



TÍTULO

ESTUDIO DE LA NUCLEACIÓN DE CRISTALES EN MEZCLAS
BINARIAS

AUTORA

Cintia Pulido Lamas

Directores
Instituciones
Curso
©
©
Fecha
documento

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2022

Dra. Dña. Eva González Noya ; Dr. D. Eduardo Sanz García

Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva

Máster Universitario en Simulación Molecular (2020/21)

Cintia Pulido Lamas

De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía

2021

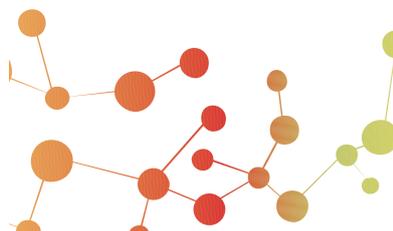


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



Estudio de la nucleación de cristales en mezclas binarias

Cintia Pulido Lamas

Trabajo entregado para la obtención del grado de
Máster en Simulación Molecular

Julio 2021

Directores:

Eva González Noya
Eduardo Sanz García

Ludwig Boltzman, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics. Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously.

Opening lines of "States of Matter", by D.L. Goodstein

Índice de contenidos

Lista de abreviaturas	4
Resumen	5
Summary	7
Agradecimientos	9
1 Introducción	11
1.1 Motivación	11
1.2 Objetivos	14
2 Metodología	15
2.1 Dinámica Molecular	15
2.2 Modelo	16
2.2.1 Detalles de las simulaciones	17
2.3 Diagrama de fases	19
2.4 Obtención de la tasa de nucleación por <i>Seeding</i>	19
2.4.1 Detalles de las simulaciones	22
2.5 Parámetro de orden	24
2.6 Criterio de <i>mislabelling</i>	25
2.7 Nucleación espontánea	27
2.7.1 Detalles de las simulaciones	28
3 Resultados y discusión	29
3.1 Cálculo de la ecuación de estado	29
3.2 Método <i>Seeding NVT</i>	33
3.2.1 Cálculo de la barrera de energía libre de Gibbs	33
3.2.1.1 Cálculo del potencial químico	33
3.2.1.2 Obtención del tamaño del cluster crítico	36
3.2.2 Estimación de la tensión interfacial	47
3.2.3 Obtención de la tasa de nucleación	49
3.3 Cinética de la transición fluido-sólido por nucleación espontánea	53
4 Resumen y Conclusiones	59
5 Bibliografía	61

Lista de abreviaturas

a	Aceleración
NVT	Colectivo canónico
NPT	Colectivo isotérmico isobárico
k_B	Constante de Boltzmann
D	Constante de difusión del fluido
fcc	Cúbica centrada en las caras
ρ	Densidad
σ	Diámetro
τ_D	Difusión a tiempos largos
MD	Dinámica molecular
r_c^*	Distancia crítica entre centros de cuerpos
γ	Energía interfacial
ΔG	Energía libre de Gibbs
A	Energía libre de Helmholtz
HS	Esferas duras
PHS	Esferas pseudo duras
Z	Factor de compresibilidad
η	Factor de empaquetamiento
ζ	Factor de Zeldovich
x_A	Fracción molar del reactivo A
*	Indica que está en unidades reducidas
m	Masa
MC	Monte Carlo
N	Número de partículas

N_c	Número de partículas del núcleo crítico
ϵ	Parámetro energético (de atracción)
P	Presión
μ	Potencial químico
r^*	Diámetro del núcleo crítico
f	Tasa de agregación
J	Tasa de nucleación
T	Temperatura
CNT	Teoría clásica de nucleación
t^*	Tiempo en unidades reducidas
V	Volumen

Resumen

En este trabajo de fin de máster hemos estudiado la nucleación cristalina en una mezcla binaria de esferas pseudo duras, con una relación de diámetros de 0.85 entre las esferas pequeñas (de tipo B) y las grandes (de tipo A), mediante Dinámica Molecular. Concretamente se ha extendido el método de *Seeding* en el colectivo NVT para su aplicación a mezclas. En este método partimos de un fluido metaestable con una semilla de sólido cristalino. Esta técnica nos permite estimar el tamaño del núcleo crítico con la ayuda de un parámetro de orden y el criterio de *mislabelling*. El tamaño del núcleo crítico junto con el cálculo de la diferencia de potencial químico $\Delta\mu$ nos permite estimar la barrera de energía libre de Gibbs ΔG y la energía libre interfacial γ , en el marco de la teoría clásica de nucleación (CNT). También hemos calculado las ecuaciones de estado del fluido con las diferentes concentraciones de estudio, que junto con el coeficiente de difusión en el fluido y la ΔG nos permite estimar la tasa de nucleación J .

También se han calculado tasas de nucleación espontánea por simulaciones de larga duración que parten del fluido metaestable. Así podemos comparar la tendencia de la tasa de nucleación estimada con el método novel, con la calculada sin depender de la CNT.

Las composiciones del fluido estudiadas son $x_A = 0.98$, $x_A = 0.96$ y $x_A = 0.92$. Hemos concluido que un pequeño cambio en la composición del fluido altera gravemente el tamaño del núcleo crítico. En concreto, al aumentar la concentración de B disminuye el tamaño del cluster crítico, de acuerdo con la CNT podría decirse que es porque aumenta la tensión interfacial entre el fluido y el líquido. Y que a presión, $\Delta\mu$ o factor de empaquetamiento del fluido constante, la tasa de nucleación disminuye al hacerlo la concentración de A en el sistema.

Finalmente mostramos que el método de *Seeding NVT* produce resultados coherentes con el método de nucleación espontánea y además para mezclas se obtienen datos con la misma tendencia que los obtenidos para sistemas puros. Aunque el *Seeding NVT* puede no ser tan riguroso como otros métodos, su ventaja es que es más sencillo de implementar y tiene un menor coste computacional. Además el *Seeding NVT* es ventajoso frente al NPT pues se necesita una única trayectoria para sacar un valor del tamaño del núcleo crítico y la estadística para obtener sus propiedades es mejor.

Summary

In this master thesis we have studied crystal nucleation in a binary mixture of pseudo hard spheres with a diameter ratio of 0.85 between the smaller (type B) and the larger spheres (type A). We have used the Molecular Dynamics method called Seeding in the canonical ensemble. It is the first time it has been applied to mixtures, therefore we studied the details of its application to mixtures. The initial configuration is a metastable fluid with a crystalline seed. This technique allows to estimate the size of the critical nucleus by using an educated choice of the order parameter (applying the mislabelling criterion). The size of the critical cluster in combination with the calculation of the difference of the chemical potential between fluid and solid $\Delta\mu$ allows to give an estimation of the Gibbs free energy barrier ΔG , in the frame of the Classical Nucleation Theory (CNT). We calculated as well the equations of state (EOS) for the fluid at the different studied compositions. The EOS in conjunction with the fluid diffusion coefficient and ΔG can be used to estimate the nucleation rate J .

At the same time we have calculated J by means of long Molecular Dynamics simulations. These simulations start from a metastable fluid. The results do not depend on the CNT and do not have the supposition of the nucleation taking place through an spherical cluster with face centred cubic structure.

The studied fluid compositions are $x_A = 0.98$, $x_A = 0.96$ y $x_A = 0.92$. We concluded that a small change in the fluid composition has important consequences on the nucleus critical size. In particular, when increasing the concentration of B, the critical cluster size decreases, within the framework of the CNT this could be explained by an increment of the interfacial free energy. We observed that at constant pressure, $\Delta\mu$ or fluid packing factor, the nucleation rate decreases with the concentration of A spheres.

To draw the conclusion, one can say that the NVT Seeding method produces consistent results with those obtained by means of long Molecular Dynamic simulations. The tendency observed in the results is also coherent with the one obtained for pure systems. Although the Seeding method may not be as rigorous as other techniques, its advantages lie on its implementation simplicity and its lower computational cost. Furthermore it is better to apply seeding in the canonical ensemble than in the *NPT* ensemble, because only one trajectory is needed to obtain the size of the critical nucleus and the statistics to obtain its properties are better as well.

Agradecimientos

Agradezco a mis tutores, por hacer este trabajo posible y compartir su sabiduría conmigo. A Eduardo por cautivarme con sus clases y dotes docentes a emprender mi carrera investigadora en el ámbito de la Simulación Molecular. Y a Eva por apoyarme a lo largo de la montaña rusa que es el proceso investigador y ser una fuente de inspiración, representando un verdadero modelo femenino a seguir en este campo.

A mis padres por haberme inculcado la curiosidad desde pequeña y haber potenciado mi avidez de conocimiento y pasión por la ciencia, siempre que estuvo en su mano.

Introducción

1.1 Motivación

La nucleación de cristales es un fenómeno de gran relevancia en diversos campos de la ciencia y la tecnología, ya que afecta a nuestra experiencia de cada día. Un ejemplo es la formación de hielo, que tiene influencia en el cambio climático [1], a la vez que es significativo para la industria que procesa los alimentos [2]. La nucleación de cristales moleculares, también tiene enorme importancia para las farmacéuticas, ya que afecta al diseño y producción de medicamentos debido a la necesidad de controlar el polimorfo cristalino que se obtiene [3]. La industria petrolera también se ve afectada por la nucleación, debido al problema causado por la formación de hidratos de gas en el interior de los oleoductos [4]. En los últimos años se han venido usando distintos métodos de simulación para estudiar la cinética de la formación de cristales. La razón es la dificultad del estudio de dichos eventos mediante experimentos, ya que son complicados de observar y documentar, dado que son procesos muy rápidos que ocurren en la nanoescala, a la vez que las condiciones experimentales son, a veces, difíciles de alcanzar. Por el contrario las simulaciones moleculares nos permiten obtener una descripción microscópica detallada de cómo se inicia la nucleación cristalina a nivel molecular. Debido a esto, en este trabajo, vamos a estudiar este evento mediante simulaciones moleculares, concretamente usando el paquete de Dinámica Molecular GROMACS [5]. Una simulación molecular es un programa de ordenador que recrea el movimiento de las partículas que constituyen un sistema termodinámico de acuerdo a las fuerzas con las que interaccionan. Las simulaciones permiten el estudio del comportamiento de un sistema formado por partículas y el cálculo de sus propiedades dinámicas y termodinámicas.

Hemos dicho que el estudio de la nucleación es posible a través de la simulación molecular, pero ya que el proceso conlleva superar una barrera de energía libre, la cristalización espontánea se da rara vez o se da en sistemas en la región de alta metaestabilidad [6]. Por esto se usan métodos que introducen un sesgo para que la nucleación se produzca con mayor facilidad, es decir se usan técnicas de eventos poco frecuentes. En las últimas décadas se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar este tipo de métodos [7–11]. Algunos ejemplos son el método *Umbrella Sampling* [12, 13], el *Forward Flux Sampling* [14] o el *Transition Path Sampling* [15]. Aunque estos métodos son rigurosos son difíciles de implementar y a menudo costosos computacionalmente [16]. Por esta razón en los últimos 10

años se ha ido extendiendo el uso de otra técnica conocida como *Seeding* [10,17–22]. Esta técnica es mucho más sencilla. Combina simulaciones de Dinámica Molecular, en las que se inserta una semilla de la fase estable (sólida) en la fase metaestable (líquido), con la teoría clásica de nucleación para obtener una estimación aproximada de la tasa de nucleación. Tradicionalmente dichas simulaciones se llevan a cabo en el colectivo *NPT*, pero recientemente se ha empezado a usar esta técnica en el colectivo *NVT* para el estudio de transiciones líquido-gas [23,24] y únicamente en 2020 se aplicó a una transición líquido-sólido en un sistema puro de esferas pseudo duras obteniendo resultados en excelente concordancia con los datos disponibles en la literatura, obtenidos con métodos de simulación más rigurosos [25]. Esta novedad no ha sido probada aún en mezclas, a pesar de que estas tienen mucho más interés, ya que son más relevantes y abundantes que los sistemas puros. Por ello nuestro objetivo en este trabajo es el estudio de la aplicación de esta nueva metodología a una mezcla binaria.

Ejemplos de sistemas compuestos por mezclas binarias con especial interés serían por ejemplo: agua salada [26], agua y alcohol, lípidos líquidos y sólidos [27], muchas aleaciones de metales como la mezcla binaria de magnesio y cobre o la de níquel y zinc [28].

Para poder perfeccionar la aplicación de éste método a mezclas, lo más lógico es elegir un modelo simple que nos permita conseguir nuestro objetivo en el menor tiempo posible con la necesidad de la menor cantidad de recursos computacionales. El modelo molecular más simple conocido con transiciones líquido-sólido, es probablemente el modelo de esferas duras (HS). El sistema está formado por esferas impenetrables y es atérmico. Las interacciones están basadas exclusivamente en colisiones elásticas con otras partículas, no hay fuerzas atractivas entre partículas y el sistema está únicamente dirigido entrópicamente [2]. Por estas razones, el modelo HS es el adecuado para el estudio de nuevos métodos computacionales. El modelo se explica en más detalle en la sección 2.2.

Para llevar a cabo el estudio de la cristalización, primero debemos conocer el comportamiento de las fases de interés, es decir el diagrama de fases del sistema. El sistema que investigamos en este trabajo es una mezcla binaria de esferas duras, con una razón de diámetros de 0.85 entre las HS pequeñas y grandes. Hemos escogido este sistema porque en el pasado hemos trabajado con él, obteniendo su diagrama de fases [29] y que pudo ser verificado debido a que ya había sido estudiado en detalle por otros autores utilizando diferentes técnicas a la nuestra mediante simulación Monte Carlo [28,30,31]. Otra razón, para escoger dicha relación de diámetros, es que cuando la relación de tamaños es de 0.8 o menor el diagrama de fases se complica debido a la aparición de nuevas fases sólidas, tales como ciertas fases de Laves similares a las que forman ciertos compuestos intermetálicos. El diagrama de fases tiene un punto eutéctico, a bajas presiones el sistema es fluido, mientras que a altas la fase estable es un sólido de tipo cúbico centrado en las caras (fcc). El diagrama de fases se explica con más detenimiento en la sección 2.3 donde se muestra en la figura 2.2. Además cabe destacar que hay un hueco de miscibilidad en la fase sólida, es decir a presiones moderadas las dos fases sólidas fcc no son puras de tipo A o B, sino que tienen una pequeña solubilidad (solución sólida).

Ahora que conocemos cuando tiene lugar la transición líquido-sólido, podemos pasar a realizar estudios sobre la cinética de esta transición mediante la técnica de *Seeding NVT*. Antes de explicar esta técnica es importante entender "¿Qué es la nucleación?". La nucleación es el principio de una transición de fase [32]. La teoría más extendida para explicar este fenómeno es la teoría clásica de nucleación (CNT), que se basa en las ideas de Gibbs [33]. La teoría clásica de nucleación supone que los núcleos de cualquier tamaño que se forman en una fase metaestable se comportan como el material macroscópico (a pesar de su tamaño) y están separados de la fase metaestable por una interfase infinitamente delgada. De este modo la energía libre de formación de un núcleo de radio r puede

escribirse como la competición entre un término favorable que depende de la diferencia del potencial químico entre el líquido y el cristal, $\Delta\mu_v$, y uno desfavorable dominado por la energía libre interfacial. Así pues, si asumimos que el núcleo es una esfera de radio r , la energía libre de formación ΔG puede expresarse como:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_s \Delta\mu_v, \quad (1.1)$$

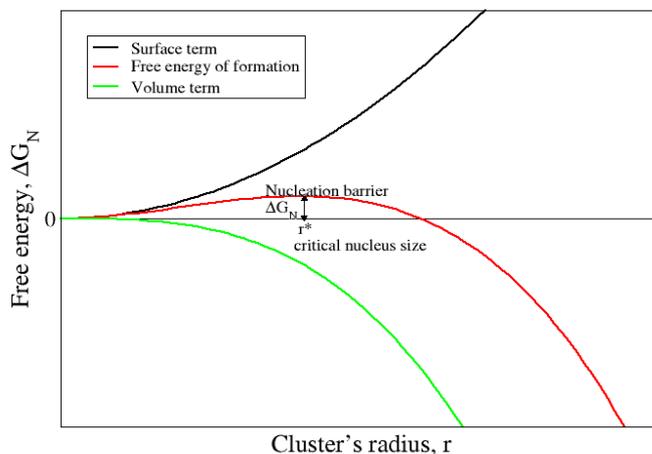


Figura 1.1: Representación esquemática de la dependencia de la energía libre con el radio del núcleo siguiendo la teoría clásica de nucleación. Podemos apreciar la energía interfacial o la contribución de la superficie en negro; la energía del *bulk* o la contribución de volumen, en verde; y el resultado de su suma, la energía libre de formación, en rojo.

donde ρ_s es la densidad del sólido bulk y γ es la tensión interfacial sólido-fluido. El primer término es el de superficie (la energía necesaria para formar la superficie del núcleo, que no es favorable) y un segundo término que es el de volumen (que tiene en cuenta que el potencial químico de la nueva fase es menor que el de la fase inicial, y es favorable a la formación del núcleo cristalino). Podemos ver la dependencia de estos términos y ΔG en función del tamaño del núcleo r representadas en la figura 1.1. Hay un máximo en la función ΔG , que se corresponde con el tamaño crítico del núcleo N_c , o el radio crítico r^* . Por debajo de este tamaño de núcleo la probabilidad de que el núcleo funda es mayor que la de que crezca y por encima la probabilidad de que crezca es mayor. Es importante tener en cuenta que la energía libre de núcleo crítico decrece al bajar la temperatura o al aumentar la presión, porque $\Delta\mu_v$ crece al estar en la región donde el sólido es la fase estable y cuanto más lejos estamos de la región de estabilidad del líquido [2].

En la técnica de *Seeding* se parte de una configuración donde el núcleo de la fase estable ya está formado. Esto nos permite acceder al estudio de la tasa de nucleación en condiciones más próximas a la transición de fase termodinámica, donde las tasas se vuelven prohibitivamente bajas. Es decir en zonas de menor metastabilidad del líquido, que si partiéramos simplemente de un líquido metaestable. Además como ya mencionamos nosotros vamos a usar el *Seeding* en el colectivo *NVT*, en el cual se consigue equilibrar el núcleo crítico a lo largo de la simulación, ya que, en un sistema finito con condiciones periódicas de contorno, el núcleo crítico se corresponde con el mínimo de energía libre

de Helmholtz [25]. Esto es una ventaja frente al uso del colectivo NPT en que el tiempo de vida del núcleo es mucho menor, porque la semilla funde o cristaliza todo el sistema. Esto da lugar a las dos principales desventajas de este colectivo: 1) se necesitan varias trayectorias para sacar un valor del tamaño del núcleo crítico, y 2) la corta vida del núcleo, hace que la estadística para obtener sus propiedades sea pobre. Más detalles sobre esta técnica pueden ser encontrados en la sección 2.4.

Por otro lado también estudiaremos la nucleación mediante simulaciones de nucleación homogénea también conocido como método de fuerza bruta, en las que el cluster se forma de manera espontánea. Como acabamos de mencionar este es un proceso activado y estocástico, por ello en las simulaciones de fuerza bruta la nucleación tarda mucho en ocurrir y el fluido debe de estar bajo una alta presión (condiciones de metaestabilidad alta) para que el evento tenga lugar en una escala de tiempo razonable. Se pueden encontrar más detalles sobre este método en la sección 2.7. Este método que permite el cálculo de la tasa de nucleación sin introducir sesgo en las simulaciones y sin tener que recurrir a la CNT, nos servirá para comparar los resultados obtenidos con los del *Seeding* y conocer la fiabilidad de este método novel.

1.2 Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la nucleación de cristales en este sistema binario de la transición de fase líquido-sólido para mezclas mediante simulación. El sistema de estudio es una mezcla binaria de esferas pseudo duras (PHS) con una relación de diámetros entre componentes de 0.85.

La cinética de cristalización se estudiará mediante dos métodos:

- El método conocido como *Seeding NVT*
- Simulaciones de nucleación homogénea sin sesgo.

De este modo obtendremos parámetros que describen la cinética como por ejemplo el número de partículas en el cluster crítico, la tasa de nucleación, o la barrera de energía libre de formación. Luego se compararán los resultados obtenidos entre si y con los calculados previamente por distintos métodos en la literatura para un sistema puro de PHS, para ver si los resultados obtenidos son coherentes con estos. Cabe remarcar la novedad que supone aplicar *Seeding NVT* a mezclas, ya que nunca se ha llevado a cabo, a pesar del interés y utilidad que esto tiene. Por ello la meta final en este trabajo es la adaptación de esta nueva metodología a una mezcla binaria.

Metodología

La Simulación Molecular permite recrear en el ordenador el comportamiento de un sistema compuesto por partículas para observarlo y calcular sus propiedades dinámicas y/o termodinámicas. Actualmente existen dos métodos de simulación, ambos parten de una configuración inicial de las partículas, pero se diferencian en cómo se mueven las partículas a partir de esta. En el método Monte Carlo (MC) se usa el algoritmo Metrópolis para hacer que las partículas se muevan según una distribución de probabilidad de Boltzmann, así se obtienen configuraciones representativas del sistema, que permiten calcular las propiedades promedio independientes del tiempo. Y en el método de la Dinámica Molecular (MD) las partículas se mueven resolviendo las ecuaciones del movimiento de Newton, de este modo se obtiene su trayectoria (posiciones y velocidades), y por tanto se pueden obtener propiedades dependientes del tiempo como son el coeficiente de difusión o la viscosidad. La MD presenta ciertas ventajas frente al método MC, como por ejemplo la posibilidad de paralelizar los cálculos, es decir, utilizar varios procesadores para simular (lo que permite utilizar sistemas con gran cantidad de partículas y simularlos durante largos periodos de tiempo) o la de poder simular sistemas fuera del equilibrio [34]. Por estos motivos en este trabajo se utilizará la Dinámica Molecular. A continuación se dan más detalles sobre la Dinámica Molecular y los métodos utilizados.

2.1 Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular simula el movimiento de las partículas resolviendo para cada una de ellas las ecuaciones de Newton. Para ello se calcula la fuerza que actúa sobre cada partícula, $F_i(t)$ como la derivada del potencial, U , en función de la posición, r_i [34].

$$\vec{F}_i(t) = m \cdot \vec{a}_i(t) = - \left(\frac{\partial U_i}{\partial r_i} \right) \quad (2.1)$$

Por lo que se necesita un potencial de interacción, cuya elección no es trivial y de la que se hablará en profundidad en la sección 2.2.

Una vez se conoce dicha fuerza, y sabiendo la posición y la velocidad de la partícula en cuestión, paquetes de Dinámica Molecular como GROMACS [5] permiten resolver las ecuaciones de Newton

utilizando diversos algoritmos, entre los cuales el algoritmo de Verlet es uno de los más utilizados [35]. Este algoritmo utiliza la posición actual y la posición inmediatamente anterior para obtener una nueva posición y una nueva velocidad para dicha partícula. Si se realiza este procedimiento para cada partícula se obtiene lo que se denomina una configuración. A continuación se repite el procedimiento de manera iterativa, calculando de nuevo el potencial y la fuerza que actúa sobre cada partícula y resolviendo las ecuaciones de Newton lo que da lugar a una serie de configuraciones. El conjunto de muchas configuraciones da una trayectoria, que se analizará y de la que se obtendrá la información deseada [34].

Sin embargo, hay que tener en cuenta una consideración adicional. En un sistema físico real normalmente la mayoría de las partículas están en el seno del material y sólo una pequeña parte está en la superficie (habitualmente una parte despreciable), por tanto generalmente las partículas no están en contacto con las paredes del sistema, sino rodeadas de otras partículas iguales. De modo que para que una simulación se asemeje lo más posible a la realidad es necesario aplicar las llamadas condiciones periódicas de contorno, que consisten en replicar la caja de simulación a largo de los tres ejes de forma indefinida. De esta manera, las partículas que se encuentran en la caja están rodeadas de más partículas idénticas, proporcionando un entorno correcto para simular el interior o "bulk" del sistema [34].

Por otro lado, para resolver las ecuaciones de Newton, es necesario que cada partícula tenga una posición y una velocidad inicial. La posición viene marcada por el estado en el que se encuentra el sistema con el que estemos tratando, un sólido por ejemplo tiene posiciones cristalinas concretas mientras que un fluido o un gas no. Por otro lado las velocidades iniciales se calculan según una distribución de Maxwell-Boltzmann a una determinada temperatura.

Además la simulación se puede realizar en diferentes colectivos dependiendo de las condiciones de trabajo deseadas. Así, añadiendo un termostato puede mantenerse la temperatura constante, por ejemplo mediante el reescalado de las velocidades, y añadiendo un barostato se puede controlar la presión. De este modo, manteniendo la presión y temperatura constantes, se pueden llevar a cabo las simulaciones en el colectivo NPT . Otro colectivo que va a ser usado es el canónico abreviado como NVT porque se mantiene el volumen y la temperatura constantes. En las anteriores abreviaciones N hace referencia a que el número de partículas también se mantiene constante.

2.2 Modelo

Tal y como se ha descrito en la sección 2.1, para poder predecir el movimiento de las partículas durante una simulación es necesario conocer la fuerza que actúa sobre cada partícula, y para ello es necesario conocer la energía de interacción entre ellas, el potencial, U .

Estrictamente dicha interacción debería calcularse mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo a partir de cierto número de partículas esto se hace inviable, debido al elevado coste computacional que conlleva. En estos casos es necesario el uso de un potencial empírico que sea capaz de reproducir el sistema deseado lo mejor posible. La elección de este potencial es de vital importancia ya que determinará la física del sistema a simular. En concreto para este trabajo se ha escogido uno de los potenciales más simples que existen, el potencial de esferas pseudo duras (PHS), una aproximación al potencial de esferas duras (HS) propuesta por Jover *et al.* [36]. Se decidió usar este potencial, para que el gasto computacional no fuera muy elevado, siendo el tiempo de cálculo

menor que para otros potenciales y porque existen muchos resultados previos con los que comparar nuestros resultados (aunque sean de sistemas de HS puros y no de mezclas).

El potencial de esferas duras supone que las partículas interactúan meramente mediante fuerzas repulsivas. De este modo cuando las esferas están alejadas o en contacto, la interacción es nula y si están solapando la interacción es infinita (es decir, el solapamiento está prohibido). La expresión matemática que define este potencial viene dada por la ecuación 2.2.

$$U_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2.2)$$

donde σ es el diámetro de las esferas y r es la distancia entre centros de partículas. Este potencial, aun siendo muy sencillo, sigue siendo investigado hoy en día, tratando de obtener una ecuación de estado que reproduzca correctamente los resultados [37, 38] o calculando su diagrama de fases [39]. Además, representa con bastante exactitud ciertos sistemas reales como suspensiones coloidales, emulsiones o polvos [40], capta la física de algunos aspectos de los fluidos macroscópicos como los fenómenos de transporte, y lo más interesante, es el sistema de partículas más sencillo que presenta una transición fluido-sólido, por lo que se emplea para investigar aspectos fundamentales de dicho equilibrio termodinámico [12, 40, 41].

Sin embargo, el potencial de esferas duras presenta un problema a la hora de llevar a cabo simulaciones de Dinámica Molecular. Esto es así porque al tratarse de un potencial discontinuo cuya derivada presenta una divergencia y por tanto, no puede implementarse en paquetes comerciales de MD como GROMACS [42], DL_POLY [43] o LAMMPS [44] (se requeriría un programa de MD especializado, es decir un código que calcule los impulsos resultantes de las colisiones elásticas entre partículas). Por ello en este trabajo usamos un potencial algo más suave, que sí permite cierto grado de solapamiento entre las partículas, que es continuo y derivable: el potencial de esferas pseudo duras. El potencial PHS es una función continua que viene dada por la ecuación 2.3, de tipo Lennard Jones:

$$U_{50,49}(r) = \begin{cases} 50 \left(\frac{50}{49}\right)^{49} \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{50} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{49} \right] + \epsilon & r < \left(\frac{50}{49}\right) \sigma \\ 0 & r \geq \left(\frac{50}{49}\right) \sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

donde ϵ es el parámetro energético que mide la atracción entre partículas y σ es el tamaño de las esferas, de forma análoga al modelo HS. La figura 2.1 muestra la representación de ambos potenciales.

Un factor a tener en cuenta, es que este potencial solamente reproduce los resultados de esferas duras cuando se cumple $T^* = k_B T / \epsilon = 1.5$, por lo que la temperatura debe mantenerse fija durante toda la simulación [19, 26, 36, 45]. σ para la interacción cruzada se calcula como la media aritmética: $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2}$.

2.2.1 Detalles de las simulaciones

El sistema de estudio es una mezcla binaria de esferas pseudo duras con relación de diámetros, $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 0.85$, para composiciones x_A de 0.98, 0.96 y 0.92. Estos sistemas casi puros tienen la

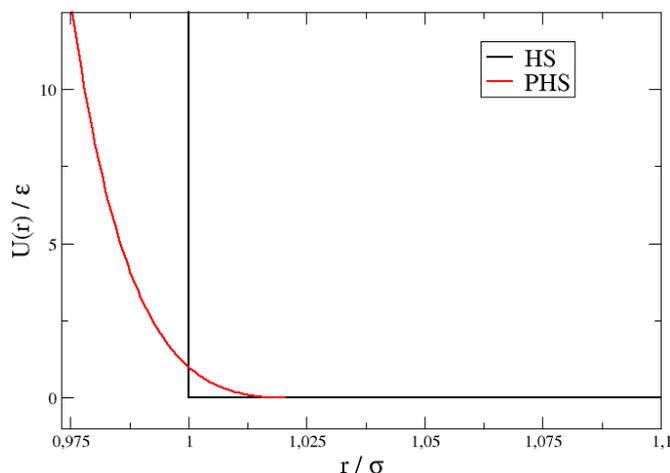


Figura 2.1: Representación del potencial de interacción de esferas duras (función discontinua, no permite solapamiento entre esferas), en negro, y del potencial de interacción de esferas pseudo-duras (función continua que permite cierto solapamiento entre esferas), en rojo.

ventaja de ser más fáciles de comparar con sistemas puros de esferas duras. Y la relación de diámetros elegida está justificada por el conocimiento previo que tenemos de este diagrama [29]. Las simulaciones se han llevado a cabo con el paquete de Dinámica Molecular, GROMACS 2018.1 [5, 42, 46] y las imágenes de las configuraciones se obtienen con el visualizador VMD [47].

Para implementar el modelo PHS en GROMACS, se utilizaron los parámetros del argón, es decir, un diámetro de las esferas de mayor tamaño de $\sigma_{AA} = 3.405 \text{ \AA}$, un parámetro de energía (medida de la fuerza efectiva de la atracción entre partículas) $\epsilon/k_B = 117.87 \text{ K}$ y una masa de $m = 39.946 \text{ u}$. Aunque los resultados se presentarán en unidades reducidas: el volumen $V^* = V/\sigma_{AA}^3$, la densidad $\rho^* = (N/V)\sigma_{AA}^3$, la temperatura $T^* = k_B T/\epsilon$, la presión $P^* = P\sigma_{AA}^3/k_B T$ (N es el número de partículas en el sistema) y el tiempo $t^* = t\sqrt{k_B T/(m\sigma_{AA}^2)}$. Además la fracción de empaquetamiento para un sistema puro se expresa como $\eta = \rho^* \pi/6$, y para mezclas $\eta = \frac{\pi [(N_A \times 0.3405)^3 + (N_B \times 0.3405 \times 0.85)^3]}{6V}$ donde N_i es el número de partículas de tipo i en el volumen en $\text{nm}^3 V$.

Ya que usamos el modelo de esferas pseudo duras [36], explicado en la sección 2.2, la temperatura se mantuvo constante en todo momento a $T^* = k_B T/\epsilon = 1.5$ (que corresponde a 179.9 K cuando se usan los parámetros para PHS del argón), dado que a esta temperatura el potencial PHS exhibe un comportamiento muy similar al de esferas duras [19, 26, 36, 45].

Las ecuaciones de movimiento se integraron usando un paso de tiempo de 2 fs (lo que en unidades reducidas corresponde a un paso de tiempo de unos $t^* = 0.001136$), usando el integrador de velocidad Verlet [35]. Por otro lado para controlar la presión se usó el barostato Parrinello-Rahman [48], con tiempo de relajación de 2 ps ($t^* = 1.136$). A la vez que la temperatura del sistema se controló reescalando las velocidades con un término estocástico [49], con un tiempo de relajación de 1 ps ($t^* = 0.56786$).

2.3 Diagrama de fases

El diagrama de fases que usamos en este trabajo ha sido calculado previamente por nosotros [29], y concuerda con el estimado mediante el cálculo de energías libres por Kranendonk y Frenkel [30]. El diagrama se presenta en la figura 2.2 y presenta un punto eutéctico, a bajas presiones el sistema es fluido y a altas presiones se forma un sólido con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Presenta también un hueco de miscibilidad, i.e., la presencia de disoluciones sólidas. Las fases sólidas no son puras, sino que tienen cierta solubilidad de partículas de tipo *B* cuando el sólido es de tipo *A* mayoritariamente y viceversa. También presentamos el diagrama de fases calculado mediante energías libres por Hynninen *et al.*, en el cual se supuso que no hay soluciones sólidas, sino que el sólido es siempre puro [28].

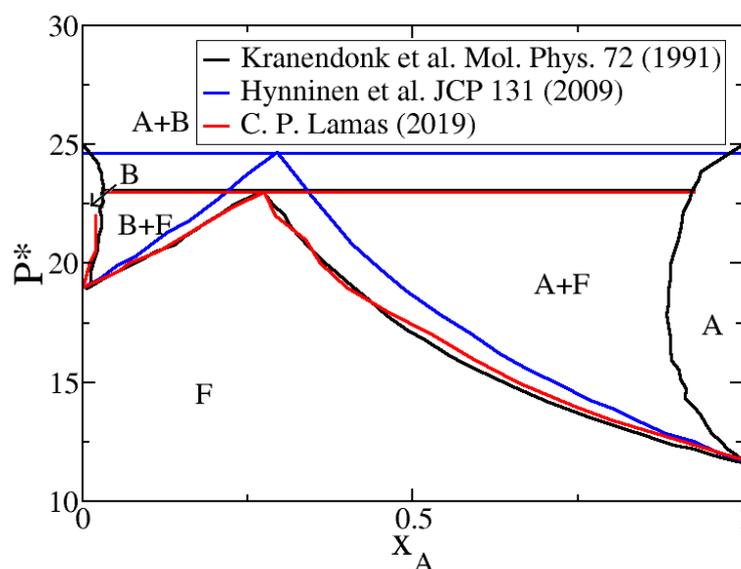


Figura 2.2: Diagrama de fases para una mezcla binaria de HS con relación de diámetros 0.85. En la figura, A representa la fase sólida *A*, B la fase sólida *B*, y F la fase líquida. Ambas fases sólidas son de tipo fcc.

Para estudiar el diagrama de fases de una mezcla binaria de esferas duras con relación de diámetros, $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 0.85$, se usó el método de coexistencia directa [50–52]. Para ello se pone en contacto un bloque de sólido con un bloque fluido, produciendo de este modo una interfase que permite el crecimiento de una de las fases sin la necesidad de un aporte de energía para crear la interfase.

En las simulaciones se fija la presión y la composición del fluido evoluciona a lo largo de la simulación para alcanzar la composición de equilibrio, es decir para igualar los potenciales químicos de las fases [53]. Una vez se ha alcanzado el equilibrio se puede medir la concentración de la disolución, que se tomará como la concentración de equilibrio y nos servirá para representar un punto del diagrama de fases.

2.4 Obtención de la tasa de nucleación por *Seeding*

La cristalización de un fluido puro es un proceso de dos etapas en el que primero se forma un núcleo cristalino suficientemente grande que luego crece de forma irreversible. El núcleo cristalino que

determina el final de la nucleación y el principio del crecimiento es el núcleo crítico y es aquel que tiene un probabilidad de fundir o crecer del 50% [54,55]. Este estado se corresponde con el máximo de la barrera de energía libre de Gibbs entre el sólido y el fluido metaestable y aparece como resultado del balance entre la ganancia resultante de que el potencial químico de la fase nueva es más baja y el coste de crear una interfase. En ausencia de superficies o impurezas, esta barrera de energía libre solo se supera debido a fluctuaciones térmicas, por ello la nucleación es considerada un evento poco frecuente. Además, los tiempos de vida o el tamaño típico de los núcleos son pequeños ambos teniendo lugar en la nanoescala. Esto hace que estudiar la nucleación sea una tarea más bien complicada. La simulación por ordenador se ha convertido en una herramienta valiosa para el estudio de la nucleación debido a que nos da acceso a la escala temporal y espacial que es relevante [2,56,57]. El hecho de que el tiempo de vida del núcleo crítico es muy corto y el tiempo en el que se da la nucleación es muy largo, hace necesario el empleo de técnicas especiales para eventos poco frecuentes. Frente a otros métodos que son muy costosos computacionalmente [16], tenemos la técnica *Seeding* [10,17–22].

El *Seeding* combina simulaciones de Dinámica Molecular con la CNT para obtener una estimación de la tasa de nucleación. Partimos de la ecuación 1.1 que nos da el coste de crear un núcleo esférico y la derivamos con respecto a r , para encontrar su máximo, que cumple la condición $\frac{\partial G}{\partial r} = 0$. De esta forma podemos despejar el valor del radio crítico del cluster obteniendo la ecuación 2.4.

$$r^* = \frac{2\gamma}{\rho_s |\Delta\mu|} \quad (2.4)$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación 1.1 obtenemos que la altura de la barrera de energía libre se puede calcular con la ecuación 2.5:

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta\mu^2\rho_s^2}. \quad (2.5)$$

La ecuación 1.1 se puede escribir a su vez en función de N_c . Para ello suponiendo otra vez que el cluster es esférico despejamos r^* de la expresión para la densidad del sólido:

$$\rho_s = \frac{N}{4/3\pi r^{*3}}, \quad (2.6)$$

y lo sustituimos en la ecuación 1.1. De esta forma obtenemos la ecuación 2.7.

$$\Delta G = (36\pi)^{1/3} \left(\frac{N}{\rho_s}\right)^{2/3} \gamma - N|\Delta\mu| \quad (2.7)$$

Derivando la ecuación 2.7 con respecto a N y con la condición $\frac{\partial G}{\partial N} = 0$ obtenemos el número de partículas en el cluster crítico:

$$N_c = \frac{32\pi\gamma^3}{3\rho_s^2|\Delta\mu|^3} \quad (2.8)$$

Combinando las ecuaciones 2.5 y 2.8 se obtiene la altura de la barrera de energía libre:

$$\Delta G = \frac{N_c|\Delta\mu|}{2}. \quad (2.9)$$

$|\Delta\mu|$ se calcula por integración termodinámica como se presenta en la sección 3.2.1.1.

La ecuación utilizada para calcular la tasa de nucleación proviene de su relación con ΔG que establece la CNT como se ve en la ecuación 2.10 [54]:

$$J = \zeta f^+ \rho_f \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

donde ρ_f es la densidad de la fase fluida, f^+ es la frecuencia con la que las partículas se incorporan al cluster crítico, que llamaremos tasa de agregación, y ζ es el factor de Zeldovich, que se relaciona con la curvatura del perfil de energía libre en el máximo, ver la figura 1.1. De acuerdo con la CNT este término viene dado por la ecuación 2.11:

$$\zeta = \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{6\pi k_B T N_c}\right)}. \quad (2.11)$$

Además la tasa de agregación se puede determinar con la ecuación 2.12:

$$f^+ = 24D \frac{N_c^{2/3}}{\lambda^2} \quad (2.12)$$

donde D es la constante de difusión del fluido y λ es un parámetro del orden del diámetro de la partícula [58, 59], y al que le asignaremos el valor $\lambda = \sigma/4$ [19].

Al llevar a cabo un experimento, la influencia del tipo de disolvente en la dinámica de las partículas coloidales no puede ser obviada, debido a las interacciones hidrodinámicas. En las simulaciones no se incluye el solvente de forma explícita, pero se quiere que los resultados sean comparables con los experimentales. Por ello, con objetivo de poder comparar nuestros cálculos con medidas experimentales la J se suele expresar en unidades del tiempo promedio que tarda una partícula en recorrer una distancia igual a su diámetro molecular : $\tau_D = \sigma_{AA}^2/(6D)$, donde D es la constante de difusión del fluido, por la relación de Einstein $6D$ es la pendiente en el régimen difusivo del desplazamiento cuadrático medio frente al tiempo. De este modo la tasa de nucleación se puede expresar en unidades reducidas como: $J^* = J\sigma_{AA}^3\tau_D$.

Poniendo como ejemplo el sistema que nos atañe, para estimar N_c generamos un sistema fluido equilibrado a una presión, P , en el cual se recorta una esfera para insertar un cristal esférico. Esta semilla es recortada a su vez de un sólido fcc del componente A equilibrado a ese mismo valor de presión, P . A continuación llevamos a cabo las correspondientes simulaciones y hacemos un seguimiento del tamaño de la semilla insertada. Este proceso se repite para cada valor de P estudiado.

Hasta ahora en la mayoría de los casos las simulaciones se hacían en el colectivo NPT , en el cual, el núcleo es crítico cuando la probabilidad de que el núcleo funda o crezca hasta cristalizar el sistema es 1/2 y para hallarlo se requiere llevar a cabo numerosas simulaciones. Recientemente se ha implementado el método de *Seeding* para un sistema puro de PHS en el colectivo NVT [25]. En un sistema finito, como el que se utiliza en simulaciones, es posible tener un cluster sólido en equilibrio con el fluido siempre y cuando la densidad promedio del sistema se encuentre en la zona de coexistencia. Estas configuraciones con clusters estables corresponden a un mínimo en la energía libre de Helmholtz (A) frente al número de partículas del cluster [11, 60, 61]. Por otro lado estos cristales equilibrados en el NVT , como hemos visto, corresponden también a un máximo en la energía libre de Gibbs frente al número de partículas en el colectivo NPT , donde el núcleo está en equilibrio inestable con el fluido [25]. Conociendo esto parece más interesante el estudio del cluster mediante el colectivo NVT ya que de esta manera el cluster crítico se estudia durante un tiempo largo, lo cual nos dará mayor estadística acerca de su tamaño y por tanto podemos esperar resultados de N_c más precisos. Otra ventaja es que necesitaremos una simulación únicamente para cada sistema.

2.4.1 Detalles de las simulaciones

Para preparar las configuraciones de partida para las distintas configuraciones, partimos de dos sistemas con tamaños de 101242 y 20103 partículas. Los sistemas de PHS son puros y se componen de un fluido en el cual se ha equilibrado una semilla de sólido. En el primer sistema el cluster crítico contiene en torno a 16100 partículas y en el segundo 2400. A partir de estos sistemas se fue modificando la composición del sistema gradualmente para equilibrar el sistema con las composiciones de estudio, x_A , 0.98, 0.96 y 0.92. Únicamente se cambia la composición del fluido, el sólido es puro, pero según lo visto en el trabajo previo que hemos hecho de coexistencia directa esto no supone un problema ya que a lo largo de la simulación el sólido cercano a la interfase alcanza la composición de equilibrio [29]. Antes de correr una simulación *NVT* para equilibrar el sistema, se lleva a cabo una simulación corta *NPT* con la finalidad de obtener diferentes tamaños del sistema para una misma composición y hacer la caja de simulación un poco más pequeña. Esto se hace porque al ir aumentando el número de partículas de menor tamaño (a medida que aumenta x_A) se necesita un tamaño de caja menor para equilibrar un núcleo crítico. Se muestra un esquema del proceso en la figura 2.3. Se darán más detalles de cómo se construyeron los sistemas en la sección 3.2.1.2.

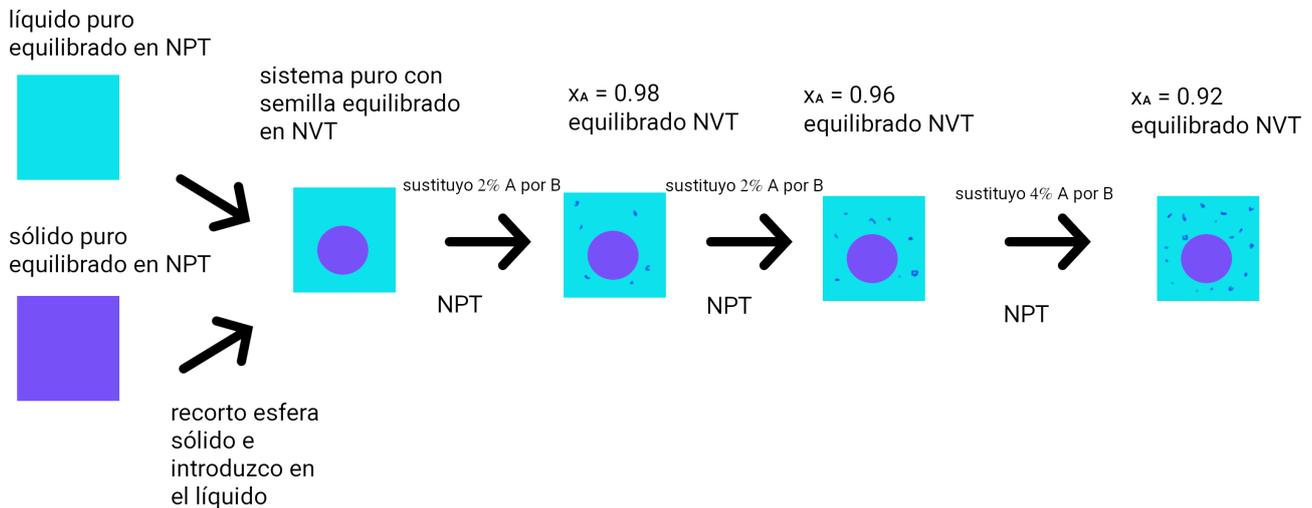


Figura 2.3: Esquema del proceso de creación de los sistemas. En azul claro tenemos el fluido de A, en morado el sólido de A y los puntos azul oscuro representan partículas de B. Sometiendo al sistema a distintas presiones en la simulación *NPT*, de 10000 pasos de simulación ($t^* = 11.36$), obtendremos distintos tamaños del sistema para una misma composición.

Las cajas de simulación son cúbicas, los volúmenes de los sistemas de partida, la composición global y el número de partículas total con los que han simulado los diferentes sistemas, se encuentran en la tabla 2.1.

Sistema	x_A	V^*	N
I	0.98	102476.21	
II	0.98	102740.19	
III	0.98	103433.65	
IV	0.96	102309.80	
V	0.96	101936.62	101242
VI	0.96	101607.92	
VII	0.92	99906.89	
VIII	0.92	100144.55	
IX	0.92	100747.11	
X	0.98	20299.72	
XI	0.98	20309.98	
XII	0.98	20329.45	20103
XIII	0.96	20109.58	
XIV	0.96	20140.61	

Tabla 2.1: Composiciones del sistema x_A y volúmenes de los sistemas de partida, V^* , para las simulaciones de *Seeding* en el colectivo NVT . En todos los sistemas el sólido insertado es fcc con PHS tipo A.

2.5 Parámetro de orden

La nucleación y crecimiento del sólido se monitoriza mediante la observación de la evolución del número de partículas pertenecientes a la fase sólida en la simulación. Las partículas se identificaron como sólidas o fluidas usando parámetros de orden promediados localmente, según proponen Lechner y Dellago [62]. Dos partículas se consideran primeras vecinas si la distancia entre ellas es menor aproximadamente que la del primer mínimo en la función de distribución radial del sólido (nosotros hemos tomado 0.453 nm). Los parámetros de orden de enlace están basados en los armónicos esféricos, y más concretamente, el método que vamos a usar se basa en la media de los vectores complejos de orden de enlace de los primeros vecinos de la partícula y de la partícula misma. Así pues en este parámetro se tiene en cuenta información estructural de los primeros y segundos vecinos [62]. Los vectores complejos de una partícula i se definen como se indica en la ecuación 2.13 [63]:

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_B(i)} \sum_{j=1}^{N_B(i)} Y_{lm}(r_{ij}) \quad (2.13)$$

donde $N_B(i)$ es el número de primeros vecinos de la partícula i , l es un número entero, m es otro número entero entre $-l$ y l , $Y_{lm}(r_{ij})$ son los armónicos esféricos, y (r_{ij}) es el vector que va desde la partícula i a la j . Por otro lado el parámetro de orden que vamos a usar es el propuesto por Lechner y Dellago, $\bar{q}_l(i)$, que se calcula según la ecuación 2.14:

$$\bar{q}_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(i)|^2} \quad (2.14)$$

donde

$$\bar{q}_{lm}(i) = \frac{1}{\tilde{N}_B(i)} \sum_{k=0}^{\tilde{N}_B(i)} q_{lm}(k) \quad (2.15)$$

donde la suma que va de $k = 0$ a $\tilde{N}_b(i)$ incluye todos los vecinos de la partícula i y a esta misma. $q_{lm}(i)$ son los vectores de orden de enlace local. Promediando cada partícula con su primera capa de coordinación obtenemos $\bar{q}_l(i)$.

En este trabajo usaremos el parámetro \bar{q}_6 nos permite distinguir entre entornos locales fluidos y sólidos. La distancia (entre centros de partículas) de corte usada para considerar dos esferas como vecinas, r_c^* es 1.33σ y se toma porque está en torno al mínimo de la función de distribución por pares del sólido.

Tras calcular \bar{q}_6 , para unas 1000 configuraciones de un sistema equilibrado sólido y uno fluido de 1000 partículas, el valor de $\bar{q}_{6,limit}$ para discernir un sólido de un fluido, se fijará atendiendo a el criterio de *mislabelling* que veremos en la sección 2.6, donde también se dan las ecuaciones obtenidas para el cálculo de $\bar{q}_{6,limit}$ en función de la presión.

Una vez se identifica el estado de agregación de las partículas, se puede seguir el tamaño del núcleo sólido de mayor tamaño usando un algoritmo de análisis de núcleos [64]. Las esferas con $\bar{q}_6 > \bar{q}_{6,limit}$ se consideran parte del sólido. Esto nos permitirá ser capaces de determinar el tamaño del cluster en las simulaciones que haremos tanto de fuerza bruta como de *Seeding*.

2.6 Criterio de *mislabelling*

El principal inconveniente de la técnica *Seeding* es la arbitrariedad a la hora de escoger el tamaño del núcleo crítico ya que diferentes maneras de obtener el número de partículas sólidas pertenecientes al cluster llevan a discrepancias de varios ordenes de magnitud en la tasa de nucleación [65]. Este problema se ve resuelto con el criterio de *mislabelling* [19]. Este criterio consiste en elegir el parámetro de orden de forma que el número de partículas mal etiquetadas en el seno del sólido sea el mismo que en el seno del fluido. De esta manera, para PHS se ha visto que se obtienen tasas de nucleación consistentes con métodos más rigurosos que no dependen del parámetro de orden como por ejemplo el *Umbrella Sampling* y el método sin sesgo de nucleación espontánea que además no depende de la CNT [19, 25, 66]. Además también se han obtenido buenos resultados en el cálculo de la tasa de nucleación en sistemas Lennard-Jones [19], NaCl [67], de hielo en agua pura [18, 20, 68–70], de hielo desde soluciones salinas [71, 72] y de coloides cargados [73]. Por tanto, a pesar de que los resultados del *Seeding* dependen del parámetro de orden escogido, si se usa junto con el criterio de *mislabelling* se obtienen resultados congruentes con los obtenidos por otros métodos.

En la figura 2.4 vemos un ejemplo de cómo se elige el valor umbral del parámetro $\bar{q}_{6,limit}$. Se representa el porcentaje de partículas mal etiquetadas frente al valor asignado al umbral $\bar{q}_{6,t}$ para un fluido y un sólido a la misma presión. El $\bar{q}_{6,t}$ que utilizamos es aquel donde se produce el corte de ambas curvas $\bar{q}_{6,limit}$, es decir tomamos el valor que conduce al mismo valor promedio de partículas mal etiquetadas en las dos fases. En el ejemplo puesto el porcentaje de partículas mal etiquetadas para una fase *bulk* sería un poco menos del 0.02% es decir 2 de cada 10000 partículas se etiqueta de forma errónea tanto para el fluido como para el sólido. Como se mencionó en la sección 2.5 las esferas con $\bar{q}_6 > \bar{q}_{6,limit}$ se consideran sólidas, por lo que en este ejemplo se considerarán sólidas las partículas con $\bar{q}_6 > 0.357$ y líquidas las partículas con $\bar{q}_6 < 0.357$.

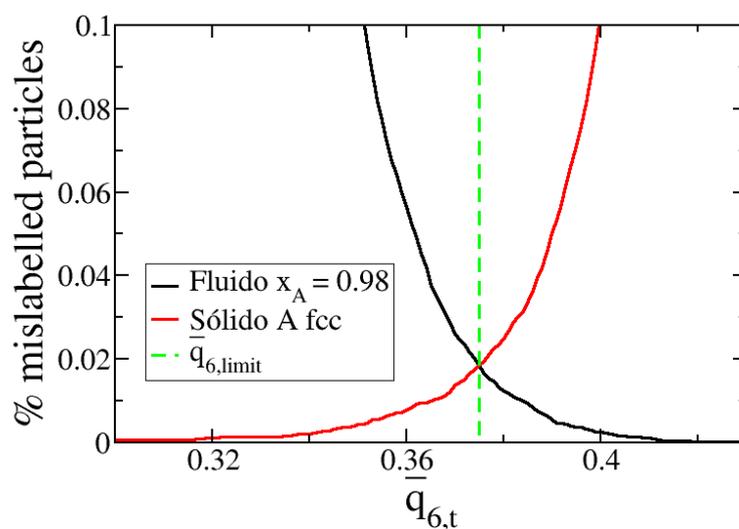


Figura 2.4: Porcentaje de partículas mal etiquetadas para un sistema de sólido A fcc *bulk* (curva roja), y un sistema fluido con composición $x_A = 0.98$ y $P^* = 12$ (curva negra) en función del valor de $\bar{q}_{6,t}$ usado para distinguir entre entornos locales fluidos y sólidos. La línea discontinua verde indica el punto de corte de las curvas, es decir el valor de $\bar{q}_{6,limit}$.

En la figura 2.5 se muestra un ejemplo del ajuste de $\bar{q}_{6,limit}$ frente a la presión, que se ha llevado a cabo para cada una de las composiciones de estudio. Este ajuste se usará para calcular el valor de $\bar{q}_{6,limit}$ que se utilizará en el análisis de núcleos en cada simulación en función de la presión que presente.

Los umbrales utilizados para discriminar entre un entorno local fluido y uno sólido, para cada uno de los sistemas estudiados en nuestro trabajo, se pueden calcular según las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.18, que han sido calculadas para distintas composiciones del fluido.

$$x_A = 0.98 \rightarrow \bar{q}_{6,limit} = 0.0182P^* + 0.139 \quad (2.16)$$

$$x_A = 0.96 \rightarrow \bar{q}_{6,limit} = 0.0191P^* + 0.127 \quad (2.17)$$

$$x_A = 0.92 \rightarrow \bar{q}_{6,limit} = 0.0169P^* + 0.154 \quad (2.18)$$

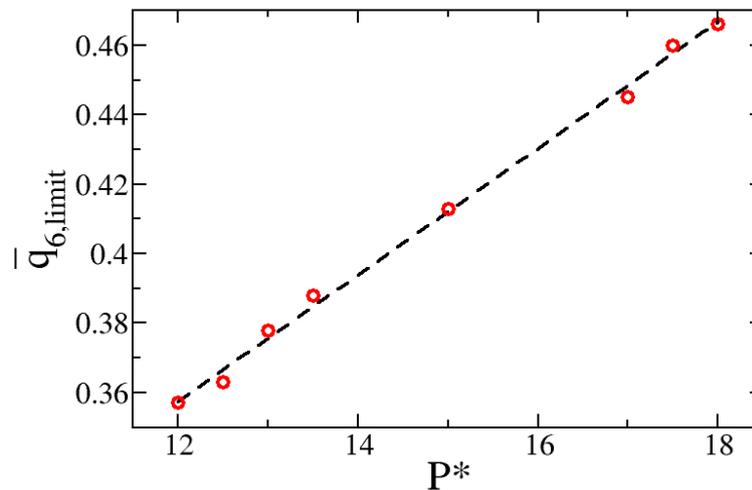


Figura 2.5: Los círculos rojos representan el valor de $\bar{q}_{6,limit}$ en función de la presión, según el criterio de *mislabelling* para un sistema de sólido A fcc, y un sistema fluido con composición $x_A = 0.98$. La línea negra discontinua representa el ajuste lineal que se ha llevado a cabo para calcular posteriormente el valor de $\bar{q}_{6,limit}$ en función de la presión de la simulación que se quiere analizar.

2.7 Nucleación espontánea

El método de nucleación espontánea, también comúnmente conocido como método de fuerza bruta, al igual que otros métodos, parte de un sistema fluido metaestable equilibrado. A continuación se simula el sistema el tiempo necesario para que se produzca un evento espontáneo de nucleación de la fase cristalina. Esta técnica nos proporciona una medida directa de la tasa de nucleación cristalina y, en combinación con la CNT (ver ecuación 2.10), se puede obtener también una estimación de la barrera de nucleación, ΔG [59]. Para poder calcular la tasa de nucleación a partir de simulaciones MD de fuerza bruta deben cumplirse tres requisitos:

- El orden de magnitud temporal requerido para que se origine un cluster crítico debido a una fluctuación espontánea tiene que ser accesible a las simulaciones de MD (del orden de los ns o μs).
- El sistema debe ser mucho más grande que el núcleo crítico. Esto es así porque se trabaja en condiciones periódicas de contorno, y si un núcleo precrítico llegase a interactuar consigo mismo, favorecería el crecimiento del cristal en toda la caja de simulación dando lugar a una sobreestimación de las tasas de nucleación.
- Se deben hacer varias simulaciones independientes, hasta ser capaces de tener una estadística representativa del evento de nucleación. Esto es debido a que la nucleación es un evento estocástico que idealmente sigue una distribución de Poisson [2].

Estas condiciones suelen ser difíciles de alcanzar, ya que por ejemplo para cumplir la primera nos encontramos que el sistema debe simularse durante largos periodos de tiempo, porque la nucleación es un evento poco frecuente, y, salvo en condiciones de alta metaestabilidad, suele ocurrir en tiempos mayores a los accesibles mediante simulación. Además cuanto más grande es el sistema, más costosas son las simulaciones (el tiempo de simulación escala con N^2 o con N utilizando listas de vecinos). Por esta razón este método normalmente solo se puede aplicar a fluidos altamente sobrecomprimidos o a presiones muy superiores a la presión de equilibrio de fases. En estados de baja metaestabilidad, la barrera de energía libre de nucleación es muy elevada, de modo que la probabilidad de formación de un núcleo crítico es muy pequeña. Por otro lado debemos tener en cuenta que presiones demasiado altas tampoco son recomendables porque la dinámica del sistema y por tanto el crecimiento del núcleo sería excesivamente lento. A su vez también hay que tener cuidado con que no se produzcan varios eventos de nucleación espontáneos, ya que eso dificultaría la evaluación de la tasa de nucleación. Estos factores usualmente limitan la región donde es posible utilizar el método de fuerza bruta a un intervalo pequeño de presiones. A pesar de esto en la literatura hay numerosos casos en los que se ha aplicado este método de manera exitosa [2]. En nuestro caso somos capaces de usar este método porque simulamos un sistema simple de dinámica rápida como es el modelo PHS. El interés de la nucleación espontánea en este caso es que nos ofrece una J que no se basa en la CNT y que no tiene sesgo, por ello es de utilidad al comparar con otros métodos como el de *Seeding* que sí dependen de la CNT para ver si las aproximaciones llevadas a cabo son válidas, y si obtenemos valores congruentes.

La tasa de nucleación, J , se define en la ecuación 2.19 [59]:

$$J = \frac{1}{\langle t \rangle \langle V \rangle} \quad (2.19)$$

donde $\langle t \rangle$ es el tiempo medio de nucleación, calculado como el tiempo en el cual el tamaño del mayor cluster sólido del sistema crece rápidamente (en simulaciones *NPT* coincide con un incremento

abrupto de la densidad del sistema), y $\langle V \rangle$ es el volumen medio de la caja de simulación. Esta expresión sólo es válida cuando se forma un único núcleo, condición que se cumple a las presiones a las que trabajamos. Que solo crece un núcleo se sabe porque si el sistema cristaliza después de un largo periodo de inducción, lo hace a través de un único e improbable evento de nucleación (la probabilidad de que ocurran dos o mas eventos improbables simultáneamente es prácticamente nula).

Aunque este método no nos permite obtener un valor de ΔG preciso, como el que se obtendría con técnicas como el *Umbrella Sampling* [14], se puede hacer una estimación de este valor. Para ello se usa la relación entre J y ΔG dada por la CNT que se presentó en la ecuación 2.10.

2.7.1 Detalles de las simulaciones

Las tasas de nucleación se calcularon realizando 10 simulaciones independientes de la cristalización, para cada presión y composición. Para ello se empleó el colectivo NPT y sistemas cúbicos compuestos de 7000 partículas fluidas. Para determinar el tiempo en el cual el tamaño del cluster sólido crece rápidamente se usaron dos métodos que dan el mismo resultado. Por un lado se calculó la densidad frente al tiempo, determinado cuando hay un cambio brusco en esta. Por otro lado la evolución del tamaño del sólido se sigue con ayuda del parámetro de orden \bar{q}_6 propuesto por Lechner y Dellago [62], como se describe en la sección 2.5.

Resultados y discusión

Según vimos en la ecuación 2.9, en el método de *Seeding* la barrera de energía libre para la nucleación ΔG se obtiene a partir de la diferencia de potenciales químicos entre la fase fluida y la sólida $\Delta\mu$ y del tamaño de cluster crítico N_c . Y una vez tenemos ΔG podemos proceder al cálculo de la tasa de nucleación J . Empezaremos presentando las ecuaciones de estado en la sección 3.1 ya que serán necesarias para los cálculos de las posteriores secciones. En la sección 3.2.1.1 vemos cómo se calcula $\Delta\mu$ por integración termodinámica y en la sección 3.2.1.2 cómo se estima N_c . Con estos valores podemos calcular la energía libre interfacial γ como se ve en la sección 3.2.2. Y combinando los parámetros obtenidos en estas secciones evaluamos J en la sección 3.2.3. Por último daremos la tasa de nucleación espontánea mediante simulaciones de larga duración en la sección 3.3.

3.1 Cálculo de la ecuación de estado

Empezamos explicando cómo se obtuvieron las ecuaciones de estado, ya que más adelante se usará el volumen molar parcial de la especie A en el cálculo del potencial químico.

Para los sistemas puros calculamos las ecuaciones de estado a partir de simulaciones de las fases *bulk* a lo largo de la isoterma de interés. Es decir realizamos varias simulaciones a diferentes presiones en el colectivo NPT y sacamos el volumen promedio de las simulaciones una vez se ha alcanzado el equilibrio. El volumen total de la caja dividido por el número de partículas coincide con el volumen molar parcial de la especie A (que es el único componente del sistema). Para el sólido ajustamos el volumen molar parcial de la especie A $V_A(P)$ a un polinomio de grado 2, y para el fluido a uno de grado 3, obteniendo las siguientes ecuaciones de estado:

$$x_A = 1 \rightarrow V^*(P^*)/N = V_A^{*s} = -4.37 \times 10^{-5} P^{*3} + 2.945 \times 10^{-3} P^{*2} - 7.24 \times 10^{-2} P^* + 1.47 \quad (3.1)$$

$$x_A = 1 \rightarrow V^*(P^*)/N = V_A^{*f}(P^*) = 8.8 \times 10^{-4} P^{*2} - 4.089 \times 10^{-2} P^* + 1.41652 \quad (3.2)$$

donde en V_A^i el superíndice i representa la fase, $f = \text{fluido}$, $s = \text{sólido}$.

Para los sistemas de mezclas es decir con esferas de tipo A y B , calculamos el volumen molar parcial de A a partir de la definición:

$$V_A = \frac{\partial V}{\partial N_A} \quad (3.3)$$

a N_B constante. Para obtener V_A^f a las composiciones de interés, resolvemos dicha derivada de forma numérica. Para ello simulamos a la composición correspondiente x_A , un fluido de 1000 partículas y a su vez simulamos otros dos sistemas, uno en el que se han extraído 5 partículas de A , y otro en el que se han añadido.

Es decir llevamos a cabo un total de 3 simulaciones para cada presión. El número de partículas que se sustraen o adicionan es pequeño ya que calculamos el incremento del volumen molar y para ello suponemos que la concentración apenas cambia. A su vez no se toma un valor menor de partículas para que la diferencia entre los volúmenes de los sistemas sea estadísticamente significativa en un tiempo asequible de simulación. Una vez han equilibrado los sistemas se obtiene V_A^{*f} siguiendo los siguientes pasos:

- Se obtiene el volumen medio de los sistemas.
- Calculamos la diferencia de volumen que se produce al añadir ΔV_+^* o sustraer las 5 partículas de A al sistema ΔV_-^* .
- Dividimos ΔV_+^* y ΔV_-^* entre el número de partículas a las que se debe dicho cambio, que en este caso serían 5.
- Hacemos la media entre los 2 valores obtenido en el punto anteriores para calcular el volumen molar parcial de A V_A^{*f} .

Para las distintas composiciones, ajustamos $V_A^{*f}(P^*)$ a polinomios de grado 2, obteniendo para cada una de las concentraciones el volumen molar parcial en función de la presión (la ecuación de estado):

$$x_A = 0.98 \rightarrow V_A^{*f}(P^*) = 1.10 \times 10^{-3} P^{*2} - 4.690 \times 10^{-2} P^* + 1.45754 \quad (3.4)$$

$$x_A = 0.96 \rightarrow V_A^{*f}(P^*) = 1.72 \times 10^{-3} P^{*2} - 6.668 \times 10^{-2} P^* + 1.61605 \quad (3.5)$$

$$x_A = 0.92 \rightarrow V_A^{*f}(P^*) = 6.3 \times 10^{-4} P^{*2} - 3.274 \times 10^{-2} P^* + 1.35298 \quad (3.6)$$

Comprobamos que con el modelo PHS se obtienen ecuaciones de estado congruentes con la bibliografía de HS [29]. En la figura 3.1 presentamos la ecuación de estado obtenida para el sólido puro, que como podemos ver concuerda con la ecuación teórica de Speedy *et al.* [74]. Y en la figura 3.2 se comparan los volúmenes molares parciales de A para distintas concentraciones del fluido, con los volúmenes molares obtenidos con la ecuación de Mansoori *et al.* para $x_A = 1$ y $x_A = 0.92$ [75]. Observamos que no hay una diferencia significativa entre las ecuaciones de estado a diferentes concentraciones del fluido, sobre todo a bajas presiones. A su vez mostramos que nuestras ecuaciones son coherentes con aquellas presentadas por Mansoori *et al.*, donde tampoco se ve apenas diferencia entre los volúmenes molares de un fluido puro y uno con composición $x_A = 0.92$ (tener en cuenta que en el artículo dan el volumen molar total y no el parcial de A como nosotros). El volumen molar parcial de A es muy similar al

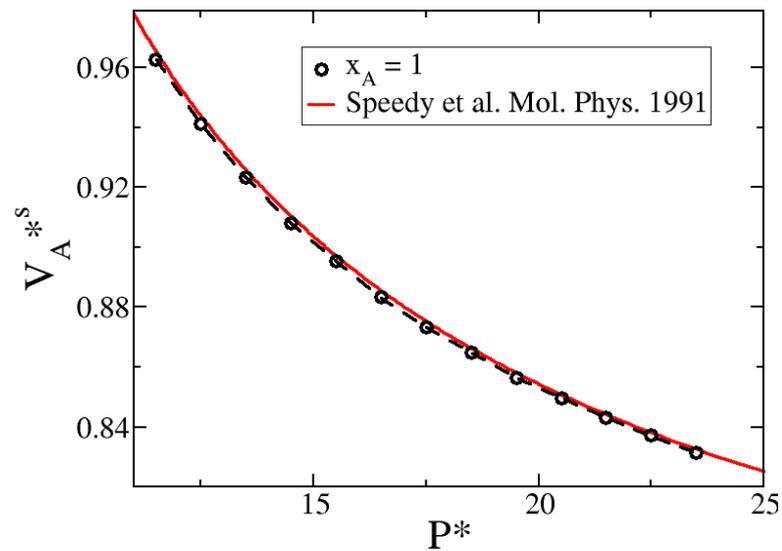


Figura 3.1: Ecuación de estado para el sólido. En negro nuestros datos y su ajuste cúbico para el sólido puro fcc de esferas tipo A . En rojo se presenta la ecuación de estado teórica presentada por Speedy *et al.* [74].

volumen molar total para bajas concentraciones, ya que el fluido está compuesto por partículas de A en más de un 90%, es decir sigue la ley de Raoult [76].

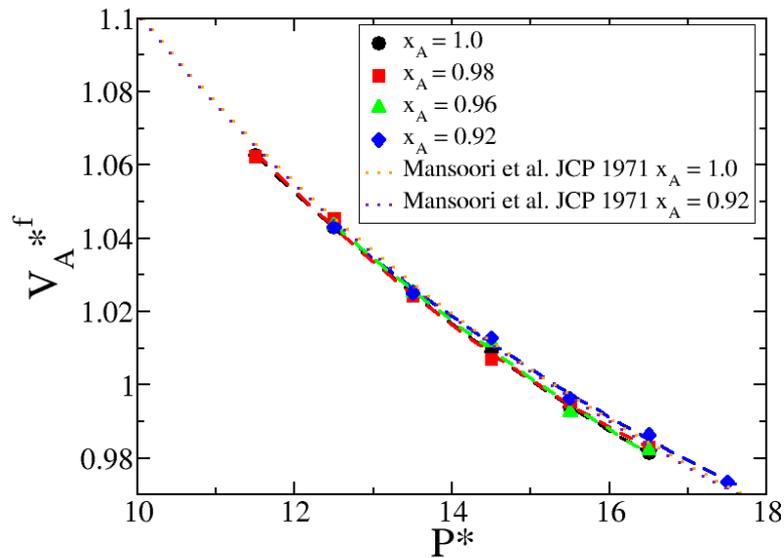


Figura 3.2: Volumen molar parcial de A para el fluido a distintas concentraciones. En líneas discontinuas se representan los ajustes cuadráticos de los resultados, es decir las ecuaciones de estado. Los círculos negros indican los resultados obtenidos para las simulaciones del fluido puro de A , los cuadrados rojos para fluido a composición $x_A = 0.98$, los triángulos verdes para $x_A = 0.96$ y los rombos azules para $x_A = 0.92$. Comparamos nuestros resultados de V_A^{*f} con los volúmenes molares obtenidos mediante la ecuación de Mansoori *et al.* para el fluido puro (línea de puntos naranja) y para un fluido con composición $x_A = 0.92$ (línea de puntos morada) [75]. Tener en cuenta que dicha ecuación da el volumen molar total y no el parcial de A .

3.2 Método *Seeding NVT*

Esta sección se dividirá en tres, primero en la sección 3.2.1 se tratarán los pormenores necesarios para el cálculo de ΔG (ecuación 2.7), con los resultados obtenidos en este apartado y la ecuación de estado del sólido se calculará la energía libre interfacial en la sección 3.2.2 y por último en la sección 3.2.3 se calculará J a partir de ΔG (ecuación 2.10).

3.2.1 Cálculo de la barrera de energía libre de Gibbs

En esta sección daremos los parámetros necesarios para el cálculo de la barrera de energía libre para la nucleación ΔG . Esta variable se obtiene a partir de otras dos, por ello se dividirá en dos apartados, uno en el que se estudia la diferencia de potenciales químicos entre la fase fluida y la sólida y otro en el que se analizan los tamaños de los núcleos críticos.

3.2.1.1 Cálculo del potencial químico

El potencial químico se calcula por integración termodinámica. Nosotros suponemos que la fuerza termodinámica motriz para la cristalización es $\Delta\mu_A$, ya que asumimos que la fase que cristaliza está mayormente compuesta por partículas de tipo A . Para estimar $\Delta\mu_A$ a través del volumen molar parcial usamos la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial\mu_A^i}{\partial P}\right)_{T,N_A,N_B} = \left(\frac{\partial V^i}{\partial N_A}\right)_{T,N_B,P} = V_A^i \quad (3.7)$$

donde el superíndice i indica la fase, puede ser f de fluido, o s de sólido, V_A^i es el volumen molar parcial de la especie A en la fase i y μ_A^i es el potencial químico de A en la fase i . Integrando la ecuación 3.7 para el fluido y para el sólido y sacando la diferencia entre los resultados llegamos a la ecuación 3.8 para $\Delta\mu_A$.

$$\Delta\mu_A(P_N) = \int_{P_{coex}}^{P_N} [V_A^f(P) - V_A^s(P)] dP \quad (3.8)$$

La integración se lleva a cabo empezando desde el punto de coexistencia donde el potencial químico es el mismo para las dos fases, es decir $\Delta\mu_A(P_{coex}) = \mu_A^f(P_{coex}) - \mu_A^s(P_{coex}) = 0$, hasta la presión de nucleación P_N .

En todos los sistemas calculamos $\Delta\mu$ considerando el sólido como puro de tipo A . Sin embargo, en el diagrama de fases vemos que para composiciones distintas de $x_A = 1$ y a las presiones de estudio, el sólido en equilibrio no es puro, sino que tiene una pequeña fracción de esferas de tipo B . Las razones para tomar el sólido como puro son varias. Por un lado no se espera que haya mucha diferencia en el valor del potencial químico pues la composición del sólido es cercana a 1 (en el fluido como veremos no hay apenas diferencia). Otro motivo es que en un trabajo previo observamos que el introducir partículas de B al azar en el sólido puro de tipo A conduce a un sólido menos estable y no al sólido de equilibrio (más estable), lo que indica que a no ser que conozcamos cómo se distribuyen las impurezas en el sólido, es preferible no incluirlas [29]. La manera de estudiar rigurosamente el potencial químico del sólido no puro sería mediante simulaciones Monte Carlo en las que se introducen movimientos de

intercambios de partículas (*swapping algorithm*). Dado que esto alargaría mucho este trabajo no se ha incluido, además como veremos parece que variaciones de composición pequeñas no afectan apenas a $\Delta\mu$.

Las ecuaciones de estado que vamos a usar son las que hemos descrito en la sección 3.1.

Explicando de manera sencilla los pasos que se han llevado a cabo:

- Se integran en P^* las ecuaciones de estado. Así obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\mu_A^{*s}(P^*) = \frac{-4.37 \times 10^{-5} P^{*4}}{4} + \frac{2.945 \times 10^{-3} P^{*3}}{3} - \frac{7.24 \times 10^{-2} P^{*2}}{2} + 1.47 P^* + C \quad (3.9)$$

$$\mu_A^{*f}(P^*) = \frac{8.8 \times 10^{-4} P^{*3}}{3} + \frac{4.089 \times 10^{-2} P^{*2}}{2} + 1.41652 P^* + C \quad (3.10)$$

$$\mu_{A,x_A=0.98}^{*f}(P^*) = \frac{1.10 \times 10^{-3} P^{*3}}{3} - \frac{4.690 \times 10^{-2} P^{*2}}{2} + 1.45754 P^* + C \quad (3.11)$$

$$\mu_{A,x_A=0.96}^{*f}(P^*) = \frac{1.72 \times 10^{-3} P^{*3}}{3} - \frac{6.668 \times 10^{-2} P^{*2}}{2} + 1.61605 P^* + C \quad (3.12)$$

$$\mu_{A,x_A=0.92}^{*f}(P^*) = \frac{6.3 \times 10^{-4} P^{*3}}{3} - \frac{3.274 \times 10^{-2} P^{*2}}{2} + 1.35298 P^* + C \quad (3.13)$$

- Para obtener μ_A^{*s} y μ_A^{*f} se toma el valor de la presión de nucleación P_N e introduce en la ecuación para el sólido 3.9 y en la ecuación para el fluido que dependiendo de la composición puede ser la 3.10, la 3.11, la 3.11 o la 3.11.
- Se hace lo mismo con la presión de coexistencia, para obtener $\mu_{A,coex}^{*s}$ y $\mu_{A,coex}^{*f}$. Nótese que la presión de coexistencia fluido-sólido dependerá de la composición del sistema según vemos en el diagrama de fases de la figura 2.2. Las presiones de coexistencia son respectivamente 11.65, 11.75, 11.90 y 12.20, según hallamos en trabajo previo [29].
- Se calcula para ambas fases $\mu_A^{*i'} = \mu_A^{*i} - \mu_{A,coex}^{*i}$
- Finalmente la diferencia de potencial químico entre la fase sólida y fluida se calcula como $\Delta\mu_A^* = \mu_A^{*f'} - \mu_A^{*s'}$.

A partir de ahora llamaremos $\Delta\mu$ a $\Delta\mu_A$ para simplificar.

En la figura 3.3 presentamos los ajustes de $\Delta\mu$ frente a la presión y frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia. En el primer panel vemos que a una presión determinada $\Delta\mu$ es menor cuanto menor es x_A , pero esto es debido a que se integra desde una presión de coexistencia mayor (ya que las condiciones de coexistencia cambian con la presión, ver figura 2.2). Si nos fijamos en el segundo panel notamos que $\Delta\mu$, dentro del ruido de los datos presentados, no varía apenas en función de la composición x_A . Aunque a presiones altas parece que se desvía un poco para la composición $x_A = 0.92$, no está claro que esta diferencia no se deba a la incertidumbre del ajuste.

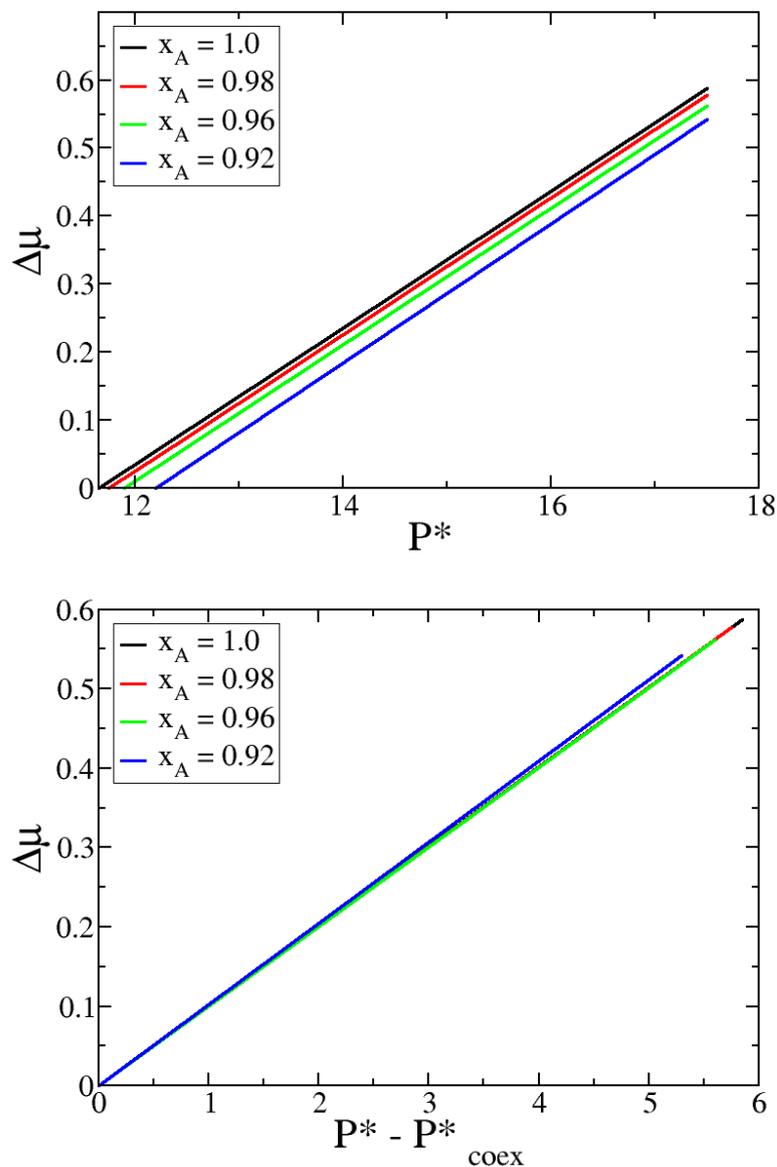


Figura 3.3: Diferencia de potencial de la especie A entre el fluido y el sólido (fijando la diferencia de potencial 0 cuando la presión es la de coexistencia) frente a la presión (arriba), y frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia (abajo). En negro los datos para el fluido puro, en rojo para el fluido de composición $x_A = 0.98$, en verde para el fluido de composición $x_A = 0.96$ y en azul para el fluido de composición $x_A = 0.92$.

3.2.1.2 Obtención del tamaño del cluster crítico

Construcción de las configuraciones iniciales: Parte I

Empezamos intentando crear configuraciones de sistemas con $x_A = 0.5$, $x_A = 0.6$ y $x_A = 0.7$, y observamos que a medida que la composición del sistema dista más de la del sistema puro, las simulaciones se hacen mucho más lentas. Así pues estos sistemas son más complicados de estabilizar, y en muchos casos no sabemos si el sistema está equilibrado o por el contrario estamos viendo el efecto de una cinética tan lenta que nos invita a pensar que el sistema está en equilibrio termodinámico cuando esto no es así. Por otro lado al intentar crear sistemas con $x_A = 0.9$ nos dimos cuenta de que si las configuraciones iniciales no empiezan en unas condiciones cercanas a las de equilibrio, los cluster insertados funden o cristalizan sin que haya habido tiempo de alcanzar la estabilidad. Por este motivo comenzamos a crear las configuraciones desde sistemas puros, para los cuales hay datos de tamaños de clusters críticos a diferentes presiones [25], para luego modificar poco a poco la composición del sistema, manteniendo un cluster lo suficientemente estable. Además el que las concentraciones de estudio sean bajas tiene la ventaja de que podremos comparar los resultados con los del sistema puro más fácilmente. Ya que se espera que sistemas con una pequeña proporción de partículas de B como los considerados en este trabajo, sigan una tendencia similar a la del sistema puro.

Así pues, en este trabajo hemos partido de dos sistemas puros de tipo A (esferas grandes): uno con 91333 esferas pertenecientes al fluido y un semilla cristalina de tipo fcc compuesta de 9909 esferas sólidas; y otro con 17204 esferas pertenecientes al fluido y un semilla compuesta de 2899 esferas sólidas. Para crear estos sistemas se ha equilibrado en el colectivo NpT un fluido de 100000 ($P^* = 12.5$) y de 20000 partículas ($P^* = 14.4$) respectivamente. Además también se ha equilibrado el sistema de sólido a la misma presión. Posteriormente con la ayuda de un programa propio, escrito en FORTRAN, se inserta una esfera del sólido en el fluido, y se procede a eliminar todas las partículas de fluido que estén a menos de σ_{AA} de una partícula perteneciente al cluster insertado. A continuación para ajustar el tamaño de la caja y asegurarnos de que la interfase se equilibra, el sistema sembrado se simula durante un tiempo corto en el colectivo NPT , con las posiciones del sólido fijas para que no pueda fundir. Nuestro sistema puro ya estaría listo para su simulación en el NVT , y consecuentemente para la obtención del tamaño del núcleo crítico.

Efecto del cambio de composición en la semilla sólida

Antes de empezar a construir los sistemas de mezclas debemos conocer el efecto que tiene el cambio de composición del fluido en el cluster sólido. Así podremos tenerlo en cuenta a la hora de escoger los tamaños adecuados de la caja para estabilizar la semilla cristalina.

Para estudiar dicho efecto, tras estabilizar en el colectivo NVT una semilla o cluster cristalino fcc de tipo A en un sistema de fluido puro A . Modificamos la composición del fluido, y lanzamos dos simulaciones, una con composición del sistema sea $x_A = 0.995$ y otra con composición $x_A = 0.99$. El cambio de composición se hace sin modificar el tamaño del sistema, lo que hacemos es cambiar la etiqueta del número adecuado de partículas para alcanzar la composición deseada, eligiendo al azar las partículas del fluido de tipo A cuya identidad se cambia a tipo B (esferas con un radio 0.85 veces menor). El análisis del tamaño del cluster frente al tiempo se presenta en la figura 3.4. Como podemos ver una variación pequeña en la composición del sistema tiene un efecto grande en el número de partículas que forman el cluster crítico. El sistema puro del que partíamos tenía una presión promedio de $P^* = 12.4$ y el cluster sólido en equilibrio con el fluido tenía aproximadamente unas 16100 partículas. Al cambiar la composición del fluido a $x_A = 0.995$ el tamaño del cluster decreció hasta unas 11800 partículas y la

presión se estabilizó a una presión ligeramente superior a la del el sistema puro $P^* = 12.5$. Y en el caso en el que se pasa a una composición $x_A = 0.99$ el cluster funde totalmente. Probablemente como consecuencia del cambio de composición, el fluido tiene una mayor entropía que en el sistema puro y se estabiliza con respecto al sólido. Para compensar este efecto parte de las partículas inicialmente en el núcleo sólido funden y pasan a la fase fluida. Por otra parte, la fracción de empaquetamiento del sistema total disminuye un poco como consecuencia del intercambio de partículas grandes por partículas pequeñas. De acuerdo con esto, uno esperaría que la presión del sistema disminuyera al meter las impurezas en la fase fluida. Sin embargo, debido a la fusión de parte del cluster sólido, que tiene un mejor empaquetamiento que el fluido, el efecto neto que vemos en la figura 3.4, en la presión, es justamente el contrario al comentado anteriormente, es decir aumenta ligeramente.

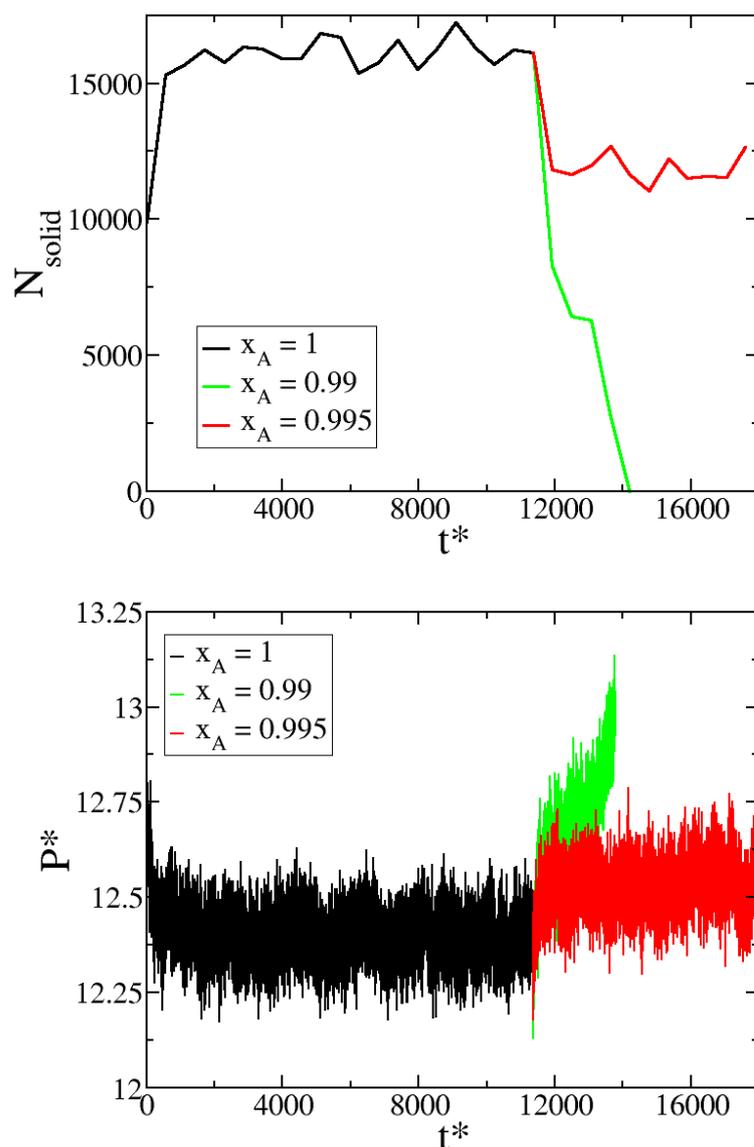


Figura 3.4: Arriba se presenta la evolución del número de partículas sólidas frente al tiempo de simulación y abajo la presión. En negro tenemos la evolución del sistema puro, desde el que continuamos la simulación cambiando la composición a $x_A = 0.995$ (en rojo) y a $x_A = 0.99$ (en verde). Este cambio se da a $t^* = 11360$.

Para validar nuestras simulaciones, en la figura 3.5 mostramos que el número de partículas en el cluster crítico en función de la presión obtenido en este trabajo para un sistema puro es coherente con datos previos obtenidos por *Seeding NPT* [19] y por *Seeding NVT* [25]. El punto para $x_A = 0.995$ sale ligeramente por encima de los datos obtenidos para el sistema puro, lo que es consistente con el ligero aumento de la presión de coexistencia al incluir una reducida proporción de partículas pequeñas al fluido de partículas grandes.

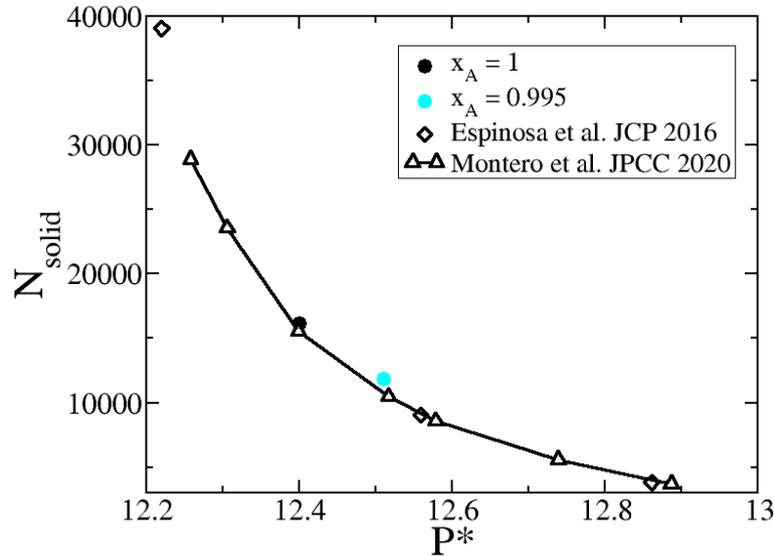


Figura 3.5: Número de partículas en el cluster crítico frente a la presión del sistema estimados mediante *Seeding*. Nuestros datos se representan con un punto, los de Espinosa *et al.* [19] con rombos y los de Montero *et al.* [25] con triángulos. En negro tenemos el sistema puro y en cian el sistema de composición $x_A = 0.995$. Los puntos se han unido para servir de guía visual al observar la tendencia.

Construcción de las configuraciones iniciales: Parte II

Ya hemos visto cómo afecta el cambio de composición del fluido al tamaño de la semilla sólida. Nosotros hemos tenido en cuenta lo aprendido en el anterior apartado a la hora de crear las configuraciones iniciales que nos permitan tener datos del tamaño del cluster crítico a distintas presiones y composiciones.

Una vez se ha equilibrado el tamaño del cluster para los sistemas puros, procedemos a sustituir en el fluido que rodea el cluster sólido un cierto número de partículas de tipo A por partículas de tipo B , para obtener una composición del sistema $x_A = 0.98$. Como vimos en el anterior apartado esta semilla fundiría si la simulamos en el *NVT*, por ello primero se somete a distintas simulaciones cortas *NPT* a distintas presiones (las presiones del *NPT* son mayores que la promedio del *NVT* de partida), con la finalidad de disminuir la caja y obtener varios tamaños del sistema para una misma composición. Simulamos en el *NVT* las distintas fotos finales obtenidas de las simulaciones *NPT*. Se monitorizan las simulaciones *NVT* para decidir qué sistemas seguimos simulando. Nos serán útiles aquellos que tras equilibrar presenten un cluster esférico. Se sabe que en condiciones (N, V, T) es posible tener dos fases con interfases curvas en equilibrio, y que corresponden a un mínimo de la energía libre de Helmholtz A , gracias a Binder y compañeros de trabajo [11, 60, 77–85]. Dependiendo de las condiciones (N, V, T) el mínimo de A puede corresponder a un sólido que forme una esfera, un cilindro infinito (que percola a través de las condiciones periódicas de contorno), un *slab* en contacto con el fluido, o a

un sistema con fase fluida o sólida exclusivamente. Todas las simulaciones que no lleven a la primera posibilidad serán descartadas.

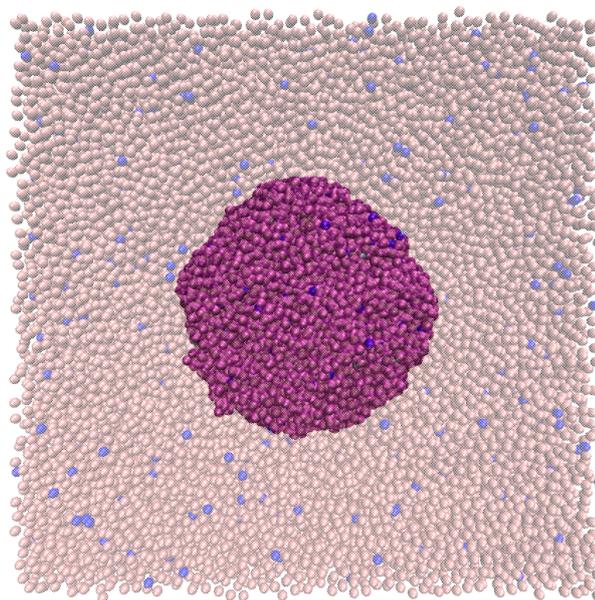


Figura 3.6: Imagen para el sistema I (composición $x_A = 0.98$) al final de la simulación, $t^* = 45486$. En morado las esferas de tipo A y en azul las de tipo B , para mejor visibilidad del cluster este se muestra opaco y las esferas de pertenecientes a la fase fluida se muestran translúcidas.

Una vez tenemos los cluster estabilizados para un sistema de composición $x_A = 0.98$, repetimos el proceso para la creación de las configuraciones con $x_A = 0.96$ y a partir de estas para $x_A = 0.92$. Este proceso está esquematizado en la figura 2.3. Un ejemplo de cómo queda un sistema con $x_A = 0.98$ estabilizado se muestra en la figura 3.6. La tabla 2.1 que recoge la descripción de los diversos sistemas estudiados se presentó en la sección 2.4.1. En la figura 3.7 se marca en el diagrama de fases con puntos rojos las condiciones en las cuales se han llevado a cabo las simulaciones de *Seeding*, para que nos hagamos una idea del grado de metaestabilidad del fluido, y observemos cómo varía de un caso a otro la presión de coexistencia.

Es de interés tener en cuenta que debido a la forma en que se construyen las configuraciones iniciales, al partir de un sistema puro la semilla sólida introducida es originalmente pura. Debido a la baja difusión dentro del sólido, prácticamente no habrá partículas de tipo B en el núcleo del cluster independientemente de la composición del sistema. Podría parecer un problema ya que el sólido de equilibrio que leemos en nuestro diagrama de fases no es puro. La realidad es que esto no supone ningún inconveniente, ya que en los estudios de coexistencia directa partíamos de un sólido puro y aunque la composición de su seno no variaba, el sólido en la interfase sí que alcanzaba la composición de equilibrio. De este modo el sólido que ve la interfase sí tiene la composición adecuada, y por tanto se presenta la diferencia de potencial químico y la presión de coexistencia correcta [29].

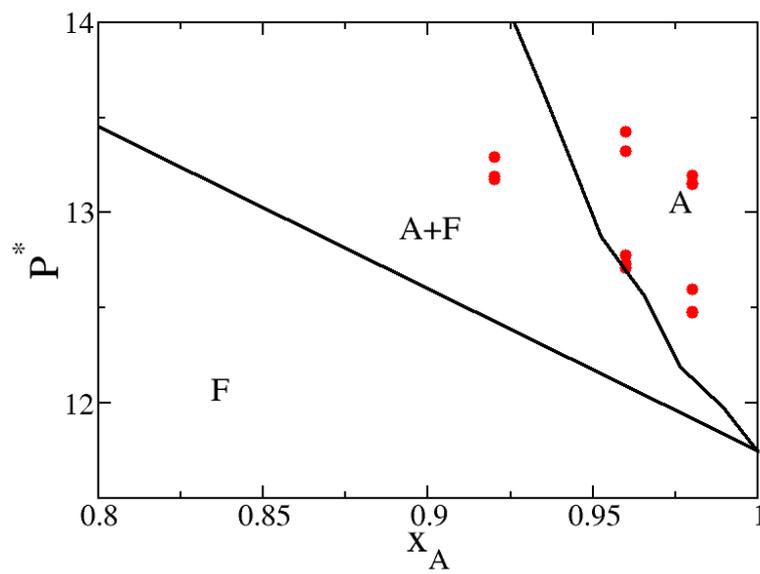


Figura 3.7: Los puntos rojos indican donde hemos estudiado la nucleación por *Seeding* en el diagrama de fases para la mezcla binaria de PHS con relación de diámetros $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 0.85$ (líneas negras) [29,30]. En la figura, A representa la fase sólida rica en esferas grandes (de tipo A) y F representa la fase fluida.

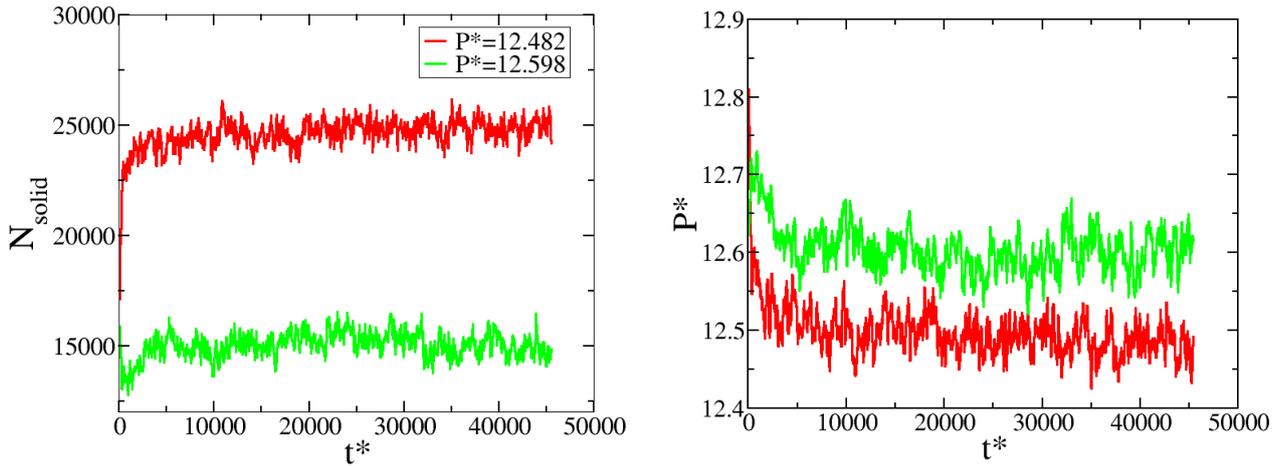
Estimación del número de partículas en el núcleo crítico

Para seguir la evolución del tamaño del cluster analizamos las simulaciones con un programa diseñado para discernir entre partículas sólidas y fluidas en función del parámetro \bar{q}_6 . Recordar que el valor umbral variará en función de la presión y composición de estudio. Vamos a tomar como ejemplo los sistemas I, II, que son dos sistemas grandes a distintas presiones con composición $x_A = 0.98$ (para más detalles ver tabla 2.1).

Tras el análisis utilizando el parámetro \bar{q}_6 , obtenemos un gráfico como el que se muestra en la figura 3.8a. Cuando observamos que el número medio de partículas en el cluster se mantiene estable procedemos a comprobar que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Para ello representamos la presión a lo largo de la trayectoria como se ve en el ejemplo de la figura 3.8b. De este modo si la presión media también se mantiene constante, entendemos que el sistema ha alcanzado el equilibrio, y desde ese momento podemos promediar el número de partículas en el cluster, para obtener su tamaño crítico. Por último, comprobamos que la composición del fluido y del sólido se mantienen prácticamente constantes y que la composición del fluido no haya cambiado mucho con respecto a la inicial, para poder tener varias estimaciones del cluster crítico a la misma composición pero distinto grado de metaestabilidad. Tomaremos la aproximación de que la composición del fluido es $x_A = 0.98$ lo cual supone un error relativo menor del 0.25%, ver figura 3.8c.

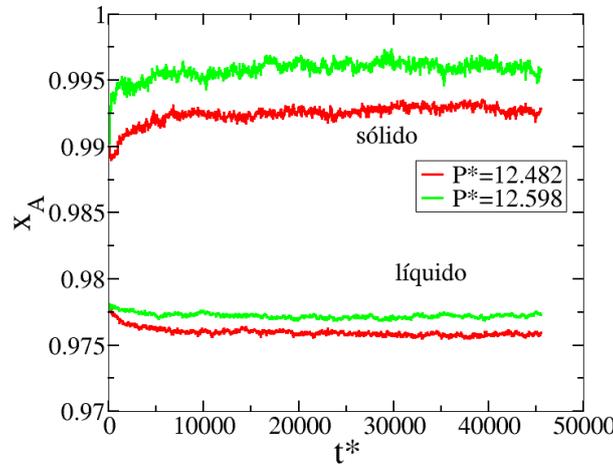
En la figura 3.9 representamos la densidad radial total ρ^* (arriba), la densidad radial de A ρ_A^* y la concentración de A $x_A = N_A/(N_A + N_B) = \rho_A^*/\rho^*$ (abajo) en función de la distancia al centro de masas del cluster, para los sistemas I y II definidos en la tabla 2.1. Hemos delimitado la interfase con líneas discontinuas, tomando el criterio de que esta empieza y acaba cuando la densidad varía un 1% con respecto a la del *bulk*. En ambos sistemas podemos observar que a distancias radiales pequeñas (i.e. en el interior del cluster) que el sólido es prácticamente puro de tipo A , $x_A = 1$. A medida que nos acercamos a la interfase fluido-sólido, la densidad de A decrece debido a que aparecen impurezas de tipo B . Por tanto la distribución de partículas en el cluster no es homogénea, sino que podemos encontrar impurezas en un casquete esférico que abarca la mitad del radio. El hecho de que no haya partículas de tipo B en el centro del cluster parece que puede deberse a una baja difusión en el sólido. En el sistema puro se ha visto que debido a ondas capilares que hacen variar la interfase, el cluster sólido era muy dinámico, fundiendo y decreciendo en diferentes partes [86]. Parece que para mezclas hay menos labilidad de la interfase, si esto fuera así, podría explicarse debido al aumento que se produce en la tensión interfacial al aumentar la concentración de partículas de B (que se verá en más detalle en la sección 3.2.3). Fijándonos en la figuras 3.10 y 3.11, donde mostramos imágenes de la semilla al principio de la simulación y al final, vemos que los clusters antes de empezar la simulación NVT ya tenía algunas partículas de B cerca de la superficie. Estas debieron de aparecer en la simulación corta en el colectivo NPT que realizamos para generar clusters de distintos tamaños. Esto indica que debido a la presión aplicada, en este caso $P^* = 12.575$ y $P^* = 12.89$ respectivamente, aunque sea durante tiempos muy cortos ($t^* = 11.36$, correspondiente a 10000 pasos de simulación MD), se produce de forma muy rápida un moderado crecimiento del cluster.

Centrándonos ahora en las diferencias entre sistemas, en la figura 3.11 se observa que el cluster del sistema II ha crecido, como vimos en la figura 3.8a. Al final de la simulación encontramos que, al crecer el cluster, más partículas de B han quedado atrapadas, aunque no haya habido apenas difusión hacia el núcleo. Esto coincide con lo que veíamos en la figura 3.9, donde se ve que hay un escalón en x_A que indica que en la capa más superficial del sólido hay partículas de B . Por otro lado para el cluster del sistema I, el cluster inicial decrece al principio para luego volver a recuperar su tamaño



(a) Número de partículas en el cluster sólido.

(b) Presión.



(c) Composición del cluster sólido.

Figura 3.8: Evolución de distintas propiedades frente al tiempo para los sistemas de composición $x_A = 0.98$ etiquetados como II (rojo) y I (verde), para más detalles ver tabla 2.1.

inicial aproximadamente, ver figura 3.8a. De este modo ha perdido casi todas las partículas de B que había en la superficie debido a la simulación *NPT*, aunque ha ganado otras al crecer un poco en el *NVT*, como vemos en la figura 3.10. Esto explica por qué en la función de la concentración frente a la distancia del centro del cluster no vemos que haya una especie de escalón con mayor concentración de B antes de alcanzar la interfase, que si se ve para el sistema II, sino una tendencia gradual a aumentar la concentración de B , ver curva verde en la figura 3.9. Además el casquete esférico con partículas de tipo B es más pequeño para el sistema I. Concluimos así que si queremos alcanzar la composición adecuada en la interfase es más conveniente empezar desde clusters más pequeños que crezcan. Si la simulación durara durante un tiempo infinito, el cluster en su totalidad podría alcanzar la composición de equilibrio que le corresponde, pero dado que la difusión de partículas dentro del sólido es muy lenta esto no ocurre en un tiempo razonable de simulación. A su vez hemos visto que para obtener buenos resultados es suficiente con tener la composición adecuada en la interfase, y que la diferencia de potencial químico entre el sólido y el fluido no varía apenas con las composiciones de fluido que nos atañen. Por ello no se necesita alcanzar la composición exacta en el seno del sólido para obtener buenos resultados. Además tenemos que recordar que la composición del cluster crítico

no tiene por qué ser la misma que la del sólido *bulk*. En otro orden de ideas, las figuras 3.10 y 3.11 muestran que los cluster son esféricos, justificando la aproximación que se hace en la CNT para obtener J . También se ha comprobado que la densidad media en el sólido y en el fluido concuerda con aquella que se obtiene con la ecuación de estado (EOS) a la presión de estudio, en la figura 3.9 se presentan, como líneas horizontales discontinuas, las densidades obtenidas a $P^* = 12.598$ para el sólido (cian) y para el fluido (azul oscuro).

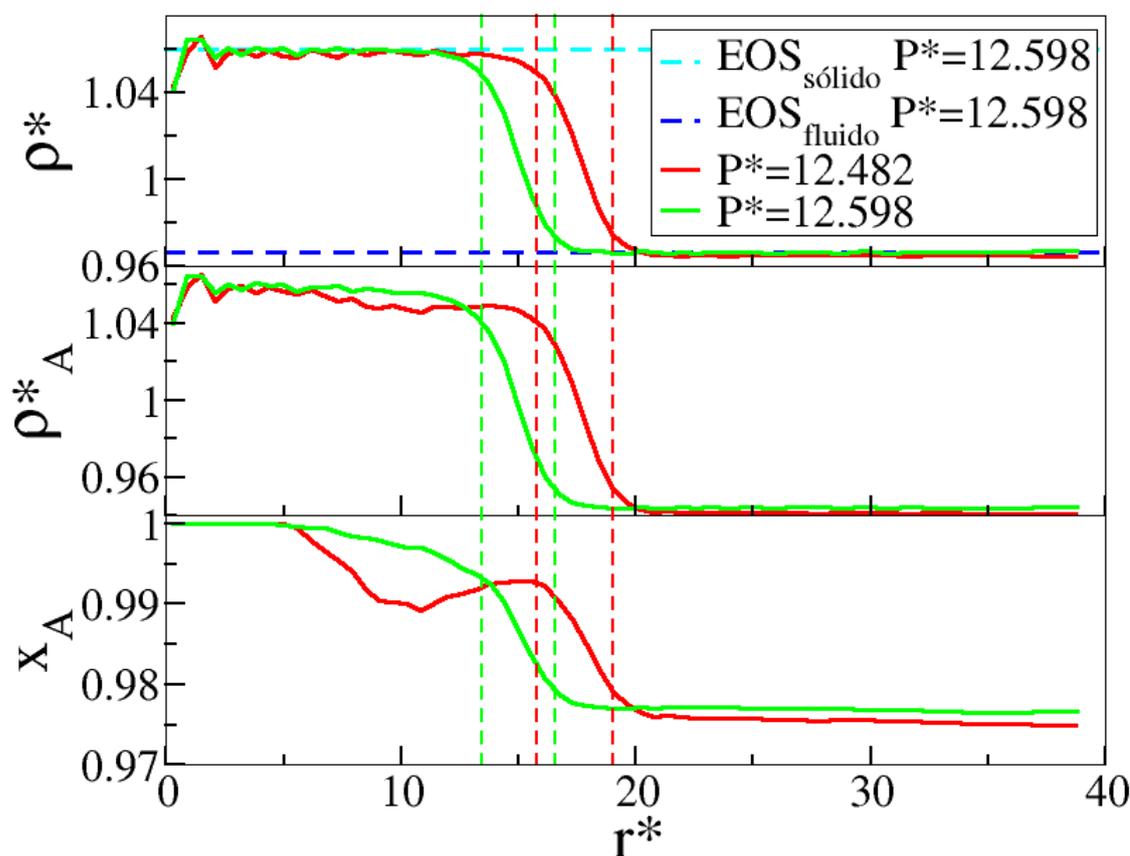


Figura 3.9: Densidad total (arriba), densidad de A y concentración de A (abajo) en función a la distancia en diámetros del centro de masas del cluster, para los sistemas de composición $x_A = 0.98$ etiquetados como II (rojo) y I (verde). Las líneas discontinuas verticales marcan el comienzo y final de la interfase, que se ha situado cuando la densidad del *bulk* varía en un 1%. Las líneas discontinuas horizontales marcan las densidades obtenidas a $P^* = 12.598$ para el sólido (cian) y para el fluido (azul oscuro) usando la ecuación de estado 3.1 y la EOS que dan Mansoori *et al.* [75].

En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos para los distintos sistemas. Conviene observar que el número de partículas en el cluster dividido por el total de partículas en el sistema $\langle N_{solid} \rangle / N$, nunca supera el 0.27, es decir el cluster no representa más del 27% de las partículas del sistema. No conviene empezar las configuraciones iniciales con clusters que representen más del 25% del sistema. Ya que si así lo hiciéramos tendríamos una mayor probabilidad de obtener estructuras desde las cuales no se obtiene una estructura esférica: cilindros infinitos, bloques de sólido infinito, o el sistema entero cristalizaría. Por otro lado para obtener el potencial químico vamos a suponer que el sólido tiene composición $x_A = 1$ y el fluido $x_A = 0.98$ para los sistemas I, II, III, X, XI y XII, $x_A = 0.96$ para los sistemas VI, V, VI, XIII y XIV, y $x_A = 0.92$ para los sistemas VII, VIII y IX. Esta es una buena aproximación en la mayoría de los casos, aunque empieza a empeorar en el caso de los sistemas con

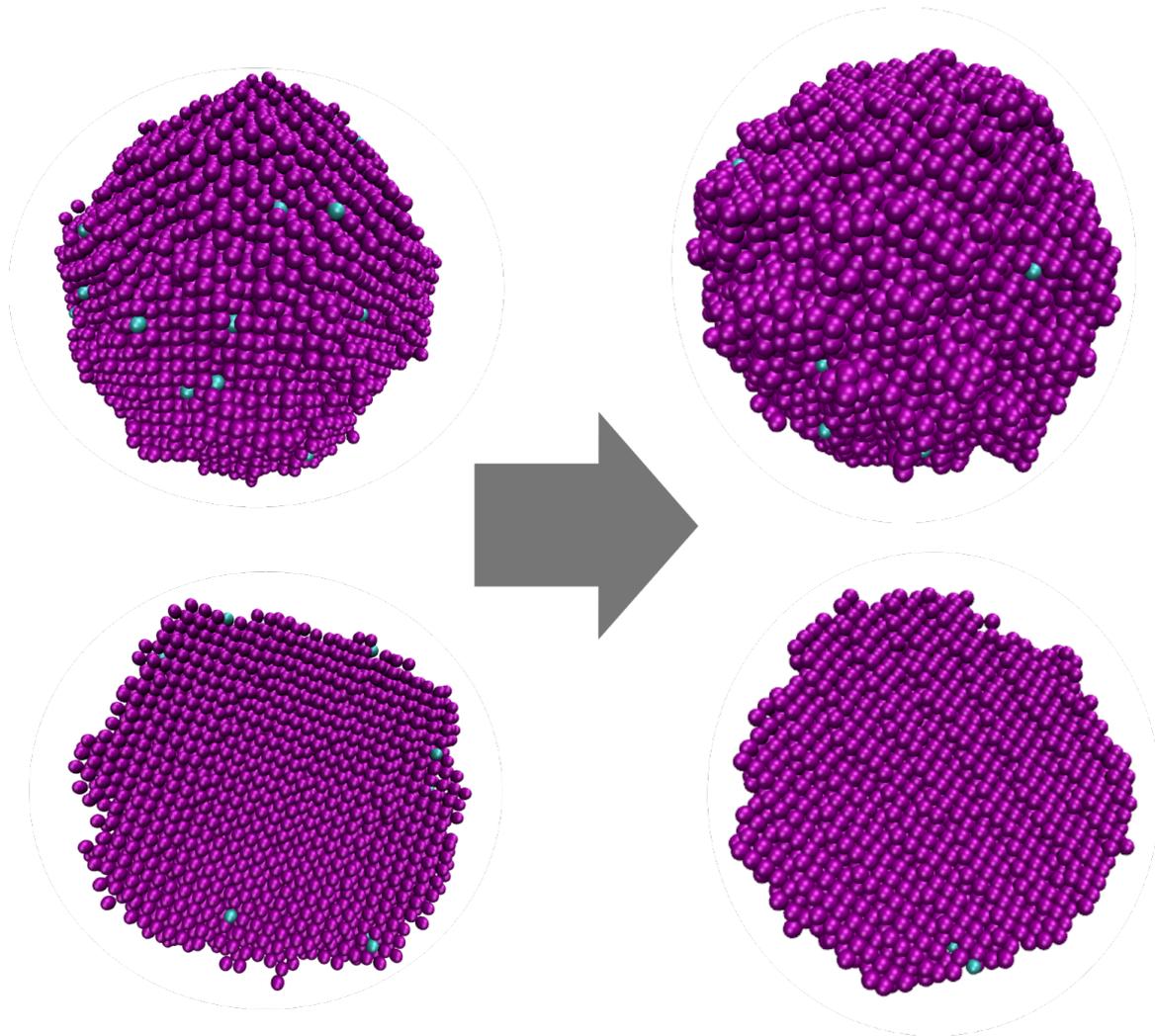


Figura 3.10: Imágenes para el cluster en el sistema I al principio de la simulación, $t^* = 0$, izquierda y al final de la simulación, $t^* = 45486$, derecha. Encima el cluster entero y debajo se muestra un corte axial por el centro del cluster. En morado las esferas de tipo A y en azul las de tipo B .

$x_A = 0.92$, pero aún así sigue suponiendo una desviación de la composición menor al 1%. Como cabe esperar, el tamaño del cluster crítico disminuye al aumentar la presión como vemos a la izquierda en la figura 3.12. Además se observa que a una misma presión el tamaño del cluster crítico aumenta al disminuir x_A , es decir se hace más difícil que se produzca la nucleación. Al representar el tamaño del cluster crítico frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia, observamos que hay una diferencia menor entre curvas de N_{solid} al cambiar la concentración. Aún así se presenta una tendencia parecida a la que veíamos frente a la presión, es decir al mantener $P^* - P_{coex}^*$ constante, el tamaño del cluster crítico aumenta al disminuir x_A .

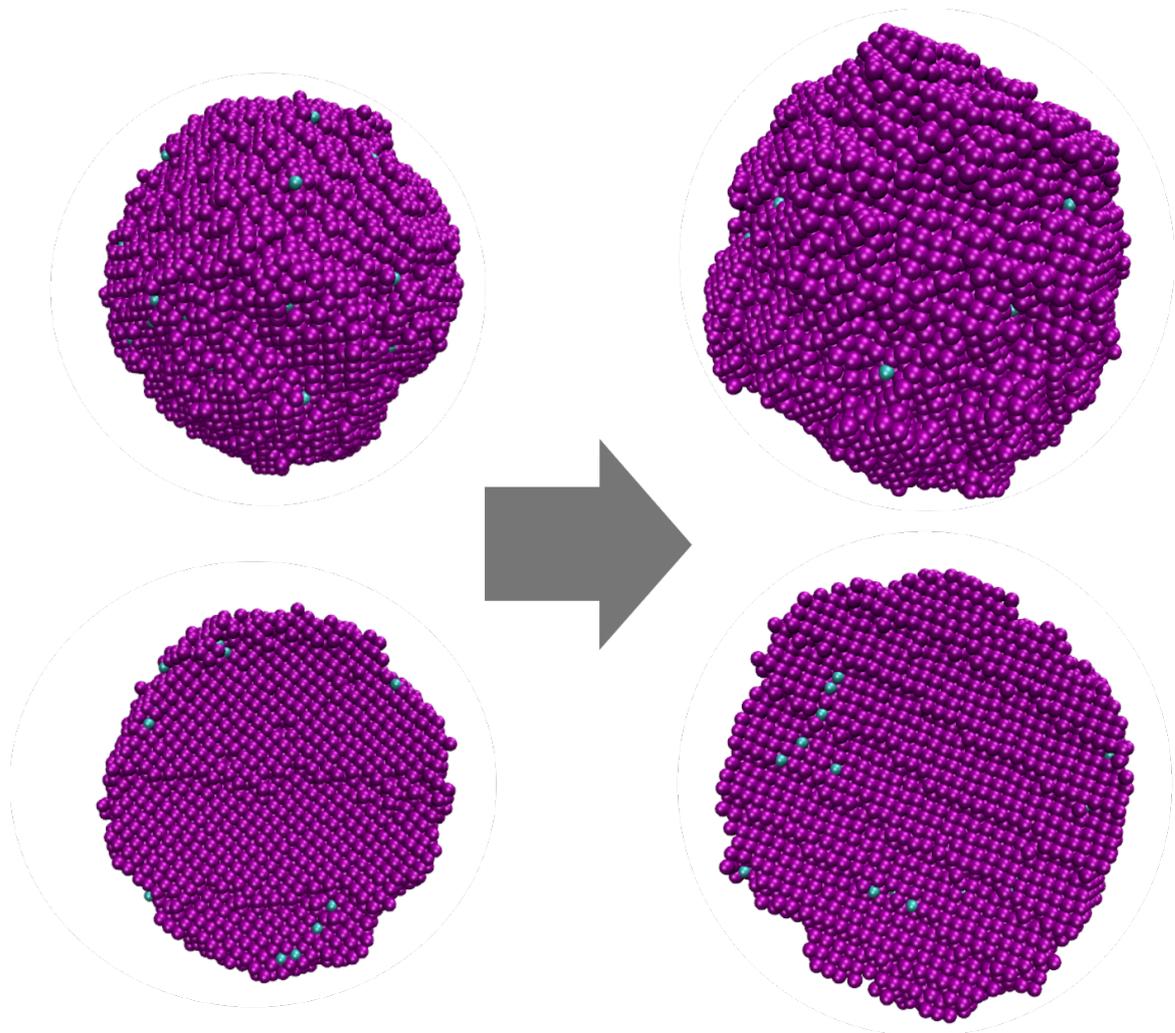


Figura 3.11: Imágenes para el cluster en el sistema II (composición $x_A = 0.98$) al principio de la simulación, $t^* = 0$, izquierda y al final de la simulación, $t^* = 45486$, derecha. Encima el cluster entero y debajo se muestra un corte axial por el centro del cluster. En morado las esferas de tipo A y en azul las de tipo B .

Sistema	$\langle P^* \rangle$	$\langle N_{solid} \rangle$	$\langle N_{solid} \rangle / N$	$\langle x_{A,s} \rangle$	$\langle x_{A,f} \rangle$
I	12.598	14895 \pm 400	0.147	0.996	0.977
II	12.482	24856 \pm 500	0.246	0.993	0.976
III	12.478	27001 \pm 500	0.267	0.990	0.976
IV	12.776	16671 \pm 400	0.165	0.992	0.954
V	12.732	21827 \pm 500	0.216	0.989	0.952
VI	12.710	25546 \pm 500	0.252	0.984	0.952
VII	13.292	9759 \pm 300	0.096	0.988	0.913
VIII	13.190	18400 \pm 500	0.182	0.980	0.907
IX	13.175	21763 \pm 500	0.215	0.976	0.905
X	13.195	2750 \pm 100	0.137	0.997	0.978
XI	13.153	3205 \pm 100	0.159	0.995	0.977
XII	13.152	3257 \pm 100	0.162	0.995	0.977
XIII	13.322	3313 \pm 100	0.165	0.993	0.953
XIV	13.423	2823 \pm 100	0.140	0.992	0.956

Tabla 3.1: Valores medios obtenidos cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio en las simulaciones de *Seeding* en el colectivo *NVT*, para la presión $\langle P^* \rangle$, el número de partículas en el cluster $\langle N_{solid} \rangle$, este número dividido por el total de partículas en el sistema $\langle N_{solid} \rangle / N$, la composición del sólido $\langle x_{A,s} \rangle$ y del fluido $\langle x_{A,f} \rangle$.

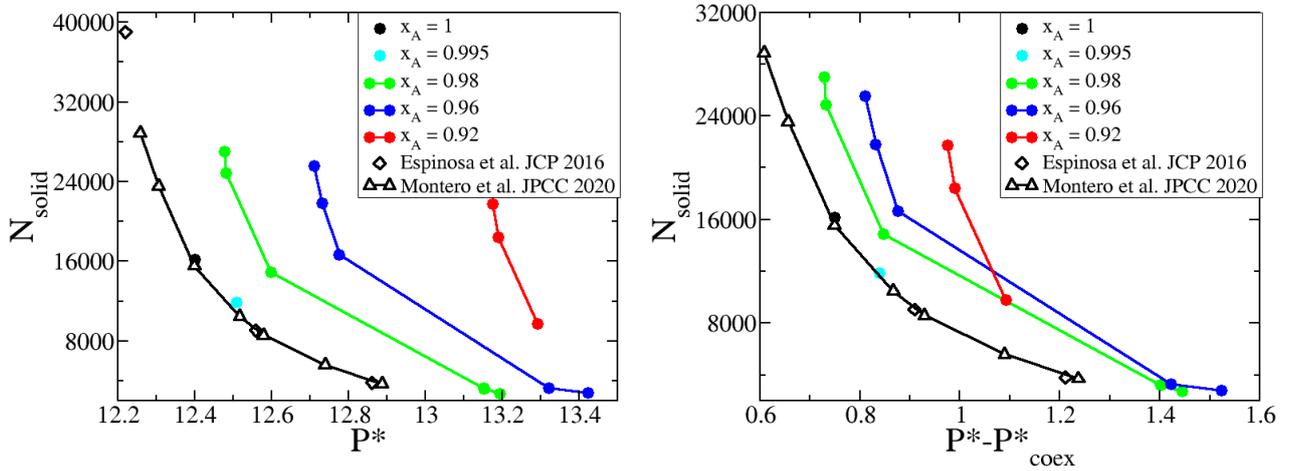


Figura 3.12: Número de partículas en el cluster crítico frente a la presión del sistema (izquierda) y frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia (derecha). Nuestros datos estimados mediante *Seeding NVT* se representan con un punto, los de Espinosa *et al.* [19] con rombos y los de Montero *et al.* [25] con triángulos. En negro tenemos el sistema puro, en cian el sistema de composición $x_A = 0.995$, en rojo $x_A = 0.98$, azul $x_A = 0.96$ y verde $x_A = 0.92$. Los puntos se han unido para servir de guía visual al observar la tendencia.

3.2.2 Estimación de la tensión interfacial

Una vez se tiene el tamaño del núcleo crítico N_c y el potencial químico $\Delta\mu$ podemos calcular la tensión interfacial γ entre el sólido y el fluido. La tensión interfacial es la energía de Gibbs por unidad de área de interfaz a temperatura y presión fijas y se puede calcular reorganizando la ecuación 2.8:

$$\gamma = \left[\frac{3\rho_s^2 |\Delta\mu|^3 N_c}{32\pi} \right]^{1/3} \quad (3.14)$$

La densidad del sólido ρ_s , se aproxima en este cálculo a la del sólido puro y se calcula con la ecuación de estado 3.1.

Los valores de γ estimados indirectamente mediante *Seeding NVT* en el marco de la CNT se representan frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia en la figura 3.13. Los valores de γ presentan mucha incertidumbre y no podemos adivinar de forma clara la tendencia de γ frente a $P^* - P_{coex}^*$. Aunque para el sistema puro sí que se sabe que al aumentar la presión aumenta γ [25, 26]. Lo que sí se puede observar, es que al disminuir x_A aumenta la γ . Lo cual es coherente con lo que observaron Auer y Frenkel [12] en sistemas polidispersos, usando simulaciones de *Umbrella Sampling*, en los que γ aumentaba al aumentar la polidispersidad. Debemos tener en cuenta que en mezclas, la tensión superficial fluido-sólido no viene dada únicamente por las diferencias estructurales entre la fase sólida y la fluida, si no que también contribuye la diferencia de composición entre las fases. De manera intuitiva parece lógico que crear una interfase se energéticamente más costoso, cuanto más distinto es el sólido del líquido. Para cada sistema estudiado se muestran los valores numéricos obtenidos para γ en la tabla 3.2 de la siguiente sección.

Una manera de estudiar la tensión interfacial de forma más precisa que como lo hemos hecho, sería mediante la aplicación del método conocido como *Mold Integration* que se puede aplicar tanto en Monte Carlo como en Dinámica Molecular. Esta metodología consiste en usar un molde compuesto de pozos de energía potencial para inducir la formación de un trozo de cristal en contacto con el fluido bajo las condiciones de coexistencia. Esta inducción es reversible y podemos obtener la diferencia de energía libre entre el estado inicial y final mediante integración termodinámica [87]. Dado que esto alargaría mucho este trabajo no se ha calculado γ de esta forma, pero esperamos hacerlo en un futuro.

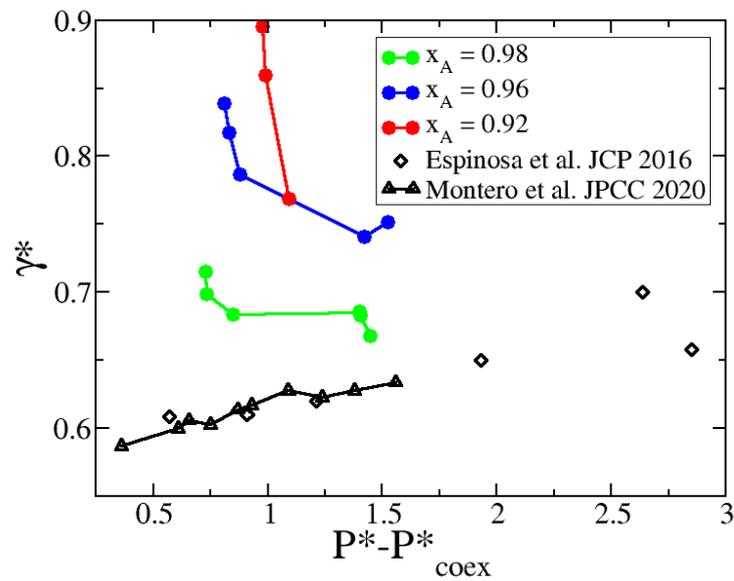


Figura 3.13: Tensión interfacial frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia. Nuestros datos estimados mediante *Seeding NVT* se representan con un punto, los de Espinosa *et al.* [19] con rombos y los de Montero *et al.* [25] con triángulos. En negro tenemos el sistema puro, en rojo $x_A = 0.98$, azul $x_A = 0.96$ y verde $x_A = 0.92$. Los puntos se han unido para servir de guía visual al observar la tendencia.

3.2.3 Obtención de la tasa de nucleación

Tras obtener el tamaño del núcleo crítico N_c y el potencial químico $\Delta\mu$ podemos calcular la tasa de nucleación J aplicando la ecuación 2.10 que como vimos en la sección 2.4 está basada en la CNT. Para ello nos hace falta también el prefactor cinético f^* que se calcula según vimos en la ecuación 2.12 con N_c y la constante de difusión del fluido D .

El coeficiente de difusión D en un sistema fluido se calcula como la pendiente del desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las partículas desde la posición inicial a tiempos largos, según la relación de Einstein. Presentamos los valores de D frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia en la figura 3.14. Por un lado observamos que al aumentar la presión con respecto a la de coexistencia, D disminuye, indicando que a mayor presión hay un menor desplazamiento de las partículas como cabría esperar. Por otro lado se observa que dentro del margen de error los coeficientes de difusión no varían en función de la concentración del fluido, además los valores de difusión calculados, concuerdan con los de la bibliografía para sistemas puros de PHS [25, 59]. Los valores de D se presentan en las tablas 3.2 y 3.3, para las condiciones de los sistemas estudiados mediante *Seeding NVT* y Fuerza bruta respectivamente.

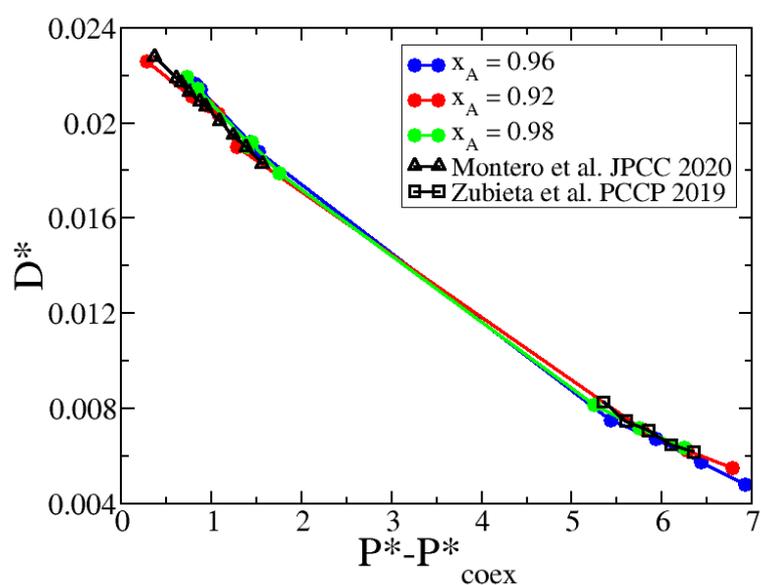


Figura 3.14: Coeficiente de difusión del fluido frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia. Nuestros datos estimados mediante *Seeding NVT* se representan con un punto, los de Espinosa *et al.* [19] con rombos y los de Montero *et al.* [25] con triángulos. En negro tenemos el sistema puro, en rojo $x_A = 0.98$, azul $x_A = 0.96$ y verde $x_A = 0.92$. Los puntos se han unido para servir de guía visual al observar la tendencia.

En la figura 3.15 representamos los resultados obtenidos para la tasa de nucleación en función de la presión, fracción de empaquetamiento del fluido y diferencia de potencial químico, y los comparamos con trabajos previos para sistemas puros [19, 25]. En esta figura observamos que de manera correcta J tiende a 0 cuando nos acercamos a las condiciones de coexistencia. En los paneles superiores de la 3.15 mostramos los resultados de la tasa de nucleación de dos formas: 1) utilizando la presión de coexistencia calculada suponiendo que el sólido es puro según el artículo de Hynninen *et al.*, línea azul presentada en el diagrama de fases de la figura 2.2 (círculos abiertos) [28] y 2) utilizando la presión de coexistencia calculada teniendo en cuenta que hay impurezas de B en el sólido formado por A , según

nuestros cálculos del diagrama de fases en concordancia con el calculado por Kranendonk *et al.*, línea roja y negra presentadas en el diagrama de fases de la figura 2.2 (círculos cerrados) [29, 30]. Esto afecta al cálculo de la diferencia de potencial químico entre ambas fases, y por tanto a la estimación de la barrera ΔG , ya que para calcularla realizamos integración termodinámica desde el punto de coexistencia. En el panel superior izquierdo se presentan las J frente a la presión y en el derecho se representa frente a la presión menos la presión de coexistencia. Esto último lo hacemos para poder comparar los resultados al mismo grado de metaestabilidad, ya que la presión de coexistencia aumenta cuando se introducen impurezas en el sistema.

En el panel izquierdo observamos que cuando se utilizan las presiones de coexistencia teniendo en cuenta las impurezas, la tasa de nucleación disminuye cuando aumenta x_B . Esta tendencia es coherente con la presentada por Auer y Frenkel [12] en sistemas polidispersos. Quienes explicaron que el aumento de polidispersidad baja la J en función de η debido al incremento de la tensión superficial γ que se produce. La tendencia de γ con respecto a la composición se discute en la sección 3.2.2, donde observamos que análogamente para nuestros sistemas γ crece al hacerlo la cantidad de impurezas. Sin embargo, cuando se utiliza la presión de coexistencia calculada bajo la aproximación de que el sólido permanece puro, el orden de las tasas de nucleación no sigue un comportamiento monótono con la concentración de impurezas. Puesto que este resultado carece de significado físico, y a su vez en los cálculos de coexistencia vimos que aunque partíamos de un sólido puro, el sistema equilibraba a las condiciones en las que había solución sólida, según cálculos de energía libre [29, 30], en lo que resta calcularemos las tasas utilizando las presiones de coexistencia calculadas teniendo en cuenta las impurezas. En el panel derecho, vemos que cuando la J se representa a $P - P_{coex}$, se sigue cumpliendo que a un valor de $P - P_{coex}$ dado, la J decrece al aumentar la concentración de B . Las J se presentan en la tabla 3.2 junto con otras magnitudes usadas para su cálculo, tener en cuenta que se presentan los resultados teniendo en cuenta la solubilidad de partículas de B en el sólido, es decir según nuestros cálculos del diagrama de fases [29].

Sistema	ρ_f^*	η	$\Delta\mu^*$	ΔG^*	γ^*	D^*	f^*	$\log_{10} J^*$
I	0.9586	0.5019	0.0860	640.1	0.684	0.0214	8.40×10^4	-276 ± 8
II	0.9565	0.5008	0.0742	922.1	0.699	0.0219	1.18×10^5	-399 ± 8
III	0.9565	0.5008	0.0739	997.1	0.715	0.0219	1.25×10^5	-431 ± 9
IV	0.9603	0.5028	0.0954	743.8	0.736	0.0214	8.83×10^4	-344 ± 8
V	0.9595	0.5024	0.0906	924.4	0.764	0.0216	1.07×10^5	-428 ± 9
VI	0.9592	0.5022	0.0883	1053.4	0.784	0.0217	1.19×10^5	-488 ± 9
VII	0.9656	0.5056	0.1108	540.4	0.895	0.0203	5.87×10^4	-233 ± 9
VIII	0.9640	0.5047	0.1003	923.0	0.859	0.0207	9.12×10^4	-399 ± 9
IX	0.9637	0.5046	0.0988	1075	0.895	0.0208	1.02×10^5	-465 ± 8
X	0.9687	0.5072	0.1464	201.3	0.668	0.0190	2.72×10^4	-86 ± 3
XI	0.9680	0.5069	0.1422	227.9	0.683	0.0192	3.02×10^4	-97 ± 3
XII	0.9680	0.5068	0.1420	231.3	0.686	0.0192	3.05×10^4	-99 ± 3
XIII	0.9709	0.5084	0.1635	219.15	0.992	0.0188	2.38×10^4	-99 ± 3
XIV	0.9693	0.5075	0.1530	240.1	0.714	0.0192	2.70×10^4	-108 ± 3

Tabla 3.2: Resultados obtenidos con las simulaciones de *Seeding* en el colectivo *NVT*. La densidad del fluido ρ_f y la fracción de empaquetamiento del fluido η se calculan con las ecuaciones de estado 3.4, 3.5 y 3.6.

Al representar la J en función del factor de empaquetamiento del fluido, observamos una tendencia análoga a aquella observada en función de la presión, es decir, al mismo valor del factor de empaquetamiento del fluido la tasa de nucleación disminuye cuando el número de impurezas aumenta. Pero al mostrar J en función de la diferencia de η con respecto al valor de coexistencia, vemos que los valores de J no hay una tendencia clara de cómo varía J con la concentración. No tenemos claro por qué sucede esto, aunque cabe reseñar que las tasas de nucleación tienen una incertidumbre muy grande. De este modo, una posible interpretación es que todos los sistemas presentan tasas de nucleación similares cuando de comparan frente a $\eta - \eta_{coex}$.

Por último, en la figura 3.15 mostramos la tasa de nucleación en función de la diferencia de potencial químico de la especie A , que representa la fuerza termodinámica motriz para la nucleación. Observamos algo muy parecido a lo que vemos para J frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia. Esto tiene sentido pues la diferencia del potencial químico puede obtenerse de manera aproximada como la diferencia de presiones dividida por un factor 100, aunque de manera más precisa hay ciertas desviaciones de la linealidad que se recogen en los ajustes dados en la sección 3.2.1.1. A su vez seguimos observando que a potencial químico constante la J disminuye al meter impurezas (es decir partículas de tipo B) en el sistema. Hacemos un inciso para aclarar que el círculo rojo que presenta una mayor J ($x_A = 0.92$) aparece por encima de la línea azul ($x_A = 0.94$) pero que esto no es incoherente. Debido a que hay que tener en cuenta que esta línea simplemente une los puntos en los que hemos realizado estimaciones de J y que si sacáramos más puntos en esa región probablemente estaría más elevada, tal y como vemos en la tendencia para el sistema puro (para el que se presentan más puntos).

Para concluir remarcamos que los resultados obtenidos para J a partir de los cluster de equilibrio, están en concordancia con los obtenidos para sistemas puros de esferas pseudo duras. Y que se observa una tendencia de J a disminuir al hacerlo x_A , que se explica probablemente debido al aumento producido en γ . Deducimos que es debido a la γ porque en el marco de la CNT J se calcula según la ecuación 2.10, es decir que depende principalmente del valor del prefactor cinético f^* , la diferencia de potencial químico entre sólido y fluido $\Delta\mu$ y el tamaño del núcleo crítico N_c . A su vez f^* depende de la constante de difusión del fluido D y en menor medida de N_c . En la sección 3.2.1.1 vimos que el potencial químico apenas varía en función de la concentración, y al principio de esta sección hemos visto que D tampoco lo hace. Es decir D y $\Delta\mu$ no son factores cruciales a la hora de entender la tendencia de J con respecto a la composición del fluido. Por otro lado en la sección 3.2.1.2 se mostró que el tamaño del cluster crítico si que depende de la concentración del fluido. Por tanto el que J disminuya al disminuir x_A viene dado porque N_c aumenta. El aumento en N_c lo atribuimos dentro del marco de la CNT a que las impurezas aumentan la γ (lo cual se explicó en la sección 3.2.2). En la ecuación 2.8 vemos la dependencia de N_c con γ , que nos ha servido para sacar esta conclusión, aunque hay que tener en cuenta que para asegurarnos de la veracidad de esta asunción deberíamos medir la γ directamente, y no de manera indirecta como hemos hecho.

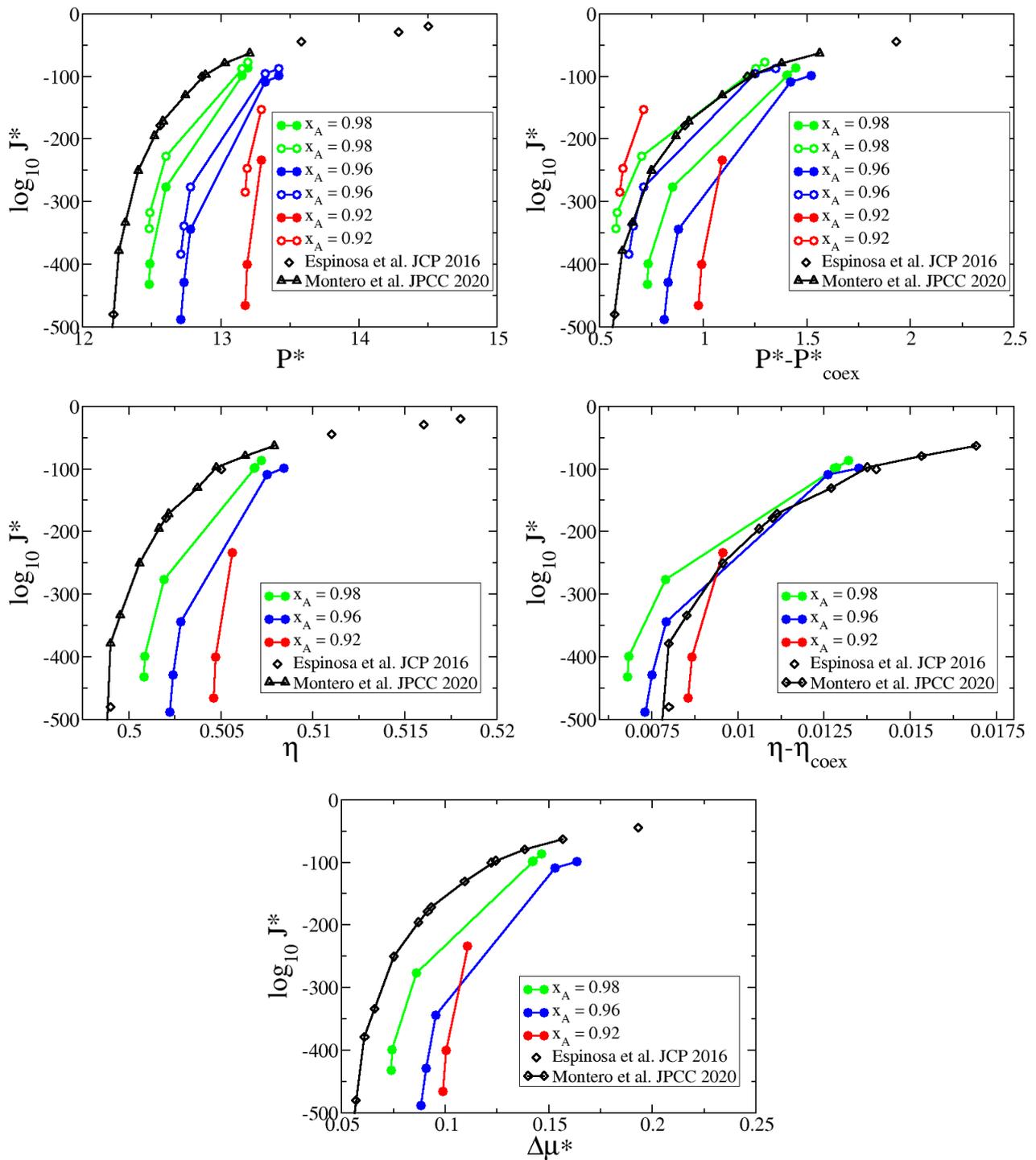


Figura 3.15: Tasas de nucleación frente a la presión (arriba izquierda), frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia (arriba derecha), frente a la fracción de empaquetamiento (centro izquierda), frente a la diferencia de la fracción de empaquetamiento con respecto a la de coexistencia (centro derecha), y frente a la diferencia de potencial químico de la especie A (abajo). Se presentan los resultados para todos los sistemas que hemos estudiado con círculos. Los círculos rellenos se han calculado tomando la presión de coexistencia de nuestro diagrama de fases (considerando coexistencia con sólido con defectos sustitucionales) [29] y los vacíos tomando la del diagrama de fases calculado por Hynninen *et al.* (considerando coexistencia con sólido puro) [28]. Por otro lado tenemos los resultados para sistemas puros de PHS en negro, rombos para *Seeding NPT* [19] y triángulos para *Seeding NVT* [25]. Las líneas son guías para facilitar la observación de la tendencia seguida por la tasa de nucleación.

3.3 Cinética de la transición fluido-sólido por nucleación espontánea

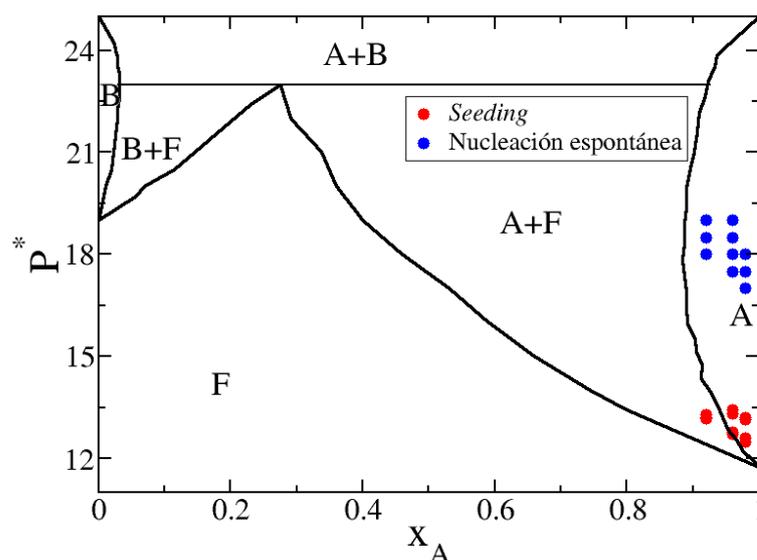


Figura 3.16: Diagrama de fases para una mezcla binaria de PHS con relación de diámetros $\sigma_{BB}/\sigma_{AA} = 0.85$ (líneas negras) [29, 30]. En la figura, A representa la fase sólida rica en A, y B la fase sólida rica en B, y F representa la fase fluida. Los puntos azules indican las condiciones a las cuales hemos estudiado la nucleación homogénea espontánea, mientras que los rojos indican donde hemos estudiado nucleación por *Seeding*.

Se llevaron a cabo diferentes simulaciones *NPT* de nucleación homogénea a diferentes concentraciones y presiones. Primero se lanzaron varias simulaciones en un intervalo amplio de presiones, para comprobar a qué presión se produce la nucleación en un tiempo prudente, teniendo en cuenta que nos interesa que se forme un único núcleo.

En la figura 3.16 se representa el diagrama de fases del sistema de estudio, para señalar, con puntos azules, las condiciones a las cuales se han llevado a cabo las simulaciones de nucleación homogénea mediante fuerza bruta, que son simulaciones de Dinámica Molecular de gran duración. Como podemos ver los puntos se encuentran en una zona más metaestable que los rojos correspondientes a *Seeding*, como se explicó que ocurriría en la sección 3.2. Debido a que en el *Seeding* se parte de una configuración inicial en la que ya hay una superficie sólido-fluido formada, mientras que en fuerza bruta no.

En el colectivo *NPT*, cuando se produce un evento de nucleación este viene acompañado de un cambio abrupto en la densidad, que tiene correlación con el incremento brusco del número de partículas del mayor cluster sólido, que se identifica por el mismo parámetro de orden \bar{q}_6 que hemos utilizado en las simulaciones de *Seeding* [62]. Esta correlación puede ser observada en la figura 3.17 en la que se representa el número de partículas sólidas y la densidad frente al tiempo, para las 10 simulaciones independientes llevadas a cabo con concentración $x_A = 0.98$ y $P^* = 17.5$. De las representaciones de la densidad o el número de partículas sólidas frente al tiempo sacamos el tiempo medio de nucleación, $\langle t \rangle$, para calcular la tasa de nucleación, J , tal y como se muestra en la ecuación 2.19, explicada en la sección 2.7. Las tasas de nucleación calculadas se recogen en la tabla 3.3.

En la figura 3.18 comparamos la tasa de nucleación con las de sistemas puros usando también fuerza bruta [14, 59]. En la figura 3.18 vemos que en concordancia con los resultados obtenidos para

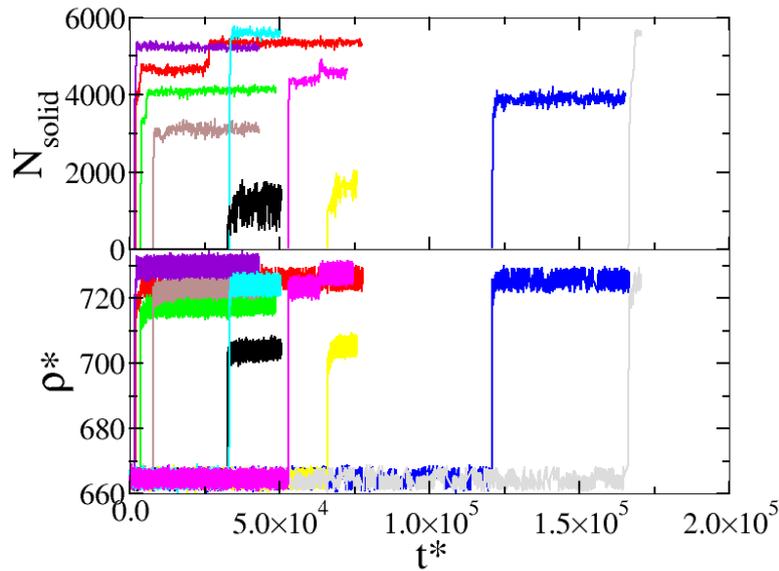


Figura 3.17: Evolución del número de partículas sólidas (panel superior) y de la densidad (panel inferior) frente al tiempo de simulación, para 10 simulaciones independientes de sistemas de composición $x_A = 0.98$ y $P^* = 17.5$.

Seeding las tasas de nucleación a una misma presión bajan al hacerlo el porcentaje de partículas de A . También tenemos las J frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia, la tendencia no cambia mucho con respecto a la observada en el panel de la derecha, es decir las J siguen ordenadas en función de la composición.

Al representar la J en función del factor de empaquetamiento del fluido, observamos una tendencia similar a aquella observada en función de la presión y a la que se vio a presiones más bajas, donde utilizamos el método de *Seeding*. Si se muestra en función de la diferencia de η con respecto al valor de coexistencia (tomado de nuestro diagrama de fases [29]), vemos una tendencia muy parecida. En general podemos decir que el comportamiento de los datos obtenidos por *Seeding* concuerda con el de las J obtenidas por fuerza bruta, lo que nos da confianza en la validez de los resultados obtenidos. Cabe notar que las tasas de nucleación obtenidas para PHS [59] son aproximadamente un orden de magnitud menores que las de HS a una misma presión [88, 89]. Esta diferencia entre tasas de nucleación para HS y PHS, radica en la continuidad del potencial de PHS que permite cierta penetrabilidad entre partículas. Auer *et al.* [90] propusieron que la suavidad del potencial de PHS frente al de HS, podría ser tenida en cuenta mediante el uso de un diámetro efectivo para las PHS, $\sigma_{PHS,ef}$, obtenido de la relación entre presiones de coexistencia fluido-sólido para HS ($P_{HS}^* = 11.54$) [52] y PHS ($P_{PHS}^* = 11.65$) [26]:

$$\frac{P_{HS}^*}{P_{PHS}^*} = \frac{\sigma_{PHS,ef}^3}{\sigma_{PHS}^3} = 0.9905. \quad (3.15)$$

Este cálculo se ha hecho para sistemas puros, y para su aplicación a mezclas habría que modificarlo con los valores correspondientes de las presiones de coexistencia, si se buscara comparar nuestros valores con futuros datos para mezclas de HS.

Para verificar las suposiciones que se hacen en el método de *Seeding*, con el parámetro de orden hemos comprobado que el sólido que se forma espontáneamente tiene estructura fcc. A su vez, en la figura 3.19 se representan 2 estados del cluster obtenido en uno de los sistemas que nucleó espontáneamente con concentración del fluido $x_A = 0.96$ a $P^* = 17.5$, y se puede observar una forma

x_A	P^*	$\langle \eta \rangle$	D^*	$\langle t^* \rangle$	J^*
0.98	18.0	0.541	6.38×10^{-3}	2619	1.48×10^{-6}
0.98	17.5	0.538	7.20×10^{-3}	32186	1.06×10^{-7}
0.98	17.0	0.535	8.13×10^{-3}	1417811	2.11×10^{-9}
0.96	19.0	0.550	4.84×10^{-3}	512	1.02×10^{-5}
0.96	18.5	0.548	5.78×10^{-3}	2126	2.05×10^{-6}
0.96	18.0	0.545	6.73×10^{-3}	12319	3.01×10^{-7}
0.96	17.5	0.542	7.52×10^{-3}	379604	8.70×10^{-9}
0.92	19.0	0.558	5.51×10^{-3}	8806	5.26×10^{-7}
0.92	18.5	0.555	6.26×10^{-3}	142252	2.85×10^{-8}

Tabla 3.3: Recopilación de los resultados obtenidos para las simulaciones de fuerza bruta. Tasas de nucleación en unidades reducidas, J^* , obtenidas para diferentes composiciones del sistema, x_A , a diferentes presiones P^* . La fracción de empaquetamiento media del fluido $\langle \eta \rangle$ se calcula a partir del volumen medio de los 10 sistemas antes de que tenga lugar la nucleación. El coeficiente de difusión D^* en un sistema fluido se calcula como la pendiente del desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las partículas desde la posición inicial a tiempos largos, según la relación de Einstein.

de tipo esférica que corrobora la suposición que se ha hecho en el método de *Seeding*. Además no hay partículas de tipo B en la representación del cluster a $t^* = 8202$.

Para finalizar en la figura 3.20 se muestran todas las tasas de nucleación frente a la presión. Se observa que la tendencia de ambos métodos empleados, *Seeding* y fuerza bruta es congruente. Ya que la técnica de fuerza bruta no se basa en la CNT y comienza de un sistema fluido metaestable. Se refuerza la seguridad que tenemos en que la aplicación del *Seeding NVT* se ha llevado a cabo correctamente.

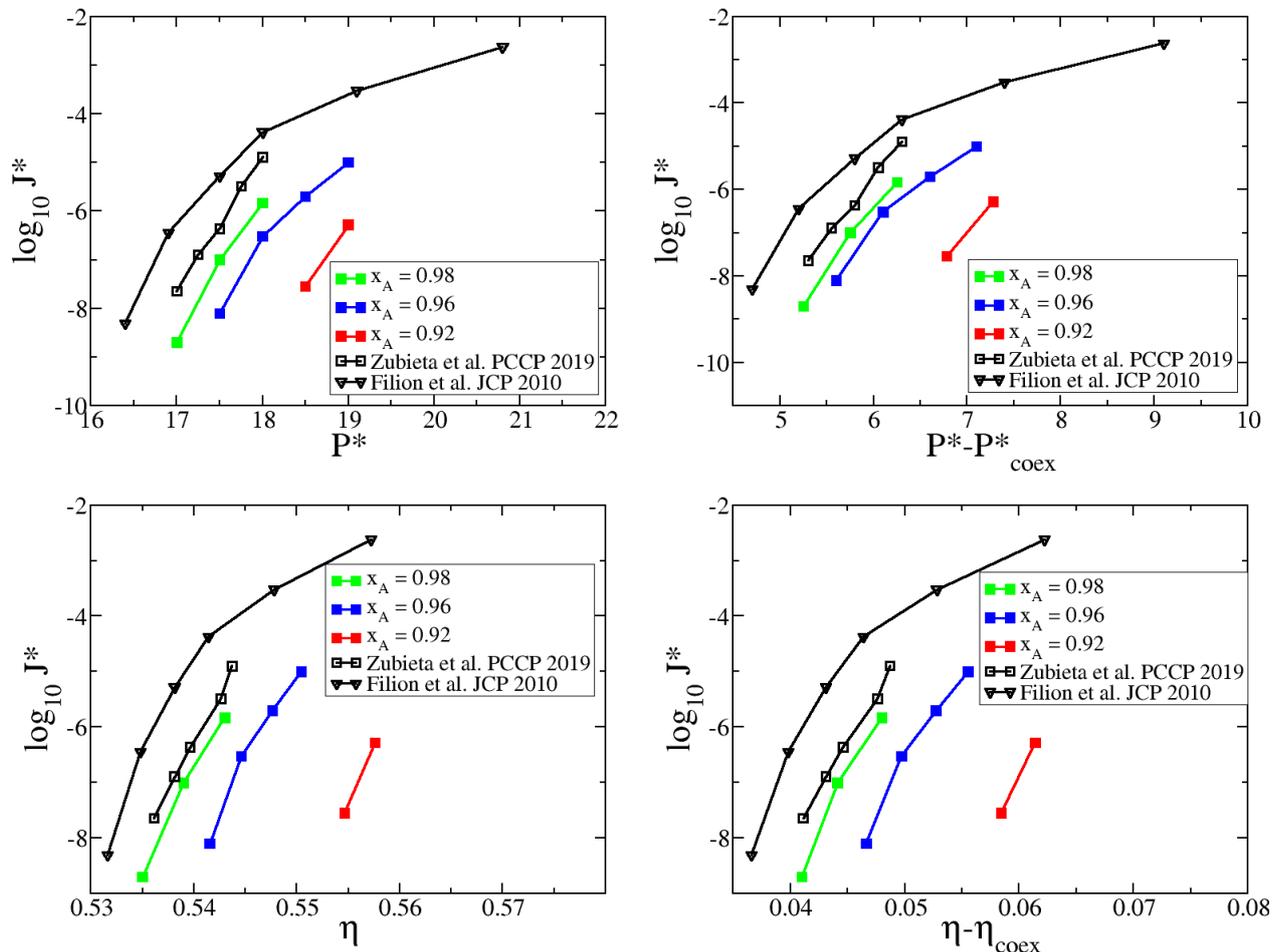


Figura 3.18: Tasas de nucleación frente a la presión (arriba izquierda), frente a la diferencia de presión con respecto a la de coexistencia (arriba derecha), frente a la fracción de empaquetamiento del fluido (abajo izquierda) y frente a la diferencia de la fracción de empaquetamiento con respecto a la de coexistencia (abajo derecha). Se presentan nuestros resultados para los sistemas PHS estudiados mediante fuerza bruta con cuadrados rellenos, los de Zubieta *et al.* [59] con cuadrados vacíos, y los de HS de Filion *et al.* [14] con triángulos invertidos. En negro tenemos los sistemas puros, en verde los sistemas con concentración $x_A = 0.98$, en azul los sistemas con concentración $x_A = 0.96$ y en rojo los sistemas con concentración $x_A = 0.92$. Las líneas son guías para facilitar la observación de la tendencia seguida por la tasa de nucleación.

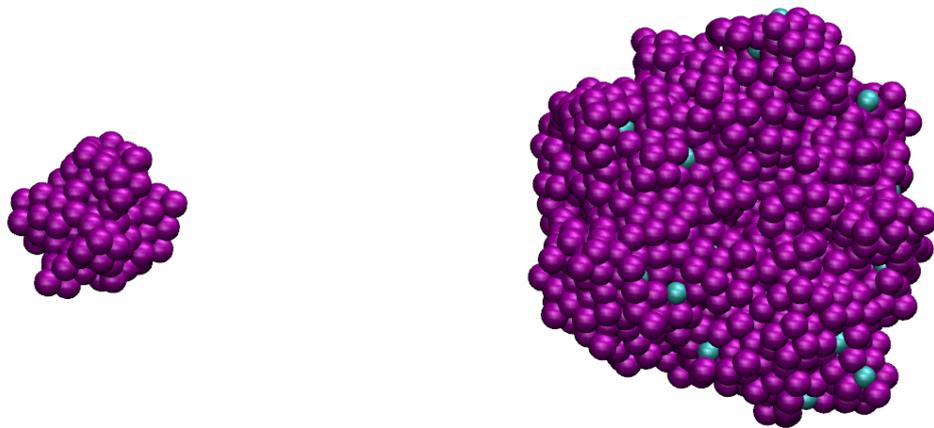


Figura 3.19: Imágenes para el cluster formado espontáneamente en un sistema con concentración del fluido $x_A = 0.96$ a $P^* = 17.5$, a tiempos $t^* = 8202$ y $t^* = 8208$. En morado las esferas de tipo A y en azul las de tipo B .

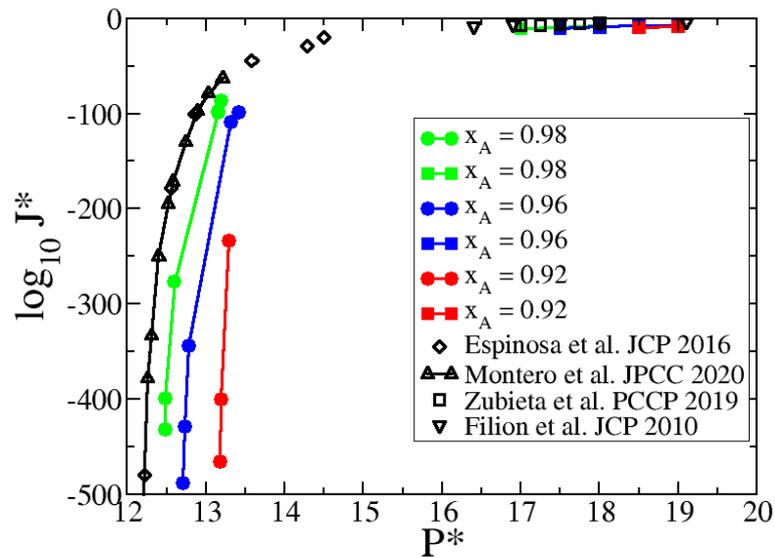


Figura 3.20: Tasas de nucleación frente a la presión. Se presentan los resultados para todos los sistemas que hemos estudiado mediante *Seeding NVT* con círculos, y mediante fuerza bruta con cuadrados. Por otro lado tenemos los resultados para sistemas puros en negro, rombos para *seeding NPT* [19], triángulos para *seeding NVT* [25], cuadrados para fuerza bruta de PHS [59] y triángulos invertidos para fuerza bruta de HS [14]. Si el símbolo está relleno indica que son resultados nuestros, si está vacío es de la bibliografía. Las líneas son guías para facilitar la observación de la tendencia seguida por la tasa de nucleación.

Resumen y Conclusiones

En este trabajo, hemos extendido el método de *Seeding NVT* para el estudio del tamaño del núcleo crítico en mezclas que nos permite junto con el cálculo de la diferencia de potencial químico $\Delta\mu$ estimar la barrera de energía libre de Gibbs ΔG . Hemos supuesto que la fuerza motriz para la cristalización es $\Delta\mu$ para la especie A que se calcula por integración termodinámica y suponiendo que el sólido es puro de tipo A . También hemos calculado las ecuaciones de estado del fluido con las diferentes composiciones de estudio, que junto con el coeficiente de difusión en el fluido y la ΔG nos permite estimar la tasa de nucleación J . Para ello nos hemos centrado en una mezcla binaria de esferas pseudo duras con relación de diámetros de 0.85. También se han calculado tasas de nucleación por fuerza bruta para poder comparar la tendencia de la tasa de nucleación, sin depender de la CNT o la suposición de que la nucleación transcurre a través de un cluster esférico con estructura cúbica centrada en las caras. Las composiciones de los sistemas estudiados son cercanas a $x_A = 1$, concretamente $x_A = 0.98$, $x_A = 0.96$ y $x_A = 0.92$.

Las principales conclusiones para el método de *Seeding NVT* son:

- La diferencia de potencial químico de la especie A $\Delta\mu$ no varía apenas entre las composiciones de fluido estudiadas. Y tampoco lo hace el coeficiente de difusión del fluido D . Por lo que no se espera que estos factores afecten a la hora de estudiar de dónde proviene la variación de J con la composición del fluido.
- Un pequeño cambio en la composición del sistema altera significativamente el tamaño del núcleo crítico. Esto ha llevado a tener que establecer un nuevo protocolo a la hora de crear configuraciones para equilibrar clusters en mezclas.
- Obtenemos clusters en los que la distribución de partículas no es homogénea. El sólido no superficial es prácticamente puro, pero desde aproximadamente la mitad del radio del cluster hasta la interfase hay partículas de tipo B . Si queremos asegurarnos de alcanzar la composición de equilibrio en el sólido cercano a la interfase, lo mejor es partir de un cluster pequeño que crezca para alcanzar el tamaño del núcleo crítico.
- A composición constante, al aumentar la presión, $\Delta\mu$ o el factor de empaquetamiento del fluido, la tasa de nucleación aumenta, a la vez que el tamaño del cluster sólido disminuye porque nos

alejamos de las condiciones de coexistencia y nos adentrarnos más en la zona metaestable. Por otro lado, a unas mismas condiciones de P^* , η o $\Delta\mu$, la probabilidad de cristalización decrece de forma monótona al aumentar la concentración de impurezas de B en el fluido. Mediante la CNT esto podría explicarse en función del aumento que se da en la tensión interfacial γ al aumentar las impurezas.

- El método de *Seeding NVT* produce resultados coherentes con el método de fuerza bruta y además para mezclas se obtienen datos con la misma tendencia que los obtenidos para sistemas puros.
- El método de *Seeding NVT* nos permite estudiar la tasa de nucleación más cerca de las condiciones de coexistencia que las simulaciones de fuerza bruta, debido a que en la configuración inicial ya hay una semilla de sólido, requiriéndose menos energía para sobrepasar ΔG .

Bibliografía

- [1] T. Bartels-Rausch, “Chemistry: Ten things we need to know about ice and snow,” *Nature*, vol. 494, no. 7435, p. 27, 2013.
- [2] G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, “Crystal nucleation in liquids: Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 12, p. 71167078, 2016.
- [3] D. Erdemir, A. Y. Lee, and A. S. Myerson, “Polymorph selection: the role of nucleation, crystal growth and molecular modeling.,” *Curr. Opin. Drug. Discovery Dev.*, vol. 10, no. 6, p. 755746, 2007.
- [4] E. D. Sloan, “Fundamental principles and applications of natural gas hydrates,” *Nature*, vol. 426, no. 6964, p. 353, 2003.
- [5] B. Hess, C. Kutzner, D. Van Der Spoel, and E. Lindahl, “Gromacs 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no. 3, p. 447435, 2008.
- [6] M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, “Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing,” *Nature*, vol. 416, no. 6879, pp. 409–413, 2002.
- [7] G. M. Torrie and J. P. Valleau, “Nonphysical sampling distributions in monte carlo free-energy estimation: Umbrella sampling,” *Journal of Computational Physics*, vol. 23, no. 2, pp. 187–199, 1977.
- [8] R. J. Allen, D. Frenkel, and P. R. Ten Wolde, “Forward flux sampling-type schemes for simulating rare events: Efficiency analysis,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 19, p. 194111, 2006.
- [9] P. G. Bolhuis, D. Chandler, C. Dellago, and P. L. Geissler, “Transition path sampling: Throwing ropes over rough mountain passes, in the dark,” *Annual review of physical chemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 291–318, 2002.
- [10] X.-M. Bai and M. Li, “Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach,” *The Journal of chemical physics*, vol. 124, no. 12, p. 124707, 2006.

- [11] P. Koß, A. Statt, P. Virnau, and K. Binder, “Free-energy barriers for crystal nucleation from fluid phases,” *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 4, p. 042609, 2017.
- [12] S. Auer and D. Frenkel, “Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids,” *Nature*, vol. 409, no. 6823, p. 1020, 2001.
- [13] S. Auer and D. Frenkel, “Quantitative prediction of crystal-nucleation rates for spherical colloids: A computational approach,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 55, pp. 333–361, 2004.
- [14] L. Fillion, M. Hermes, R. Ni, and M. Dijkstra, “Crystal nucleation of hard spheres using molecular dynamics, umbrella sampling, and forward flux sampling: A comparison of simulation techniques,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 24, p. 244115, 2010.
- [15] S. Jungblut and C. Dellago, “Pathways to self-organization: Crystallization via nucleation and growth,” *The European Physical Journal E*, vol. 39, no. 8, pp. 1–38, 2016.
- [16] A. Haji-Akbari and P. G. Debenedetti, “Direct calculation of ice homogeneous nucleation rate for a molecular model of water,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 34, pp. 10582–10588, 2015.
- [17] B. C. Knott, V. Molinero, M. F. Doherty, and B. Peters, “Homogeneous nucleation of methane hydrates: Unrealistic under realistic conditions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 48, pp. 19544–19547, 2012.
- [18] E. Sanz, C. Vega, J. Espinosa, R. Caballero-Bernal, J. Abascal, and C. Valeriani, “Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 40, pp. 15008–15017, 2013.
- [19] J. R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, and E. Sanz, “Seeding approach to crystal nucleation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 3, p. 034501, 2016.
- [20] J. R. Espinosa, A. Zaragoza, P. Rosales-Pelaez, C. Navarro, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, “Interfacial free energy as the key to the pressure-induced deceleration of ice nucleation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, no. 13, p. 135702, 2016.
- [21] Y. Sun, H. Song, F. Zhang, L. Yang, Z. Ye, M. I. Mendeleev, C.-Z. Wang, and K.-M. Ho, “Overcoming the time limitation in molecular dynamics simulation of crystal nucleation: a persistent-embryo approach,” *Physical review letters*, vol. 120, no. 8, p. 085703, 2018.
- [22] A. O. Tipeev, E. D. Zanotto, and J. P. Rino, “Diffusivity, interfacial free energy, and crystal nucleation in a supercooled lennard-jones liquid,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 50, pp. 28884–28894, 2018.
- [23] P. Rosales-Pelaez, M. I. Garcia-Cid, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, “Seeding approach to bubble nucleation in superheated lennard-jones fluids,” *Physical Review E*, vol. 100, no. 5, p. 052609, 2019.
- [24] P. Rosales-Pelaez, I. Sanchez-Burgos, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, “Seeding approach to nucleation in the $n v t$ ensemble: The case of bubble cavitation in overstretched lennard jones fluids,” *Physical Review E*, vol. 101, no. 2, p. 022611, 2020.
- [25] P. Montero de Hijes, J. R. Espinosa, E. Sanz, and C. Vega, “Interfacial free energy of a liquid-solid interface: Its change with curvature,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 151, no. 14, p. 144501, 2019.

- [26] J. R. Espinosa, E. Sanz, C. Valeriani, and C. Vega, "On fluid-solid direct coexistence simulations: The pseudo-hard sphere model," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 14, p. 144502, 2013.
- [27] V. Jenning, A. F. Thünemann, and S. H. Gohla, "Characterisation of a novel solid lipid nanoparticle carrier system based on binary mixtures of liquid and solid lipids," *Int. J. Pharm.*, vol. 199, no. 2, p. 177167, 2000.
- [28] A.-P. Hynninen, L. Filion, and M. Dijkstra, "Stability of ls and ls 2 crystal structures in binary mixtures of hard and charged spheres," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 6, p. 064902, 2009.
- [29] C. P. Lamas, *Perspectivas en química: estudio del inicio de las transiciones de primer orden por simulación*. PhD thesis, Departamento de Química Física. Universidad Complutense de Madrid, June 2019.
- [30] W. G. T. Kranendonk and D. Frenkel, "Computer simulation of solid-liquid coexistence in binary hard sphere mixtures," *Molec. Phys.*, vol. 72, no. 3, p. 679697, 1991.
- [31] S. R. Ganagalla and S. N. Punnathanam, "Free energy barriers for homogeneous crystal nucleation in a eutectic system of binary hard spheres," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 17, p. 174503, 2013.
- [32] H. Pruppacher and J. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, Springer Netherlands, 2010.
- [33] J. W. Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances in collected works of j," *Longmanns, Green and Co, New York*, 1928.
- [34] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Computational science, Elsevier Science, 2001.
- [35] L. Verlet, "Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules," *Phys. Rev.*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.
- [36] J. Jover, A. J. Haslam, A. Galindo, G. Jackson, and E. A. Müller, "Pseudo hard-sphere potential for use in continuous molecular-dynamics simulation of spherical and chain molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 14, p. 144505, 2012.
- [37] S. M. Waziri and E. Z. Hamad, "Equation of state for hard spheres and their mixtures in the isotropic, metastable, and random close-packed regions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 21, p. 72557251, 2006.
- [38] J. Tian, H. Jiang, Y. Gui, and A. Mulero, "Equation of state for hard-sphere fluids offering accurate virial coefficients," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 47, p. 1121311218, 2009.
- [39] G. Wu and R. J. Sadus, "Hard sphere compressibility factors for equation of state development," *AIChE journal*, vol. 51, no. 1, p. 313309, 2005.
- [40] P. N. Pusey and W. Van Megen, "Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres," *Nature*, vol. 320, no. 6060, p. 340, 1986.
- [41] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," *J. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 5, p. 12091208, 1957.
- [42] B. Lindahl, E. Hess and D. Van Der Spoel, "Gromacs 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis," *Molecular modeling annual*, vol. 7, no. 8, p. 306317, 2001.

- [43] W. Smith and T. R. Forester, “DL_POLY_2. 0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package,” *J. Molec. Graphics*, vol. 14, no. 3, p. 141136, 1996.
- [44] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1, p. 1901, 1995.
- [45] P. Rosales-Pelaez, P. M. de Hijes, E. Sanz, and C. Valeriani, “Avalanche mediated devitrification in a glass of pseudo hard-spheres,” *J. Stat. Mech.: Theory Exp.*, vol. 2016, no. 9, p. 094005, 2016.
- [46] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, “Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers,” *SoftwareX*, vol. 1, p. 1925, 2015.
- [47] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “VMD – Visual Molecular Dynamics,” *J. Molec. Graphics*, vol. 14, p. 3833, 1996.
- [48] M. Parrinello and A. Rahman, “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 12, p. 71827190, 1981.
- [49] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello, “Canonical sampling through velocity rescaling,” *J. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 1, p. 014101, 2007.
- [50] A. J. C. Ladd and L. V. Woodcock, “Triple-point coexistence properties of the lennard-jones system,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 1, p. 159155, 1977.
- [51] A. J. C. Ladd and L. V. Woodcock, “Interfacial and co-existence properties of the lennard-jones system at the triple point,” *Molec. Phys.*, vol. 36, no. 2, p. 619611, 1978.
- [52] E. G. Noya, C. Vega, and E. de Miguel, “Determination of the melting point of hard spheres from direct coexistence simulation methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 15, p. 154507, 2008.
- [53] J. R. Espinosa, J. M. Young, H. Jiang, D. Gupta, C. Vega, E. Sanz, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos, “On the calculation of solubilities via direct coexistence simulations: Investigation of nacl aqueous solutions and lennard-jones binary mixtures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 15, p. 154111, 2016.
- [54] K. F. Kelton, “Crystal nucleation in liquids and glasses,” in *Solid state physics*, vol. 45, p. 177075, Elsevier, 1991.
- [55] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, “Supercooled liquids and the glass transition,” *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 259–267, 2001.
- [56] R. P. Sear, “Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 3, p. 033101, 2007.
- [57] V. Agarwal and B. Peters, “Solute precipitate nucleation: A review of theory and simulation advances,” *Adv. Chem. Phys.*, vol. 155, pp. 97–160, 2014.
- [58] J. R. Espinosa, C. Navarro, E. Sanz, C. Valeriani, and C. Vega, “On the time required to freeze water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 21, p. 922211, 2016.
- [59] I. Zubietta, M. V. del Saz, P. Llombart, C. Vega, and E. G. Noya, “Nucleation of pseudo hard-spheres and dumbbells at moderate metastability: appearance of A15 Frank–Kasper phase at intermediate elongations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 4, p. 16561670, 2019.

- [60] A. Statt, P. Virnau, and K. Binder, “Finite-size effects on liquid-solid phase coexistence and the estimation of crystal nucleation barriers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 2, p. 026101, 2015.
- [61] J. F. Lutsko, “How crystals form: A theory of nucleation pathways,” *Science advances*, vol. 5, no. 4, p. eaav7399, 2019.
- [62] W. Lechner and C. Dellago, “Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 11, p. 114707, 2008.
- [63] G. W. Robinson, *Water in biology, chemistry, and physics: experimental overviews and computational methodologies*, vol. 9. World Scientific, 1996.
- [64] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.
- [65] N. E. Zimmermann, B. Vorselaars, D. Quigley, and B. Peters, “Nucleation of NaCl from aqueous solution: Critical sizes, ion-attachment kinetics, and rates,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 41, pp. 13352–13361, 2015.
- [66] P. Montero de Hijes, J. R. Espinosa, V. Bianco, E. Sanz, and C. Vega, “Interfacial free energy and tomlan length of curved liquid–solid interfaces from equilibrium studies,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 16, pp. 8795–8805, 2020.
- [67] J. R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, and E. Sanz, “The crystal-fluid interfacial free energy and nucleation rate of NaCl from different simulation methods,” *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 19, p. 194709, 2015.
- [68] J. Espinosa, E. Sanz, C. Valeriani, and C. Vega, “Homogeneous ice nucleation evaluated for several water models,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 18, p. 18C529, 2014.
- [69] A. Zaragoza, M. M. Conde, J. R. Espinosa, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, “Competition between ices ih and ic in homogeneous water freezing,” *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 13, p. 134504, 2015.
- [70] V. Bianco, P. M. de Hijes, C. P. Lamas, E. Sanz, and C. Vega, “Anomalous behavior in the nucleation of ice at negative pressures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 126, no. 1, p. 015704, 2021.
- [71] G. D. Soria, J. R. Espinosa, J. Ramirez, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, “A simulation study of homogeneous ice nucleation in supercooled salty water,” *The Journal of chemical physics*, vol. 148, no. 22, p. 222811, 2018.
- [72] J. R. Espinosa, G. D. Soria, J. Ramirez, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, “Role of salt, pressure, and water activity on homogeneous ice nucleation,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, p. 4486, 2017.
- [73] I. Sanchez-Burgos, A. Garaizar, C. Vega, E. Sanz, and J. R. Espinosa, “Parasitic crystallization of colloidal electrolytes: growing a metastable crystal from the nucleus of a stable phase,” *Soft Matter*, vol. 17, no. 3, pp. 489–505, 2021.
- [74] R. J. Speedy and H. Reiss, “Cavities in the hard sphere fluid and crystal and the equation of state,” *Molecular physics*, vol. 72, no. 5, pp. 999–1014, 1991.
- [75] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland Jr, “Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres,” *J. Chem. Phys.*, vol. 54, no. 4, p. 15231525, 1971.
- [76] F.-M. Raoult, “Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants,” *CR Hebd. Seances Acad. Sci*, vol. 104, pp. 1430–1433, 1887.

- [77] B. J. Block, S. K. Das, M. Oettel, P. Virnau, and K. Binder, "Curvature dependence of surface free energy of liquid drops and bubbles: A simulation study," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 15, p. 154702, 2010.
- [78] A. Tröster and K. Binder, "Positive toman length in a lattice gas with three-body interactions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 26, p. 265701, 2011.
- [79] A. Tröster, M. Oettel, B. Block, P. Virnau, and K. Binder, "Numerical approaches to determine the interface tension of curved interfaces from free energy calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 6, p. 064709, 2012.
- [80] A. Trösterr, F. Schmitz, P. Virnau, and K. Binder, "Equilibrium between a droplet and surrounding vapor: A discussion of finite size effects," *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, no. 13, pp. 3407–3417, 2017.
- [81] M. Schrader, P. Virnau, D. Winter, T. Zykova-Timan, and K. Binder, "Methods to extract interfacial free energies of flat and curved interfaces from computer simulations," *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 177, no. 1, pp. 103–127, 2009.
- [82] M. Schrader, P. Virnau, and K. Binder, "Simulation of vapor-liquid coexistence in finite volumes: A method to compute the surface free energy of droplets," *Phys. Rev. E*, vol. 79, no. 6, p. 061104, 2009.
- [83] K. Binder, B. J. Block, P. Virnau, and A. Tröster, "Beyond the van der waals loop: What can be learned from simulating lennard-jones fluids inside the region of phase coexistence," *Am. J. Phys.*, vol. 80, no. 12, pp. 1099–1109, 2012.
- [84] P. Koß, A. Statt, P. Virnau, and K. Binder, "The phase coexistence method to obtain surface free energies and nucleation barriers: a brief review," *Molec. Phys.*, vol. 116, no. 21-22, pp. 2977–2986, 2018.
- [85] P. Virnau, F. Schmitz, and K. Binder, "The ensemble switch method and related approaches to obtain interfacial free energies between coexisting phases from simulations: a brief review," *Molec. Sim.*, vol. 42, no. 6-7, pp. 549–562, 2016.
- [86] P. Montero de Hijes, K. Shi, E. G. Noya, E. Santiso, K. Gubbins, E. Sanz, and C. Vega, "The young-laplace equation for a solid-liquid interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 153, no. 19, p. 191102, 2020.
- [87] J. Espinosa, C. Vega, and E. Sanz, "The mold integration method for the calculation of the crystal-fluid interfacial free energy from simulations," *JCP*, vol. 141, no. 13, p. 134709, 2014.
- [88] L. Fillion, R. Ni, D. Frenkel, and M. Dijkstra, "Simulation of nucleation in almost hard-sphere colloids: The discrepancy between experiment and simulation persists," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 13, p. 134901, 2011.
- [89] T. Schilling, S. Dorosz, H. J. Schöpe, and G. Opletal, "Crystallization in suspensions of hard spheres: a monte carlo and molecular dynamics simulation study," *J. Phys. Cond. Mat.*, vol. 23, no. 19, p. 194120, 2011.
- [90] S. Auer, W. C. K. Poon, and D. Frenkel, "Phase behavior and crystallization kinetics of poly-12-hydroxystearic-coated polymethylmethacrylate colloids," *Phys. Rev. E*, vol. 67, no. 2, p. 401020, 2003.