_{AA} = 1,0$  y  $\epsilon_{BB} = 1,0$ .

El parámetro crucial de este estudio es la interacción cruzada,  $\epsilon_{AB}$ . Si  $\epsilon_{AB} = 1$ , el sistema es una mezcla donde la especie A se comporta exactamente igual que la especie B. Si  $\epsilon_{AB} < 1,0$ , la atracción A-B es más débil, creando una penalización energética por mezclar. En este estudio, seleccionamos:

$$\epsilon_{AB} \in \{0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80\}.$$

### 2.3 Protocolo de Simulación

**Preparación del Estado Inicial:** Partiendo de una configuración aleatoria, el sistema se calentó a  $T^* = 1,5$  (simulación *NVT*). A esta temperatura, la entropía domina completamente, resultando en una mezcla homogénea y aleatoria.

**Simulaciones de Producción:** Se realizaron las simulaciones independientes en el ensamble *NVT* canónico, imponiendo condiciones periódicas y siguiendo la convención de la imagen más próxima para el cálculo de la energía. El tamaño de la caja cúbica es de  $L \times L \times L$ , donde  $L = 40$ , dando una densidad promedio de  $\rho^* \approx 0,39$ . Partiendo de la configuración equilibrada a  $T^* = 1,5$ , se realiza un enfriamiento brusco a la temperatura objetivo  $T^* \in \{0,70, 0,75, 0,80\}$ ; este enfriamiento casi instantáneo permite observar la evolución hacia la separación o la mezcla.

Se utilizó la versión 2023.3 de GROMACS para realizar este estudio [1].

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Inspección Visual de la Evolución Estructural

La inspección visual confirma una clara dicotomía morfológica. En el régimen de baja interacción ( $\epsilon_{AB} \leq 0,30$ ), el sistema experimenta una rápida descomposición espinodal, transitando desde estructuras laberínticas interconectadas hacia la coalescencia de gotas esféricas segregadas. Por el contrario, a alta afinidad ( $\epsilon_{AB} \geq 0,70$ ) o temperatura, prevalece una distribución homogénea y estable donde las partículas minoritarias permanecen totalmente dispersas, evidenciando que la entropía y la atracción cruzada logran suprimir la separación de fases.

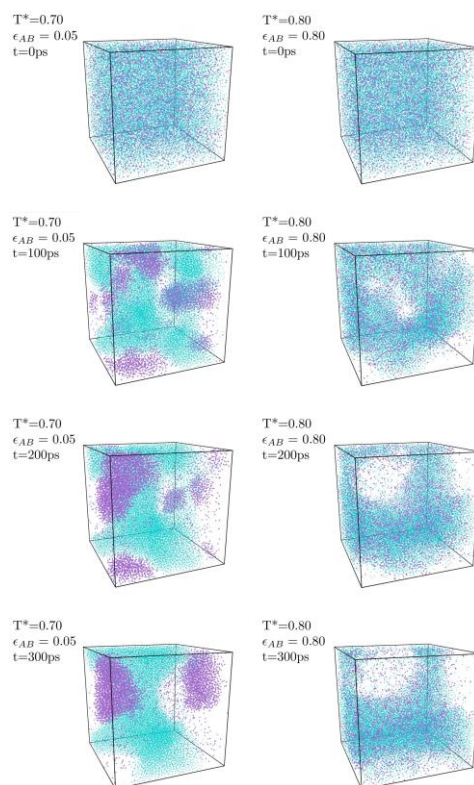


Figura 1: Evolución morfológica del sistema visualizada mediante OVITO. Columna Iz-quierda: Régimen de inmiscibilidad ( $T^* = 0,70$ ,  $\epsilon_{AB} = 0,05$ ). Se observa una rápida descomposición espinodal. Columna Derecha: Régimen de miscibilidad ( $T^* = 0,80$ ,  $\epsilon_{AB} = 0,80$ ). Debido a la mayor afinidad química y agitación térmica, el sistema mantiene una distribución homogénea sin formación de agregados significativos.

### 3.2 Análisis Dinámico de la Formación de Cúmulos

Para cuantificar la cinética de la separación de fases, monitoreamos la evolución temporal del tamaño del cúmulo más grande ( $N_{max}$ ) formado por las partículas de la especie minoritaria B, utilizando el algoritmo de agrupamiento implementado en *GROMACS* (*gmx clustsize*). La Figura 2 muestra la evolución de  $N_{max}$  para las tres isotermas estudiadas.

- **Régimen de Inmiscibilidad ( $\epsilon_{AB} \leq 0,30$ ):** ( $\epsilon_{AB} \leq 0,30$ ): Se observa un crecimiento sigmoideal rápido en el tamaño del cúmulo (líneas en tonos fríos: azul y morado). En menos de 250 ps, los pequeños agregados coalescen hasta formar una única macrogota que contiene más del 80 % de las partículas B disponibles ( $N_{max} \approx 4000 - 4500$ ).
- **Régimen de Miscibilidad ( $\epsilon_{AB} \geq 0,70$ ):** ( $\epsilon_{AB} \geq 0,70$ ): Para valores altos de afinidad (líneas en tonos cálidos: rojo y naranja), el tamaño del clúster más grande se mantiene fluctuando en valores cercanos a cero o muy bajos en comparación con el total de partículas. Esto evidencia que las partículas B se encuentran dispersas en la matriz de A, estabilizadas por la interacción favorable y la entropía.

- **Efecto de la Temperatura (Entropía):** La competencia térmica es evidente en los valores intermedios ( $\epsilon_{AB} \approx 0,40 - 0,50$ ). A  $T^* = 0,70$  (inciso a), la interacción  $\epsilon_{AB} = 0,40$  (línea verde oscuro) logra formar un cúmulo estable de tamaño considerable ( $N \approx 2500$ ). Sin embargo, al aumentar la temperatura a  $T^* = 0,80$  (inciso c), la agitación térmica desestabiliza este agregado, reduciendo drásticamente su tamaño y retrasando la coalescencia, lo que demuestra cómo el aumento de  $T^*$  favorece el estado mezclado.

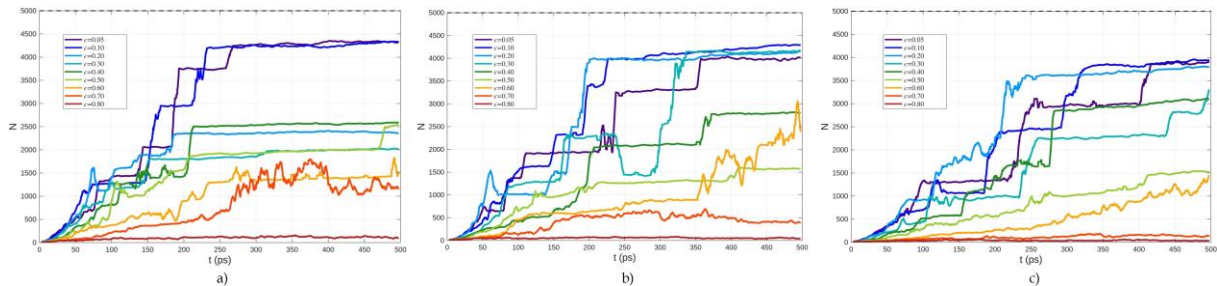


Figura 2: Cinética de formación de cúmulos. Evolución temporal del número de partículas en el agregado más grande ( $N_{max}$ ) de la especie B para las isotermas: a)  $T^* = 0,70$ , b)  $T^* = 0,75$  y c)  $T^* = 0,80$ .

### 3.3 Diagrama de Fases

Para caracterizar cuantitativamente la frontera entre la región de inmiscibilidad y la región de mezcla homogénea, definimos un parámetro de orden estructural basado en el análisis de cúmulos (*cluster analysis*). La identificación de los agregados de la especie minoritaria (Tipo B) se realizó empleando el algoritmo de búsqueda de componentes conexas implementado en el módulo `gmx clustsize` de GROMACS [1][2][3].

Se estableció un criterio geométrico de conectividad: dos partículas  $i$  y  $j$  de la especie B se consideran parte del mismo cúmulo si la distancia euclidiana entre ellas es menor a un radio de corte  $r_c = 1,2\sigma$ , abarcando así la primera capa de solvatación.

El estado de agregación del sistema se cuantifica mediante la fracción del cúmulo máximo,  $f_{max}$ , definida como:

$$f_{max} = \frac{\langle N_{max} \rangle}{NB} \quad (3)$$

Donde  $\langle N_{max} \rangle$  representa el promedio temporal del número de partículas contenidas en el cúmulo más grande durante el periodo de equilibrio de la simulación, y  $NB = 5000$  es el número total de partículas de la especie B.

Este parámetro  $f_{max}$  actúa como un indicador normalizado del estado de fase:

- **Estado Segregado ( $f_{max} \approx 1$ ):** Indica que la mayoría de las partículas B han coalescido en una única macrogota (descomposición espinodal completa).
- **Estado Disperso ( $f_{max} \rightarrow 0$ ):** Indica que las partículas B se encuentran distribuidas en pequeños oligómeros o monómeros dispersos en la matriz del solvente A.

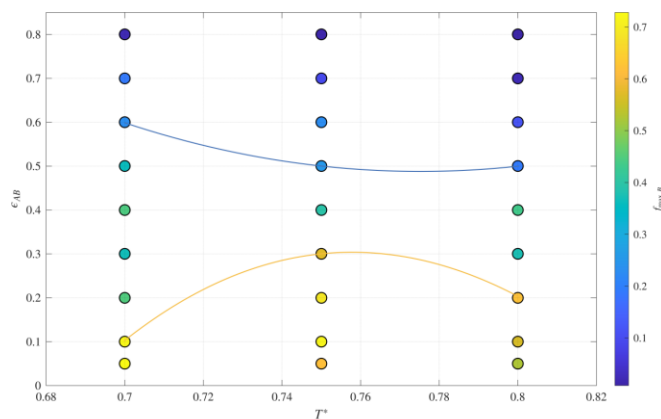


Figura 3: Diagrama de fases del sistema binario en el espacio de parámetros ( $T^*$ ,  $\epsilon_{AB}$ ). El color de cada punto representa el parámetro de orden  $f_{max}$ . La región en tonos amarillos ( $f_{max} \gtrsim 0,5$ ) delimita la zona de inmiscibilidad, mientras que la región azul ( $f_{max} \rightarrow 0$ ) corresponde a la fase de mezcla homogénea.

#### 4. Conclusiones

Este estudio confirma que la transición de fase ocurre vía descomposición espinodal, impulsada por la competencia crítica entre entalpía y entropía. El diagrama de fases demuestra que la miscibilidad es un estado dinámico modulable tanto por la afinidad química ( $\epsilon_{AB}$ ) como por la temperatura ( $T^*$ ), validando que la estabilidad termodinámica se alcanza cuando la agitación térmica  $kBT$  logra superar las fuerzas cohesivas de segregación.

#### 5. Referencias bibliográficas

Berendsen, H. J.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.* 1995, 91, 43-56.

Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. GROMACS: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* 2005, 26, 1701-1718.

Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX* 2015, 1-2, 19-25.

## Referencia del artículo

Santiago, S., Pascual, L., Díaz, A., Santiago, B., Carreño, A. & Odriozola, G. (enero - febrero, 2026). Modulación de la miscibilidad en un fluido binario de LENNARD-JONES: efecto de la afinidad química y la temperatura *La teoría de la evolución biológica. Boletín UPIITA. año 19, (112) 2025.*  
<https://www.boletin.upiita.ipn.mx/index.php/ciencia/1103-cyt-numero-112/2474-modulacion-de-la-miscibilidad-en-un-fluido-binario-de-lennard-jones-efecto-de-la-afinidad-quimica-y-la-temperatura>