

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIA BÁSICAS E INGENIERÍA

**Campos de fuerza para el agua y la dinámica de  
nucleación de iones en soluciones acuosas.**

Tesis que presenta  
**RAÚL FUENTES AZCATL**  
Para obtener el grado de  
**DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

Asesor : Dr. José Reyes Alejandro Ramírez

Jurado calificador:

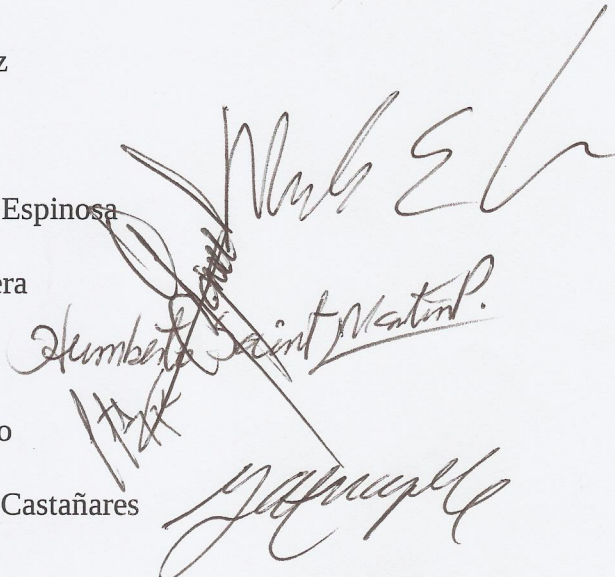
Presidente: Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Secretario: Dr. Jesús Enrique Díaz Herrera

Vocal: Dr. Humberto Saint - Martin

Vocal: Dr. Héctor Domínguez Castro

Vocal: Dr. Adolfo Gustavo Chapela Castañares



Handwritten signatures of the jury members: Marcelo Enrique Galván Espinosa, Jesús Enrique Díaz Herrera, Humberto Saint - Martin, Héctor Domínguez Castro, and Adolfo Gustavo Chapela Castañares.

MÉXICO, D.F. ABRIL DE 2014



Le dedico esta tesis a mi familia: esposa Janette, hijo Pepe y principalmente a mi mochiss “Pepa”, que me ilumina y se ha convertido en el motor de mi vida.

Cabe dar especial mención a mi madrecita **Catalina Azcatl**, que siempre ha visto en mi a un triunfador, y como ella dice:  
“al fin mamá cuervo”



**'Un Hombre en el Espejo '**

Voy a hacer un cambio,  
por una vez en mi vida  
me sentiré realmente bien,  
lo voy a hacer distinto,  
lo voy a hacer bien...

Empiezo con el hombre en el espejo  
Le pregunto para que cambie su forma de ser  
y ningún mensaje podía haber sido más claro.  
Si quieres que el mundo sea un lugar mejor,  
date un vistazo y entonces haz un cambio....

**'Man In The Mirror'**

I'm Gonna Make A Change,  
For Once In My Life  
It's Gonna Feel Real Good,  
Gonna Make A Difference  
Gonna Make It Right . . .

I'm Starting With The Man In The Mirror  
I'm Asking Him To Change His Ways  
And No Message Could Have Been Any Clearer  
If You Wanna Make The World A Better Place  
(If You Wanna Make The World A Better Place)  
Take A Look At Yourself, And Then Make A Change....

**Interprete : MICHAEL JACKSON**

**Agradezco al Dr. José R. Alejandro por todo, para llegar a realizar este trabajo.**



**“Campos de fuerza para el  
agua y la dinámica de  
nucleación de iones en  
soluciones acuosas”**

# Índice

Resumen.	ii
Introducción.	vii
<b>Capítulo I. Campos de fuerza y propiedades físicas del agua.</b>	
1. Introducción.	1.1
2. Modelos rígidos y no polarizables del agua.	1.6
3. Estudio comparativo de los principales modelos de potencial de interacción del agua.	1.13
Conclusiones.	1.22
Bibliografía.	1.23
<b>Capítulo II. Potencial de interacción, dinámica molecular y algoritmos.</b>	
1. Introducción.	2.1
2. Elección del sistema.	2.3
3. El potencial de interacción.	2.5
4. Algoritmos de integración.	2.18
5. Termostatos y barostatos.	2.23
Conclusiones.	2.36
Bibliografía.	2.37
<b>Capítulo III. Definición de propiedades que caracterizan al agua.</b>	
1. Introducción.	3.1
2. Propiedades.	3.2
3. Sitio virtual M de molécula TIP4P.	3.18
Conclusiones.	3.20
Bibliografía.	3.20
<b>Capítulo IV. Nuevos campos de fuerza del agua .</b>	
1. Introducción.	4.1
2. Detalles de simulación.	4.4
3. Modelo TIP4P/ $\epsilon$ .	4.6
4. Modelo SPC/ $\epsilon$ y SPC/ $\epsilon_1$ .	4.21
5. Modelo SPC/ $\epsilon_1$ H y modelo TIP4P/ $\epsilon$ H.	4.28
Conclusiones.	4.35
Bibliografía.	4.36



<b>Capítulo V. Campos de fuerzas reportados para iones en agua.</b>	
1. Introducción.	5.1
2. Estudios de iones en solución acuosa.	5.2
3. Detalles de simulación.	5.6
4. Resultados.	5.7
Conclusiones.	5.13
Bibliografía.	5.14
<b>Capítulo VI Fenómeno de la nucleación.</b>	
1. Introducción.	6.1
2. El fenómeno físico.	6.2
3. Estudios previos.	6.6
4. Teoría clásica de nucleación, TCN.	6.9
5. Métodos computacionales para el estudio de la nucleación.	6.13
Conclusiones.	6.19
Bibliografía.	6.20
<b>Capítulo VII Velocidad de nucleación de los iones en agua.</b>	
1. Introducción.	7.1
2. Método del Atajo (FFS por sus siglas en inglés).	7.6
3. Validación del método.	7.16
4. Velocidad de nucleación de NaCl en soluciones saturadas.	7.22
Conclusiones.	7.29
Bibliografía.	7.30
<b>Conclusiones y perspectivas.</b>	c.1
Apéndice I. TABLAS TIP4P/ $\epsilon$ .	I.1
Apéndice II. TABLAS SPC/ $\epsilon$ y SPC/ $\epsilon_1$ .	II.1
Apéndice III. TABLAS TIP4P/ $\epsilon_H$ y SPC/ $\epsilon_1H$ .	III.1
Apéndice IV. Procedimiento para determinar el tamaño de cúmulos.	IV.1
Apéndice V. Definición de concentración molal.	V.1
Apéndice VI. Función de correlación en el tiempo.	VI.1

## Resumen.

Esta tesis es concerniente al estudio, por medio de dinámica molecular, del desarrollo de nuevos campos de fuerza del agua así como de la implementación de un método computacional para obtener la velocidad de nucleación de iones en soluciones acuosas.

Para el agua, un punto importante en este trabajo es la re-parametrización de los modelos rígidos de 3 (SPC) y 4 (TIP4P) sitios. Los mejores modelos del agua hasta este momento, según un reporte de Vega y Abascal en 2011, son el SPC/E y el TIP4P/2005. El primero fue parametrizado para reproducir la densidad en fase líquida y el cambio de entalpía de vaporización a 300 K. El segundo usó la temperatura de máxima densidad y varias propiedades de las distintas fases de los hielos. El modelo de 4 sitios es superior al de 3. Sin embargo, dos de las deficiencias del modelo TIP4P/2005 es que predice una constante dieléctrica de 58 y temperatura de fusión de 250 K comparados con los datos experimentales de 78 y 273, respectivamente. La constante dieléctrica es importante en problemas de solubilidad de iones y de moléculas polares. Es por tanto conveniente investigar si un modelo que reproduce simultáneamente la temperatura de máxima densidad y constante dieléctrica puede mejorar otras propiedades.

En este trabajo se propone un procedimiento sistemático para obtener los parámetros de interacción de los nuevos modelos. Usando como punto de partida los modelos originales TIP4P y SPC se hacen simulaciones a 240 K con distintos momentos dipolares. Se encuentra que para cierto valor de momento dipolar la densidad tiene un mínimo. El valor del momento dipolar en el mínimo se usa para reproducir la constante dieléctrica a 300 K. La densidad aumenta cuando es calculada a distintas temperaturas usando ese momento dipolar y los demás parámetros de los modelos originales. Para disminuirla se modifican los parámetros de corto alcance en el potencial de Lennard-Jones. Los nuevos modelos obtenidos, que denotaremos como TIP4P/ $\epsilon$  y SPC/ $\epsilon$  reproducen simultáneamente la temperatura de máxima densidad y la constante dieléctrica. El procedimiento propuesto nos permite entender porqué varios de los modelos

del agua no reproducen la temperatura de máxima densidad, la constante dieléctrica o ambas. También abre la posibilidad de acotar las propiedades donde estos modelos no polarizables pueden ser utilizados. Para evaluar a los nuevos modelos de potencial se obtuvieron propiedades a distintas temperaturas y presiones tales como: densidad en fase líquida y sólida, el coeficiente de compresibilidad isotérmica, el coeficiente de expansión volumétrica, el DH de vaporización, el coeficiente de auto-difusión, la viscosidad cortante, la tensión superficial, la densidades en la coexistencia líquido-vapor, la presión de vapor, la función de distribución radial oxígeno-oxígeno para el agua líquida y para el hielo Ih. Los resultados obtenidos muestran que el modelo TIP4P/ε solo mejora la constante dieléctrica y la compresibilidad isotérmica del modelo TIP4P/2005. Sin embargo los resultados para el modelo SPC/ε mejoran considerablemente muchas de las propiedades del modelo SPC/E.

Por otro lado, para las sales monovalentes hay una gran diversidad en los parámetros del potencial. Cuando estos modelos se usan en solución acuosa algunos sobre-estiman y otros sub-estiman la solubilidad de iones en agua. Por ejemplo, para el cloruro de sodio un potencial predice la precipitación a concentraciones muy diluidas mientras que otros la predicen en soluciones sobresaturadas.

En trabajos previos se encontró que la precipitación de iones depende de manera importante sobre los parámetros de las interacciones de corto alcance descritos por el potencial de Lennard-Jones. En este trabajo implementaremos un método que nos permite determinar la velocidad de nucleación de iones en agua y lo aplicaremos al cloruro de sodio. El fenómeno de la nucleación, que es un evento raro, con raro nos queremos referir a un evento físico o químico que ocurre desde un estado metaestable a un estado estable en una escala de tiempo muy lenta para ser observada. Los eventos raros no son como el paso de un cometa (se sabe con exactitud cuando sucederá), sino por ejemplo, el plegamiento de proteínas, difusión en sólidos y la nucleación durante una transición de fase. Hemos obtenido la velocidad de nucleación, usando un método denominado 'atajo', para soluciones saturadas de cloruro de sodio.

# Introducción.

El desarrollo de sistemas digitales a partir de la década de los '50, y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha introducido lo que algunos han llamado “una tercera metodología” de investigación científica: la simulación computacional de sistemas atomísticos.

Siendo un campo joven tiene grandes desafíos por delante, como son la creación de nuevos campos de fuerza que describan mejor la fisicoquímica de los procesos naturales e industriales. En la actualidad hay campos que describen bien a sistemas moleculares como el agua, pero aun así hay deficiencias puntuales que se pueden mejorar, con el afán de tener un entendimiento mejor e ir avanzando a sistemas mas complejos con mejores sistema base.

En 2009 nuestro grupo de investigación publicó un trabajo donde estudia el fenómeno de nucleación con campos de fuerzas ya existentes y además propone nuevos campos de fuerza, que tienen todavía deficiencias en la reproducción de valores experimentales. Tomando como base ese trabajo, se programó un método para estudiar la velocidad de nucleación de ese sistema encontrando una forma sistemática de estudiar este fenómeno. En 2011 nuestro grupo de investigación publicó un trabajo sobre un nuevo campo de fuerza del agua, así que en ese momento surgió la pregunta de que campos de fuerza se van a ocupar para este estudio con base en la metodología implementada. Se propone desarrollar un nuevo campo de fuerzas que reproduzca todo lo que puede describir el modelo TIP4Q, pero con la misma rapidez de los modelos TIP4P y gratamente presentamos en esta tesis el modelo TIP4P/ε y además dos modelos de tres sitios que mejoran a los existentes y que fueron reparametrizados gracias al conocimiento adquirido al producir el TIP4P/ε. Para este trabajo elegimos los campos de fuerza del NaCl propuestos por nuestro grupo de investigación en 2009 para estudiar la solubilidad, viscosidad, conductividad a diversas concentraciones usando los campos de fuerza TIP4P/ε y TIP4P/05, que son los

mejores modelos rígidos a la fecha.

La tesis está organizada de la siguiente manera:

En el capítulo I, hacemos una revisión de los campos de fuerza actuales del agua, para establecer el estado del arte de estos sistemas.

En el capítulo II, hacemos el planteamiento de los fundamentos de la dinámica molecular, para obtener la trayectoria de los átomos. También revisamos lo relacionado con el potencial de interacción.

En el capítulo III, hacemos un resumen de las propiedades físicas del agua y como se obtienen por medio de dinámica molecular.

En el capítulo IV, presentamos nuevos campos de fuerzas del agua que contribuyen a un entendimiento más amplio de los campos de fuerza anteriores (capítulo I) y que describen mejor el comportamiento del agua en distintas condiciones de presión y temperatura.

En el capítulo V, hacemos una revisión de los campos de fuerza de iones y su interacción con el agua.

En el capítulo VI, analizamos el estado actual del estudio de nucleación en distintos campos y discutimos la teoría clásica de nucleación.

En el capítulo VII, presentamos la implementación del método del “Atajo” (Fast Forward Sampling, para el estudio de la nucleación de iones monovalentes en solución acuosa, usando como ejemplo al NaCl en solución saturada.

# Capítulo I

## **Campos de fuerza y propiedades físicas del agua.**

### **1. Introducción**

La importancia del agua en la vida diaria es incuestionable: la utilizamos en prácticamente cualquier aspecto de nuestras actividades, desde beber, cultivar alimentos, cocinar, bañarnos, producir bienes, generar energía eléctrica y transportarnos. Es tal la importancia del agua que ha sido considerada por múltiples civilizaciones como una deidad. Fue denominada Tláloc por los Mexicas y Chaac por los antiguos mayas [1]. Los chinos de la antigüedad pensaron en el agua como uno de los elementos constituyentes del universo. Fue considerada como uno de los cuatro elementos primordiales por Empédocles, filósofo de la Grecia clásica, necesario para la vida y presente en todas las cosas [2]. A lo largo de la historia, el agua ha sido uno de los objetos de estudio que más han interesado a los pensadores del mundo, desde los chamanes, pasando por los alquimistas, hasta llegar a los químicos de la actualidad.

Para la ciencia actual, el agua sigue siendo un t3pico de estudio importante. Por ejemplo, es uno de los gases atmosf3ricos que participan en la din3mica del calentamiento global [3] y su importancia en qu3mica es bien conocida [4-6]. Adem3s, el tratamiento de aguas residuales constituye un problema pr3ctico muy importante [7]. De manera inevitable, nuestro futuro y presente como humanidad depende en gran medida del agua, de la calidad y cantidad de ella que tengamos a nuestra disposici3n. Por otro lado, la importancia del agua en qu3mica y biolog3a reside en sus propiedades f3sicas y qu3micas excepcionales. Sin embargo, a pesar de que el agua ha sido estudiada de manera mucho m3s extensa que cualquier otro l3quido, sus propiedades macrosc3picas y microsc3picas est3n a3n lejos de ser entendidas completamente [8, 9].

Es importante resaltar que la existencia de agua l3quida, y en menor medida de sus formas s3lida y gaseosa, es esencial para la existencia de la vida. El agua es la sustancia m3s abundante en los seres vivos, siendo en algunos casos hasta el 70 % de la masa total [10]. Los primeros organismos vivos en la Tierra surgieron en medio acuoso, y el curso de la evoluci3n ha seguido un camino marcado por las propiedades de dicho medio [5].

Algunos ejemplos de la importancia del agua en procesos bioqu3micos son [5, 10, 11] :

- ▯ Es en medio acuoso donde se da el proceso de replicaci3n del 3cido desoxirribonucl3ico, paso indispensable en la reproducci3n celular de los seres vivos.
- ▯ La liberaci3n de agua, que esta ordenada alrededor de una enzima, favorece la formaci3n del complejo enzima-sustrato.
- ▯ El agua solvata las sales en el organismo.
- ▯ La soluci3n amortiguadora a base de carbonatos que permite la regulaci3n del pH de las enzimas, se presenta en medio acuoso.
- ▯ El agua solubiliza compuestos anfip3ticos (son aquellos que presentan en su

estructura grupos polares y no polares simultáneamente), como los ácidos grasos, mediante la formación de micelas.

## **Características del agua**

Aun cuando las propiedades macroscópicas del agua líquida han sido estudiadas ampliamente y son bien conocidas, las fuerzas microscópicas que definen la estructura del agua no están completamente comprendidas [2]. Por ello la principal meta de la física y la química del agua consiste en poder reproducir y entender cuantitativamente la evolución de las propiedades del agua en un amplio rango de condiciones termodinámicas y poder asegurar después la transferencia de esta descripción a varios sistemas [3]. Es decir el propósito de muchos estudios publicados durante los últimos años consiste en la búsqueda de un modelo microscópico para el agua que sea capaz de cumplir las tareas anteriores.

## **Propiedades**

Desde el punto de vista químico el agua es una sustancia que contiene un átomo de oxígeno unido a dos de hidrógeno mediante enlaces covalentes [4]. Algunas de las propiedades físicas y químicas del agua son:

- Es transparente en la porción visible del espectro electromagnético. Por ello las plantas pueden llevar a cabo la fotosíntesis, cuando se encuentran sumergidas en agua.
- Posee altos puntos de fusión y ebullición para una molécula de bajo peso molecular [5].



- Tiene momento dipolar debido a su estructura y a la diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el hidrógeno [4].
- Se disocia en iones hidronio e hidroxilo [6].
- Tiene un calor específico relativamente grande, 4.1814 J/g·K. Este valor es considerablemente mayor que el de muchas otras sustancias. Por ejemplo, el calor específico del hierro es 0.8 J/g·K [7]. El alto calor específico del agua le permite funcionar como un regulador térmico ambiental.
- Uno de sus iones, el hidronio, posee una movilidad iónica anormalmente alta, resultante del mecanismo de migración de protón que se ilustra en la Figura 1. [5]

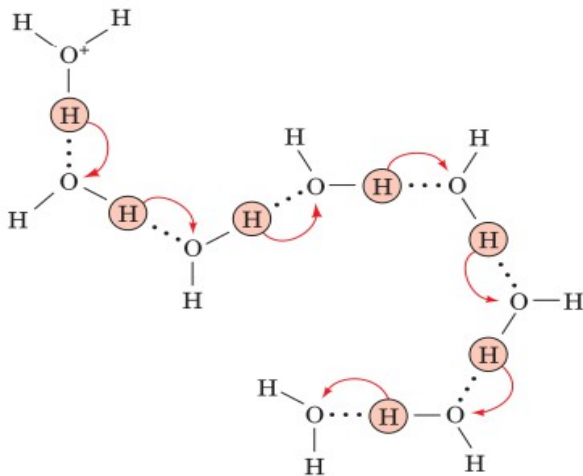


Figura 1: Diagrama del mecanismo de migración del ión hidronio en solución acuosa mediante el salto de protones, a través de una red de moléculas de agua [8].

- Alcanza su máxima densidad en forma líquida a 277 K.
- Tiene un cambio de volumen de fusión negativo, lo que implica que el agua líquida es más densa que el hielo.
- Es un aislante eléctrico excelente. Sin embargo, si contiene iones se convierte en un conductor de corriente [4].
- Tiene un valor de entalpía de fusión grande, 333.55 kJ/K·g a 273 K [4]. Dicho valor es mayor que el correspondiente a muchas sustancias .
- Posee un alto valor de tensión superficial (72 mN/m a 298 K) debido a la fuerte cohesión de sus moléculas.

Las propiedades termodinámicas y dinámicas del agua están influenciadas por el comportamiento microscópico de los puentes de hidrógeno (HB por sus siglas en inglés) establecidos entre sus moléculas [12-15]

Los puentes de hidrógeno pueden definirse a partir de un concepto geométrico [16, 17] o energético [18]. En el primer caso, se utilizan parámetros espaciales para indicar el establecimiento de un HB, como la distancia donador-aceptor (sustancia química que acepta oxígeno o hidrógeno activo o radicales libres formados en los procesos de oxidación-reducción) de HB (entre los oxígenos de las moléculas de agua), y el ángulo entre los enlaces OH-O. Desde el punto de vista energético un HB se establece cuando la separación donador-aceptor es menor que una distancia límite (3.5Å por ejemplo), y su energía de interacción  $E_{HB}$  es menor que un valor determinado durante un período mínimo de tiempo.

Estudios donde se utilizaron métodos teóricos y experimentales se concentraron en el conocimiento de varios aspectos de los HB: conectividad de redes y tiempos de relajación, tiempos de vida medio y otras propiedades [12, 16, 17, 19, 20]. La dinámica molecular clásica ha mostrado fiabilidad para representar las propiedades del agua y su comportamiento. Por ello, en estudios anteriores se ha utilizado esta técnica para estudiar la dinámica de los HB [21,22]. La distribución  $P(t)$ , donde  $t$  es el tiempo, mide la probabilidad de que un puente de hidrógeno establecido en un arbitrario  $t = 0$  permanezca íntegro durante un período y se rompa en  $t$ .  $P(t)$  recibe diferentes denominaciones: distribución de tiempos de supervivencia, de primer rompimiento o función de correlación histórico-dependiente. Esta distribución se utiliza para calcular el tiempo de vida media de los puentes de hidrógeno

$$t_{HB} = \int t P(t) dt$$

*Ec.1.. distribución se utiliza para calcular el tiempo de vida media de los puentes de hidrógeno*

La dependencia funcional de  $P(t)$  no ha sido (hasta el momento) claramente establecida. Su comportamiento depende de múltiples factores dinámicos y estáticos relacionados con la estructura del agua. Usualmente se la considera como un decaimiento exponencial, aunque ya se ha probado que  $P(t)$  no tiene este comportamiento ni tampoco el de una ley de potencias [21, 22].

## 2. Modelos rígidos y no polarizables del agua.

Los modelos del agua, se pueden clasificar de acuerdo a su estructura y número de sitios de interacción. De acuerdo a su estructura se clasifican los modelos en rígidos o flexibles. En el caso de los modelos flexibles, se permiten todos los grados de libertad para la longitud de enlaces  $r_{OH}$  así como de los ángulos de enlace HOH. En cambio en los modelos rígidos se mantiene fija la distancia de enlace  $r_{OH}$ , así como el ángulo HOH. Hay de 3, 4 y 5 sitios como se ve en la figura 2.1. Los modelos rígidos de 3 y 4 sitios principalmente ocupan potenciales de interacción del tipo Lennard - Jones y Coulomb ec.2.1.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Ec.2.1.}$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia entre dos partículas,  $\sigma_{ij}$  es el diámetro molecular y  $\epsilon_{ij}$  es el pozo de energía,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de las partículas  $i$  y  $j$  respectivamente y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $N$  son los sitios con carga.

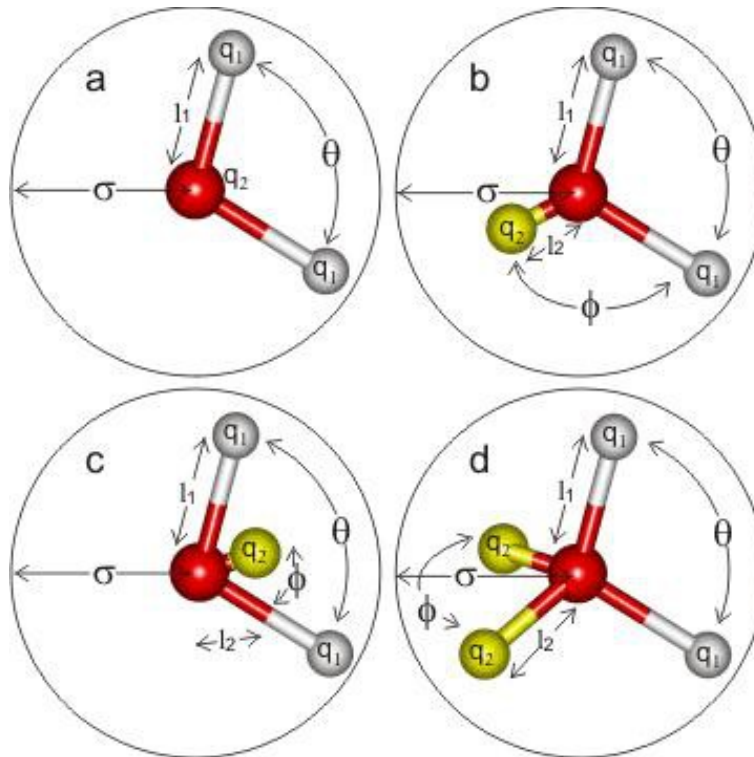


Figura 2.1. a) vemos una molécula de 3 sitios con cargas en los sitios H y O. b) vemos una molécula del agua de 4 sitios con carga en los sitios H y M, con el sitio M deslocalizado de la bisectriz que forman los sitios H. c) vemos una molécula de 4 sitios con el sitio M localizado dentro de la bisectriz que forman los sitios H. d) vemos una molécula de 5 sitios con 2 puntos M que se distribuyen la carga de los sitios H. Los modelos a, b y c son planos y el modelo d es tetrahedrico. Figura obtenida de referencia [32].

Estos modelos no tienen interacción de LJ en el hidrógeno, por que para modelar el agua, esta interacción no ha contribuido a mejorar la reproducción de valores experimentales, en la mayoría de las moléculas esta interacción no se toma en cuenta por que se piensa que el hidrógeno esta contenido en la esfera de los átomos de mayor tamaño. En esta tesis nos vamos a concentrar en los modelos de tres y cuatro sitios , que son en el caso de la figura 2.1. los incisos a) y c). Como veremos más adelante en este capítulo, ciertos modelos rígidos de tres y cuatro sitios son los mejor calificados al 2013, por la descripción mas cercana de los valores experimentales.

## Modelos de tres y cuatro sitios.

En la figura 2.2. se puede ver un esquema de los dos tipos de modelos de potencial rígidos no polarizados más utilizados. Todos estos modelos, presentan un centro Lennard-Jones (LJ) sobre el átomo de oxígeno, y tienen cargas positivas sobre los átomos de hidrógeno. Las diferencias entre ellos están en la geometría de la molécula de agua y principalmente en la ubicación de la carga negativa.

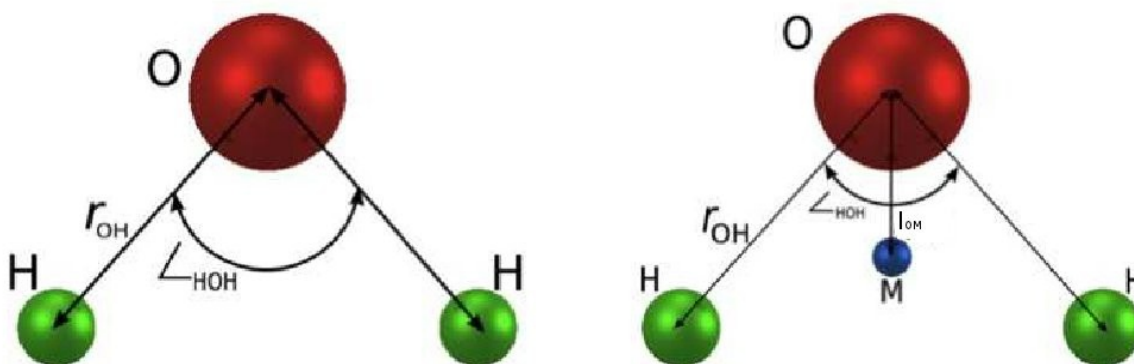


Figura 2.2: Representación esquemática de los modelos SPC/E y TIP4P. Los círculos verdes representan las esferas LJ. Los círculos negros los puntos de carga negativa y los círculos azules los de carga positiva. Las líneas representan los enlaces. Tomada de la Ref. [23].

En la figura 2.2.  $r_{OH}$  es la distancia del enlace oxígeno-hidrógeno,  $l_{OM}$  es la distancia entre el punto M y el oxígeno, donde además se define un ángulo formado por los dos hidrógenos y el oxígeno.

## Modelos SPC y SPC/E.

En los modelos SPC(Single Point Charge), la carga negativa está localizada sobre el átomo de oxígeno y la positiva repartida entre los dos átomos de hidrógeno. No se emplean los valores experimentales de distancias O-H ( $r_{OH}$ ) ni ángulos H-O-H

de la molécula en fase gaseosa; como distancias  $r_{OH}$  se emplea 1 Å y para el ángulo formado por los hidrógenos se considera 109.5°. El modelo SPC y su variante SPC/E (Extended) fueron propuestos por Berendsen et al [27]. La diferencia entre uno y otro radica en que la carga para el SPC/E es ligeramente mayor, porque supone que la energía de auto-polarización puede ser sumada a la energía interna del líquido cuando se ajustan los parámetros del potencial a la entalpía de vaporización del agua real. Fue ajustado con la finalidad de reproducir la densidad y el calor de vaporización a temperatura ambiente, es un modelo rígido de tres sitios de interacción, no polarizable. Es considerado como uno de los mejores modelos de agua de tres sitios. Sin embargo cuando se calcula el calor de vaporización con este modelo es necesario introducir un factor de corrección.

### **Modelos TIP.**

En los modelos TIP (Transferable Intermolecular Potential), propuestos por Jorgensen et al [34], se emplean los valores experimentales de distancias  $r_{OH}$  y ángulos H-O-H de la molécula en fase gaseosa. Tienen un único sitio de interacción Lennard-Jones localizado en la posición del átomo de oxígeno. Las dos cargas puntuales positivas están situadas en las posiciones de los hidrógenos. Dentro de esta familia de modelos hay de 3 sitios (TIP3P), de 4 sitios (TIP4P) y de 5 sitios (TIP5P) de interacción; la P final indica sitios de interacción (Point en inglés). La diferencia entre los modelos TIP4P, TIP5P y TIP3P radica en la ubicación de la carga negativa. En el modelo TIP4P [34] la carga negativa está localizada en un centro M, localizado a una distancia  $l_{OM}$  del átomo de oxígeno en la bisectriz del ángulo H-O-H en dirección a las cargas positivas. En el modelo TIP3P [34], la carga negativa se sitúa sobre el oxígeno. En el modelo TIP5P, propuesto en el 2000 por Mahoney y Jorgensen [35], la carga negativa se divide en dos cargas parciales en las posiciones de los "pares de electrones no enlazantes". Los parámetros de estos modelos han sido ajustados para reproducir determinadas propiedades termodinámicas del agua líquida. En general, estos modelos no son capaces de describir correctamente el máximo de densidad del agua ni el punto

de fusión, entre otros [25].

## **Modelo TIP4P**

TIP4P [ 28] (Transferable Intermolecular Potential Four Points). Este es un modelo de potencial intermolecular de cuatro sitios, transferible, no polarizable, planar, fue desarrollado por Mahoney y Jorgensen [34], para tratar de reproducir la estructura experimental y propiedades termodinámicas del agua líquida a 1 atm de presión. Una de las propiedades que mejor reproduce con respecto a modelos previos, es la densidad del agua líquida. Este modelo es una adaptación del modelo de tres sitios donde la carga sobre el oxígeno es movida a un sitio fantasma, llamado sitio M, el cual se encuentra localizado sobre la bisectriz del ángulo H-O-H a una distancia  $l_{OM}$ , de  $0.15 \text{ \AA}$  del átomo de oxígeno. La geometría elegida para este modelo corresponde a la que se ha determinado de manera experimental en fase gas, donde la distancia  $r_{OH}$  desde el oxígeno al hidrógeno es de  $0.9572 \text{ \AA}$  con un ángulo  $\theta_{HOH}$  del enlace HOH de  $104.52^\circ$ . La carga del sitio M es de  $-1.040e$ , la carga sobre cada uno de los átomos de hidrógeno es de  $0.520e$ , ello da como resultado que el momento dipolar sea de  $2.177D$ . Para las interacciones de LJ, el valor de  $\sigma$  es de  $3.15365 \text{ \AA}$  con una profundidad de pozo  $\epsilon$  de  $0.648 \text{ kJ/mol}$ . Para el cálculo de las interacciones electrostáticas no usan las sumas de Ewald sino que truncan el potencial a una cierta distancia. Es justo decir que aunque el TIP4P es bastante popular, es a menudo menos usado que el SPC/E, esto se debe a la existencia del sitio M, que carece de masa, y del costo computacional .

## **TIP4P-Ew**

TIP4P-Ew [ 29 ] (Transferable Intermolecular Potential Four Points-Ewald). Es un modelo de potencial intermolecular de cuatro sitios, planar, transferible, no polarizable, es apropiado para simulaciones que incluyen interacciones electrostáticas y de Van der Waals de largo alcance, fue introducido en 2004 por Hans W. Horn et al[29], este es una reparametrización del modelo de agua estándar TIP4P.

Este modelo surge a partir de reparametrizar el modelo TIP4P usando las sumas de Ewald para tomar en cuenta las interacciones de largo alcance producidas por la carga. Este nuevo potencial presenta un máximo de densidad a 274 K, así mismo es capaz de reproducir la densidad y calor de vaporización en un rango de temperaturas que van desde los 274 a los 400 K y una atmósfera de presión con un error promedio menor al 1%. Las propiedades estructurales corresponden bastante bien con las encontradas con la técnica de dispersión de rayos-X.

Este modelo conserva la misma geometría del monómero de agua en fase gas de su predecesor TIP4P. La carga  $q$  sobre el sitio M es de  $-1.04844e$ , la carga sobre los átomos de hidrógeno es de  $+0.52422e$ . Este cambio aumenta el momento dipolar de la molécula del modelo TIP4P llevándola a un valor de 2.321 D. Los parámetros de LJ son para  $\epsilon$  de 0.68 kJ/mol y el de  $\sigma$  de  $3.16435 \text{ \AA}^0$ . El valor de  $l_{OM}$  es  $0.125 \text{ \AA}^0$ . Aunque el cambio de estos valores con respecto al modelo TIP4P, parecen minúsculos ellos cambian de manera drástica las propiedades estructurales y termodinámicas del agua simulada.

## **TIP4P/2005**

El TIP4P/2005 [25], fue propuesto por Abascal y Vega en 2005. Es un modelo rígido de cuatro sitios, planar no polarizable. El modelo es propuesto para tratar de mejorar la descripción del diagrama de fases del agua.

Al analizar los modelos de agua TIP4P y SPC/E, se determinó que el primero, es el que mejor describe los diagramas de fases, entonces Vega et al, reparametrizan



este modelo con lo que mejoran la descripción de los puntos de fusión y con ello el modelo TIP4P al que denominaron TIP4P/2005, este modelo presenta la misma geometría que el TIP4P,  $\theta_{\text{HOH}} = 104.52^\circ$ , aunque la distancia  $l_{\text{OM}}$ , del sitio M, está ligeramente modificada, igual a  $0.1546 \text{ \AA}$ . La principal diferencia entre el TIP4P y el TIP4P/2005 consiste en la elección de las propiedades objetivas usados para ajustar los parámetros de potencial. El TIP4P/2005 reproduce un gran número de datos experimentales que cualquier otro modelo de agua previamente propuesto.

En el análisis que hemos realizado vemos que el principal cambio que se realizó entre el TIP4P y el TIP4P/05 es el incremento de la carga en el hidrógeno y consecuentemente en el sitio M. Este incremento los lleva a describir bien el máximo en densidad y de ahí diversas propiedades como son la ecuación de estado, la línea de coexistencia líquido-vapor, la tensión superficial, la difusión, la constante dieléctrica, el factor de compresibilidad isotérmica y la viscosidad.

En sus conclusiones los autores dejan la pregunta: ***“¿Como estos cambios, el incremento en el valor de las cargas, el incremento de la distancia de  $l_{\text{OM}}$ , y el incremento del parámetro  $\epsilon$  de LJ, influyen en la mejor descripción de diversas propiedades?”***, quedando abierta hasta la fecha en que somos capaces de dar una explicación a la descripción de los elementos que intervienen en este fenómeno, como se verá en la descripción del modelo TIP4P/ $\epsilon$ .

## TIP4Q

El TIP4Q (Transferable Intermolecular Potential Four point charges Q) es un modelo de agua rígido de cuatro sitios desarrollado por Alejandre et al [30], cuyos parámetros están ajustados para reproducir la constante dieléctrica experimental a 298 K, la densidad máxima del agua líquida y la ecuación de estado a bajas presiones. El modelo tiene una carga positiva en cada uno de los tres núcleos atómicos y una carga negativa situada en la bisectriz del ángulo de flexión HOH. Esta distribución de carga permite aumentar el momento dipolar molecular

relativa a los modelos de cuatro sitio con sólo tres cargas y mejora la constante dieléctrica en el líquido a diferentes temperaturas. Varias otras propiedades del líquido y de hielo Ih que resultan de simulaciones numéricas con el modelo están de acuerdo con los valores experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Por otra parte, con el modelo se obtiene la densidad mínima de agua sobre-enfriada a 190 K y la compresibilidad térmica mínima a 310 K, cerca de los valores experimentales.

El TIP4Q, es un modelo similar al TIP4P/2005, en el aspecto que reproduce la mayoría de las propiedades que reproduce el TIP4P/2005 y además la constante dieléctrica a diferentes temperaturas. La debilidad del TIP4Q con respecto al TIP4P/2005 es debida al tiempo de computo, ya que al tener una cuarta carga el calculo por pares es mayor.

### **3. Estudio comparativo de los principales modelos de potencial de interacción del agua.**

Se destacan los trabajos de Rahman y Stillinger quienes en 1971, reportaron la primera simulación de agua líquida. Desde entonces se han desarrollado un gran número de modelos para el agua, cada uno con sus ventajas y debilidades. Guillot [24], hace una excelente revisión de los modelos propuestos hasta antes del 2002. Analiza el comportamiento de los modelos en condiciones diferentes a las ambientales, al evaluar siete propiedades reportadas mediante simulación: densidad de líquido, calor de vaporización, coeficiente de auto difusión, función de distribución de pares, temperatura del máximo de densidad, parámetros críticos y constante dieléctrica.

Guillot muestra que ninguno de los modelos ha resultado ser completamente satisfactorio, puesto que ninguno de ellos ha sido capaz de reproducir todas las

propiedades del agua que él analizó.

Vega et al. [25], en 2009 hace un análisis de los modelos efectivos de agua más populares: TIP3P, TIP4P, TIP5P junto con su propio modelo TIP4P/2005. En esta revisión introduce nuevas propiedades como la predicción de las fases sólidas del agua y el cálculo de los diagramas de fase. Hace la suposición de que los modelos rígidos no son adecuados para la simulación en fase gas por ello solo toma en cuenta las propiedades de la fase condensada (líquido y sólido), tabla 3.1.

propiedad	TIP3P	TIP4P	TIP4P/2005	TIP5P
VLE, Tc	1	2	3	0
Tension superficial	1	2	3	0
$\rho$ hielo	0	2	3	1
Diagrama de fase	0	2	3	1
T fusion	0	1	2.5	2.5
T max $\rho$ , $\alpha$ y k $\tau$	0	1	3	2
Estructura	0	1	2.5	2.5
EOS	2	1	3	0
D	0	1	3	2
$\epsilon$	2	0	1	3
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>13</b>	<b>27</b>	<b>14</b>

Tabla. 3.1.Las propiedades físicas calculadas de los modelos de agua que mejor dan los valores experimentales. El valor de 3 es si reproduce el valor, el valor de 2 es si se aproxima , el de 1 es un valor bajo pero próximo y 0 es un valor fuera de rango del valor experimental.

El rango es respecto a un valor central y su reproducción es calificada dentro de limites superiores e inferiores. Las calificaciones son asignadas en una escala de

3, así que el valor de 3 es si reproduce el valor dentro de un límite superior e inferior, la calificación de 2 es si está dentro de un límite superior e inferior más grande , el de 1 es si está dentro de un límite superior e inferior aun más grande y 0 es un valor fuera del valor del límite superior e inferior del límite de la calificación de 1.

En 2011 Vega et al. [33] hacen un trabajo mas detallado donde analizan más a detalle los modelos y las diez propiedades que el toma en cuenta para el análisis de los modelos son:

1. Equilibrio liquido-vapor y punto crítico
2. Tensión superficial
3. Densidad de los diferentes sólidos de hielo
4. Calculo de diagrama de fases
5. Temperatura de fusión y propiedades en el punto de fusión
6. El máximo de densidad del agua a temperatura ambiente. Valores del coeficiente de expansión térmico,  $\alpha$ , y del coeficiente de compresibilidad isotérmico,  $\kappa$ .
7. Estructura del hielo y del agua
8. Ecuación de estado a altas presiones
9. Coeficiente de auto difusión
10. Constante dieléctrica

En la tabla 3.2. se muestra los distintos valores calculados para los mejores modelos rígidos hasta el año 2011. Vemos que son reportados resultados de modelos rígidos de 3 y 4 sitios en distintas temperaturas y presiones. En la última columna nos indican el porcentaje de tolerancia de estos valores y en la primera columna se reporta el valor experimental.

Property	Expt	TIP3P	SPC/E	TIP4P	TIP4P/2005	Tolerance (%)
Enthalpy of phase change/kcal mol <sup>-1</sup>						
$\Delta H_{\text{melt}}$	1.44	0.3	0.74	1.05	1.16	5
$\Delta H_{\text{vap}}$	10.52	10.05	11.79	10.65	11.99	2.5
Critical point properties						
$T_c/\text{K}$	647.1	578	638.6	588	640	2.5
$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$	0.322	0.272	0.273	0.315	0.31	2.5
$p_c/\text{bar}$	220.64	126	139	149	146	5
Surface tension/mN m <sup>-1</sup>						
$\sigma_{300\text{K}}$	71.73	52.3	63.6	59	69.3	2.5
$\sigma_{450\text{K}}$	42.88	24.7	36.7	27.5	41.8	2.5
Melting properties						
$T_m/\text{K}$	273.15	146	215	232	252	2.5
$\rho_{\text{liq}}/\text{g cm}^{-3}$	0.999	1.017	1.011	1.002	0.993	0.5
$\rho_{\text{solid}}/\text{g cm}^{-3}$	0.917	0.947	0.95	0.94	0.921	0.5
$dp/dT$ (bar K <sup>-1</sup> )	-137	-66	-126	-160	-135	5
Orthobaric densities and TMD						
TMD/K	277	182	241	253	278	2.5
$\rho_{298\text{K}}/\text{g cm}^{-3}$	0.997	0.98	0.994	0.988	0.993	0.5
$\rho_{400\text{K}}/\text{g cm}^{-3}$	0.9375	0.868	0.916	0.895	0.93	0.5
$\rho_{450\text{K}}/\text{g cm}^{-3}$	0.8903	0.791	0.86	0.823	0.879	0.5
Isothermal compressibility (10 <sup>-6</sup> /bar)						
$\kappa_T$ [1 bar; 298 K]	45.3	57.4	46.1	59	46	5
$\kappa_T$ [1 bar; 360 K]	47	79.2	57.7	67.2	50.9	5
Gas properties						
$p_v$ [350 K] (bar)	0.417	0.56	0.14	0.57	0.13	5
$p_v$ [450 K] (bar)	9.32	11.72	5.8	13.3	4.46	5
$B_2$ [450 K] (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	-238	-476	-653	-396	-635	5
Heat capacity at constant pressure/cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>						
$C_{p[\text{liq}]}$ 298 K; 1 bar]	18	18.74	20.7	20	21.1	5
$C_{p[\text{ice}]}$ 250 K; 1 bar]	8.3	*	14.9	14.7	14	5
Static dielectric constant						
$\epsilon$ [liq; 298 K]	78.5	94	68	50	58	5
$\epsilon$ [I <sub>h</sub> ; 240 K]	107	19	39	47	53	5
Ratio	1.36	0.20	0.57	0.94	0.91	5
$T_m$ -TMD- $T_c$ ratios						
$T_m$ [I <sub>h</sub> ]/ $T_c$	0.422	0.251	0.337	0.394	0.394	5
TMD/ $T_c$	0.428	0.315	0.378	0.43	0.434	5
TMD- $T_m$ (K)	4	36	26	21	26	5
Densities of ice polymorphs/g cm <sup>-3</sup>						
$\rho$ [I <sub>h</sub> 250 K; 1 bar]	0.92	*	0.944	0.937	0.921	0.5
$\rho$ [II 123 K; 1 bar]	1.19	1.219	1.245	1.22	1.199	0.5
$\rho$ [V 223 K; 5.3 kbar]	1.283	*	1.294	1.294	1.272	0.5
$\rho$ [VI 225 K; 11 kbar]	1.373	1.366	1.403	1.406	1.38	0.5
EOS high pressure						
$\rho$ [373 K; 10 kbar]	1.201	1.211	1.213	1.216	1.204	0.5
$\rho$ [373 K; 20 kbar]	1.322	1.34	1.338	1.344	1.321	0.5
Self-diffusion coefficient/cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>						
$\ln D_{278\text{K}}$	-11.24	-10.2	-11.08	-10.78	-11.27	0.5
$\ln D_{298\text{K}}$	-10.68	-9.81	-10.58	-10.34	-10.79	0.5
$\ln D_{318\text{K}}$	-10.24	-9.67	-10.24	-9.92	-10.39	0.5
$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	18.4	9.7	15.4	15.8	16.2	5
Shear viscosity/mPa s						
$\eta$ [1 bar; 298 K]	0.896	0.321	0.729	0.494	0.855	5
$\eta$ [1 bar; 373 K]	0.284	0.165	0.269	0.196	0.289	5
Orientational relaxation time/ps						
$\tau_2^{\text{HH}}$ [1 bar; 298 K]	2.36	0.8	1.9	1.4	2.3	5
Structure						
$\chi^2(F(Q))$	0	*	17.7	15.4	8.5	5
$\chi^2(\text{overall})$	0	*	22.2	24.1	14.8	5

Tabla 3.2. Valores calculados para los mejores modelos rigidos de tres y cuatro cuerpo al 2011. tomada de referencia [33]

Una vez que tienen todos los valores calculados de los distintos modelos , procedieron a dar una calificación, de acuerdo a la siguiente ecuación 3.1.

$$M = \min \left\{ \text{anint} \left[ 10 - \frac{\left( \left( X_{\text{calculado}} - X_{\text{exp}} \right) \right) * 100}{X_{\text{exp}} * \text{tolerancia}} \right], 0 \right\} \text{ Ec. 3.1.}$$

donde anint es una función que calcula el número entero más cercano a la expresión a.

$$\text{ANINT}(a) = \text{int}(a + 0.5) \text{ si } a \geq 0$$

$$\text{ANINT}(a) = \text{int}(a - 0.5) \text{ si } a < 0$$

El valor de la función matemática anint de una variable x es igual a x si x es un número entero. Si x no es un número entero, anint(x) es igual al número entero más cercano a x cuya magnitud no sea mayor que x.

Una vez que se hace este calculo , tenemos la tabla 3.3. Donde vemos como se va calificando cada modelo de acuerdo a su capacidad de describir cierta propiedad. Es notable como el modelo TIP4P/2005 , sobresale en diversas propiedades.

Property	TIP3P	SPC/E	TIP4P	TIP4P/2005
Enthalpy of phase change				
$\Delta H_{\text{melt}}$	0	0	5	6
$\Delta H_{\text{vap}}$	8	5	10	4
Critical point properties				
$T_c$	6	9	6	10
$\rho_c$	4	4	9	9
$p_c$	1	3	4	3
Surface tension				
$\sigma_{300\text{K}}$	0	5	3	9
$\sigma_{450\text{K}}$	0	4	0	9
Melting properties				
$T_m$	0	1	4	7
$\rho_{\text{liq}}$	6	8	9	9
$\rho_{\text{solid}}$	3	3	5	9
$dp/dT$	0	8	7	10
Orthobaric densities and TMD				
TMD	0	5	7	10
$\rho_{298\text{K}}$	7	9	8	9
$\rho_{400\text{K}}$	0	5	1	8
$\rho_{450\text{K}}$	0	3	0	7
Isothermal compressibility				
$\kappa_T$ [1 bar; 298 K]	5	10	4	10
$\kappa_T$ [1 bar; 360 K]	0	5	1	8
Gas properties				
$p_v$ [350 K]	3	0	3	0
$p_v$ [450 K]	5	2	1	0
$B_2$ [450 K]	0	0	0	0
Heat capacity at constant pressure				
$C_p$ [liq 298 K; 1 bar]	9	7	8	7
$C_p$ [ice 250 K; 1 bar]	0	0	0	0
Static dielectric constant				
$\epsilon$ [liq; 298 K]	6	7	3	5
$\epsilon$ [I <sub>h</sub> ; 240 K]	0	0	0	0
Ratio	0	0	4	3
$T_m$ -TMD- $T_c$ ratios				
$T_m$ [I <sub>h</sub> ]/ $T_c$	2	6	9	9
TMD/ $T_c$	5	8	10	10
TMD- $T_m$	4	6	7	6
Densities of ice polymorphs				
$\rho$ [I <sub>h</sub> 250 K; 1 bar]	0	5	6	10
$\rho$ [II 123 K; 1 bar]	5	1	5	8
$\rho$ [V 223 K; 5.3 kbar]	0	8	8	8
$\rho$ [VI 225 K; 11kbar]	9	6	5	9
EOS high pressure				
$\rho$ [373 K; 10 kbar]	8	8	8	10
$\rho$ [373 K; 20 kbar]	7	8	7	10
Self-diffusion coefficient				
$\ln D_{278\text{K}}$	0	7	2	9
$\ln D_{298\text{K}}$	0	8	4	8
$\ln D_{318\text{K}}$	0	10	4	7
$E_a$	1	7	7	8
Shear viscosity				
$\eta$ [1 bar; 298 K]	0	6	1	9
$\eta$ [1 bar; 373 K]	2	9	4	10
Orientational relaxation time				
$\tau_2^{\text{HH}}$ [1 bar; 298 K]	0	6	2	9
Structure				
$\chi^2(F(Q))$	4	6	7	8
$\chi^2(\text{overall})$	4	6	5	7

Tabla 3.3. Calificaciones para los mejores modelos rígidos de tres y cuatro cuerpo al 2011. tomada de referencia [33]

Finalmente se suman las calificaciones en distintas temperaturas y/o presiones y se obtiene una tabla 3.3. que determina cual modelo tiene mayor calificación en general.

Property	TIP3P	SPC/E	TIP4P	TIP4P/2005
Enthalpy of phase change	4.0	2.5	7.5	5.0
Critical point properties	3.7	5.3	6.3	7.3
Surface tension	0.0	4.5	1.5	9.0
Melting properties	2.0	5.0	6.3	8.8
Orthobaric densities and TMD	1.8	5.5	4.0	8.5
Isothermal compressibility	2.5	7.5	2.5	9.0
Gas properties	2.7	0.7	1.3	0.0
Heat capacity at constant pressure	4.5	3.5	4.0	3.5
Static dielectric constant	2.0	2.3	2.3	2.7
$T_m$ -TMD- $T_c$ ratios	3.7	6.7	8.7	8.3
Densities of ice polymorphs	3.5	5.0	6.0	8.8
EOS high pressure	7.5	8.0	7.5	10
Self-diffusion coefficient	0.3	8.0	4.3	8.0
Shear viscosity	1.0	7.5	2.5	9.5
Orientalional relaxatation time	0.0	6.0	2.0	9.0
Structure	4.0	6.0	6.0	7.5
Phase diagram	2.0	2.0	8.0	8.0
Final score	2.7	5.1	4.7	7.2

Tabla 3.3. Calificaciones finales para los mejores modelos rigidos de tres y cuatro cuerpo al 2011. tomada de referencia [33]

En esta revisión el modelo TIP4P/2005 es el que mejor se comporta en la determinación de las propiedades del agua en segundo lugar es para el SPC/E, seguidos por el TIP4P y TIP3P. De todas las propiedades a evaluar el TIP4P/2005 solo falla en la determinación de la constante dieléctrica en donde se obtiene un valor de 60 comparado con el valor experimental de 78 a 298K, también falla en reproducir la temperatura de fusión, el DH de vaporización y la presión de vapor; dejando abierta la siguiente imagen acerca de que si podrá haber un modelo que pueda mejorar estas características figura 3.1.



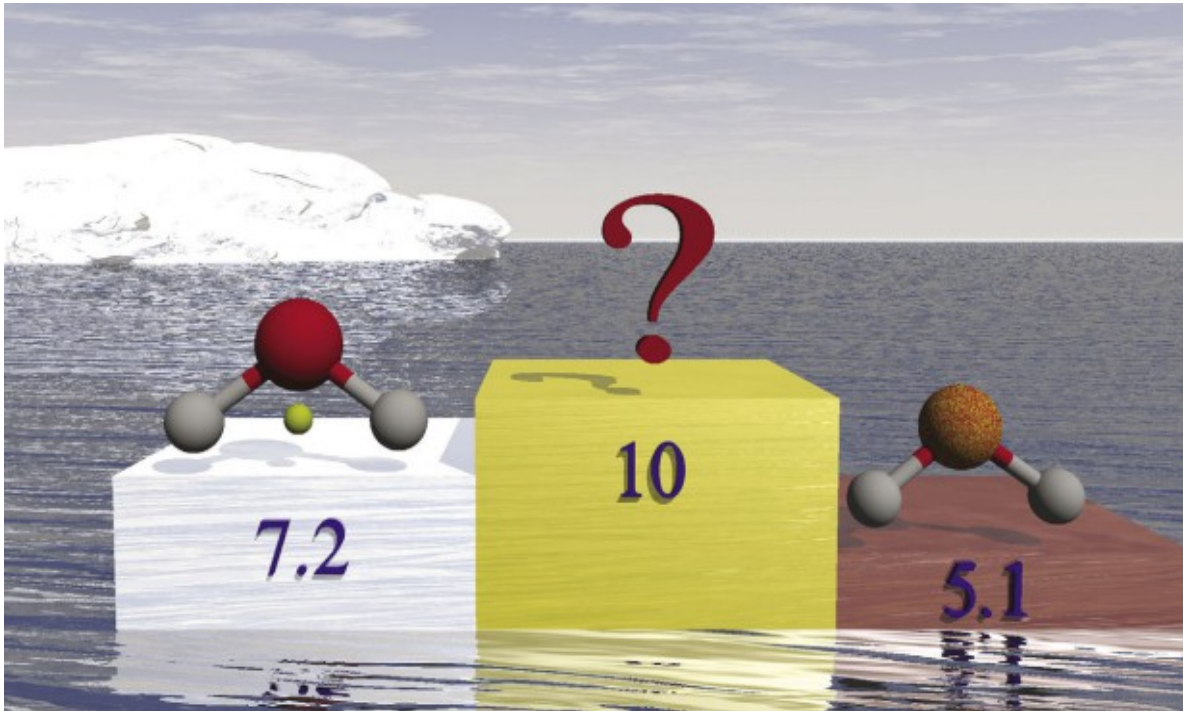


Figura 3.2. Muestra lo que al 2011 son los mejores modelos del agua el TIP4P/2005 con una calificación de 7.2 y el SPC/E con una calificación de 5.1. [33]

Alejandre et al. en 2011 propuso el modelo TIP4Q [30] en donde la constante dieléctrica se usa para determinar la distribución de carga en el agua y los parámetros de LJ se ajustan para reproducir la temperatura de máxima densidad. El modelo TIP4Q reproduce varias de las anomalías del agua que dependen de la densidad. La tabla 3.4. resume los parámetros de los potenciales anteriormente descritos.

En este trabajo se usa la misma idea para obtener dos modelos de agua, una que compite con el mejor modelo el TIP4P/05 y otro modelo que incluyen la interacción de LJ en los átomos de hidrógeno, esta interacción se ha mostrado que es importante para describir la formación de cúmulos grandes en la zona de sobre-saturación en soluciones acuosas [31].

Modelo	$r_{OH}$ (Å)	H-O-H	$\sigma$ (Å)	$(\epsilon/k)$ (K)	$q_o$ (e)	$q_H$ (e)	$l_{OM}$ (Å)	$l_{OL}$ (Å)	$\mu$ (D)
SPC	1	109.47	3.1656	78.2	0	0.41	0	0	2.274
SPC/E	1	109.47	3.1656	78.2	0	0.423	0	0	2.35
TIP3P	0.9572	104.52	3.1506	76.54	0	0.417	0	0	2.347
TIP4P	0.9572	104.52	3.154	78.02	0	0.52	0.15	0	2.177
TIP4P/Ew	0.9572	104.52	3.1643	81.9	0	0.524	0.125	0	2.321
TIP4P/2005	0.9572	104.52	3.1589	93.2	0	0.5564	0.1546	0	2.305
TIP4P/ice	0.9572	104.52	3.1668	106.1	0	0.5897	0.1577	0	2.425
TIP5P	0.9572	104.52	3.12	80.51	0	0.241	0.7	2.29	1.56
TIP4Q	0.9572	104.52	3.1666	93.2	0.5	0.525	0.069	0	2.44

Figura 3.4. Parámetros de potencial para los distintos modelos de agua: Distancia entre oxígeno e hidrógenos ( $r_{OH}$ ). Ángulo formado por los hidrógenos y el oxígeno (H-O-H). El centro Lennard-Jones está localizado sobre el oxígeno con los parámetros  $\sigma$  y  $(\epsilon/k)$ . Carga del protón ( $q_H$ ). Momento dipolar de la molécula de agua ( $\mu$ ) en Debye.

Respecto al costo computacional, los modelos SPC requieren la determinación de 9 cálculos por pares centro-centro con respecto a la carga esto es debido a que la interacción de LJ que esta en el oxígeno se calcula dentro del primer calculo de la carga, los TIP4P requieren 10 cálculos por pares (9 distancias carga-carga y la interacción Lennard-Jones que en este caso si cuenta por que el sitio LJ está en el oxígeno), el modelo TIP4Q necesita 16 cálculos por pares (16 distancias carga-carga donde sucede lo mismo que el modelo SPC donde las interacciones de LJ son calculadas dentro del ciclo del cálculo de las cargas) y el modelo TIP5P necesita 17 (16 distancias carga-carga más la interacción Lennard-Jones). Esto quiere decir que el tiempo necesario para realizar una simulación se escala por pares como 9:10:16:17, respectivamente. Es decir, el TIP5P es aproximadamente el doble de costoso que el SPC/E. Los modelos TIP4P son un 10 % más caros computacionalmente que los modelos SPC.

## Conclusiones.

El estudio de los fluidos polares ha sido durante mucho tiempo un tema de interés. Entre las moléculas polares, el agua destaca en particular. El agua es una molécula fascinante, tanto en la vida práctica, como desde un punto de vista científico. En la fase líquida, el agua presenta una serie de anomalías en comparación con otros líquidos, mientras que en fase sólida tiene un diagrama de fase altamente complejo, que consta de por lo menos quince diferentes estructuras cristalinas. Debido a su importancia y a su complejidad, el entendimiento de sus propiedades desde un punto de vista molecular es de considerable interés y presenta un verdadero desafío.

Desde el siglo pasado se han realizado diversos trabajos para encontrar un campo de fuerza que pueda definir al agua en todas las propiedades que se han reportado experimentalmente, estos esfuerzos han llegado al desarrollo de modelos que reproducen muy bien muchas propiedades sin que a la fecha se tenga un modelo que reproduzca completamente todas; así que el realizar mejoras en este aspecto es un reto grande. Donde no tan solo tiene que ver la reproducción fidedigna de los datos experimentales, sino también deben de ser modelos que consuman el menor tiempo de cómputo posible al realizar los cálculos.

Hemos hecho una revisión amplia de los modelos rígidos no polarizables del agua usando DM y hemos encontrado que todavía hay deficiencias puntuales en los mejores modelos, dejando el camino abierto para mejorarlos o indicar que esto no es posible.

Mejorar los campos de fuerza de estos modelos rígidos, no es un trabajo sencillo, ya que diversos grupos de investigación lo han tratado sin llegar a obtener un campo de fuerzas que supere al TIP4P/2005 o al SPC/E al presente año.

## Bibliografía.

- [1] M. E. Miller y K. Taube. An Illustrated Dictionary of the Gods and Symbols of Ancient Mexico and the Maya. Thames & Hudson, (1997).
- [2] R. Xirau. Introducción a la Historia de la Filosofía. UNAM, (2009).
- [3] S. Solomon, K. H. Rosenlof, R. W. Portmann, J. S. Daniel, S. M. Davis, T. J. Sanford, y G.-K. Plattner. *Science*, **327**, 1219 (2010).
- [4] M. C. Das, S. B. Maity, y P. K. Bharadwaj. *Sci.*, **13**, 76 (2009).
- [5] D. L. Nelson y M. M. Cox. *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman, (2004).
- [6] W. Stumm y J. J. Morgan. *Waters*. Wiley Curr. Opin. Solid State Mater. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural , (1995).
- [7] J. Ippolito, K. Barbarick, D. M. Heil, J. P. Chandler, y E. F. J. *Environ. Qual.*, **32**, 1857 (2001).
- [8] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, y D. C. Clary. *Nature*, **381**, 501 (1996).
- [9] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, y R. J. Saykally. *Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 14171 (2005).
- [10] N. A. Campbell, B. Williamson, y R. J. Heyden. *Biology: Exploring Life*. Pearson Prentice Hall, (2006).
- [11] J. Clayton. *50 Years of DNA*. Palgrave Macmillan, (2003).
- [12] Angell C.A., *Water: A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, (1981).
- [13] Eisenberg D. and Kauzmann W., *The Structure y Properties of Water*, Oxford University Press, New York, (1969).
- [14] Debenedetti P.G., *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton, (1996).
- [15] Mishima O. and Stanley H.E., *Nature* **396**, 329 (1998).
- [16] Sciortino F. and Fornili S.L., *J. Chem. Phys.*, **90**, 2786 (1989).
- [17] Luzar A. and Chandler D., *Nature* **379**, 55 (1996).
- [18] Luzar A. and Chandler D., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 928 (1996).
- [19] Woutersen S., Emmerichs U. and Bakker H., *Science*, **278**, 658 (1997).
- [20] Cruzan J.D., Braly L.B., Liu K., Brown M.G., Loeser J.G., and Saykally R.J., *Science*, **271**, 59 (1996).
- [21] Starr F.W., Nielsen J.K., and Stanley H.E., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2294 (1999).

- [22] Starr F.W., Nielsen J.K. and Stanley H.E., Phys. Rev. E., **62**, 579 (2000).
- [23] C. McBride. Sklogwiki, [www.sklogwiki.org](http://www.sklogwiki.org), (2010).
- [24] Guillot B. Journal of Molecular Liquids, **101**, 219 (2002).
- [25] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones, Faraday Discussions **141**, 251 (2009).
- [26] M. P. Allen, D. J. Tildesley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press. (1989).
- [27] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987).
- [28] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L.. *J. Chem. Phys* **79**, 926 (1983).
- [29] Horn, H. W., Swope, W. C., Pitera, J. W., Madura, J. D., Dick, T. J., Hura, G. L. & Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **120**, 9665 (2004).
- [30] J. Alejandre, G.A. Chapela, H. Saint-Martin, F. N. Mendoza, Physical Chemistry Chemical Physics **131**, 9728 (2011).
- [31] J. Alejandre, G.A. Chapela, F. Bresme y J.P. Hansen, J Chem. Phys **130**,174505(2009).
- [32] M. F. Chaplin, <http://www.lsbu.ac.uk/water/> (2007).
- [33] Vega, C.; Abascal, J. L. F; Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 19663 , (2011).
- [34] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. J. Chem. Phys., **79**, 926, (1983).
- [35] Michael W. Mahoney and William L. Jorgensen. J.Chem. Phys., **112**, 8910, (2000).
- [36] F. H. Stillinger and A. Rahman. J. Chem. Phys., **60**,1545 (1974).
- [37] C. Vega and J. L. F. Abascal. J. Chem. Phys., **123**,144504 (2005).

# Capítulo II

## Potencial de interacción, dinámica molecular y algoritmos.

### 1. Introducción

La simulación computacional basada en la Dinámica Molecular (MD) es una poderosa herramienta para el estudio de sistemas complejos de la materia. Esta técnica permite calcular las trayectorias (las diferentes posiciones de las partículas en función del tiempo) de los átomos o partículas que forman la materia y esto nos permite simular el comportamiento microscópico del sistema. A partir de ese conocimiento se pueden obtener los valores de diferentes propiedades macroscópicas (tanto estáticas como dinámicas). Esta metodología, de carácter complementario a los modos convencionales de hacer ciencia, como el experimental y el teórico, ha ejercido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos de la ciencia (ver por ejemplo [1, 2]).

En el área de la física, la simulación computacional fue introducida como una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos a comienzo de la década de los '50, con el trabajo pionero de Metropolis et al. [3]. Más tarde, con resultados obtenidos en mecánica estadística clásica, en particular en el estudio de líquidos, dieron más certeza a la simulación computacional, extendiéndose rápidamente su

uso a temas tan diversos como la física de fluidos, relatividad general, física del plasma, materia condensada, física nuclear y ciencia de materiales. Actualmente, gracias al vertiginoso desarrollo de la tecnología computacional, cuya velocidad crece aproximadamente un factor 2 cada dieciocho meses, la simulación computacional se ha constituido en una herramienta de cálculo esencial, tanto para experimentalistas como para teóricos. Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio. Además, permite probar modelos teóricos existentes en rangos de presión y temperatura imposibles de alcanzar experimentalmente por ahora, resolviendo así barreras entre una explicación teórica y la observación experimental. Un papel fundamental también lo juega hoy la visualización de los resultados obtenidos. No sólo obtenemos datos numéricos que pueden ser contrastados con los experimentos, sino también obtenemos una imagen gráfica del proceso. Los dos métodos de simulación computacional más usados en la físico química actualmente son el de la Dinámica Molecular [8, 9, 10, 11, 12], que es de carácter determinista, y el de Monte Carlo, que es de carácter probabilístico [6]. Ambos pueden considerarse como métodos para generar configuraciones diferentes de un sistema de partículas, es decir puntos en el espacio de fase que describen las condiciones macroscópicas y con ello logran reproducir datos experimentales.

El método de la Dinámica Molecular (DM) y el de Monte Carlo ha sido empleado con éxito para simular gases, líquidos y sólidos [13], ampliándose tanto su uso como el desarrollo de técnicas específicas en forma paralela al avance tecnológico. Los sistemas de estudio van desde cientos a miles y últimamente incluso a decenas de millones de átomos. Los aspectos estudiados incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas.

El **método de Monte Carlo** es un método no determinista o estadístico numérico, usado para aproximar expresiones matemáticas complejas y costosas de evaluar con exactitud. El método se llamó así en referencia al Casino de Monte Carlo (Principado de Mónaco) por ser “la capital del juego de azar”, al ser la ruleta un generador simple de números aleatorios. El nombre y el desarrollo sistemático

de los métodos de Monte Carlo datan aproximadamente de 1944 y se mejoraron enormemente con el desarrollo de la computadora.

## **2. Elección del sistema**

El punto de partida para simular un sistema físico químico es definir con claridad el problema en cuestión: que tipo de propiedades nos interesa estudiar, dentro de que rango de parámetros, con que precisión. En función de ello debemos decidir el número de partículas a usar, cuales serán las variables de control, que potencial interatómico se debe usar, que tipo de promedios debemos calcular, en que ensamble llevar a cabo la simulación.

### **Ensamblajes de la Simulación**

La información que genera una corrida de Dinámica Molecular es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo. Empleando las técnicas tradicionales de la Mecánica Estadística podemos pasar de esta información microscópica a la obtención de magnitudes macroscópicas que nos permitan conectar con datos del experimento, vía la termodinámica.

Supongamos que estamos tratando un sistema puro compuesto por  $N$  partículas, encerrado en un volumen  $V$  y con una energía fija  $E$ . Las posiciones y velocidades definen un espacio de fases de  $6N$  dimensiones. Obtener la posición y la velocidad de cada una de las partículas, en cada instante, significa obtener la trayectoria de un punto  $\Gamma$  del espacio fase en función del tiempo, esto es,  $\Gamma(t)$ . Denotemos por  $A$  el valor instantáneo de un cierto observable. El promedio de esta cantidad  $A$  está dado por



$$\langle A \rangle_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)) \quad Ec.2.1..$$

donde  $\tau$  representa un tiempo discreto ('pasos' de dinámica molecular) y  $\tau_{obs}$  es el tiempo total de la corrida (número de pasos =  $\tau_{obs}/t$ ). Suponiendo que el sistema es ergódico, podemos asociar directamente este promedio con el promedio usual sobre ensamble de la mecánica estadística,

$$\langle A \rangle_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \langle A \rangle_{mecanicaestadistica} \quad Ec.2.2.$$

En otras palabras, por medio de la simulación lo que se hace es generar una sucesión de diferentes estados (puntos) del espacio de fases (que se suponen no-correlacionados), compatibles con las condiciones externas ((N, V, E) es este caso), sobre los cuales se toman los promedios.

La elección del ensamble bajo el cual llevar a cabo la simulación está dictada fundamentalmente por el tipo de problema a tratar. Los promedios estadísticos pueden llevar a pequeñas diferencias en los diferentes ensambles, pero éstas desaparecen en el límite termodinámico, que se alcanza incluso con unos pocos cientos de partículas [9, 42]. Sin embargo la elección del ensamble si influye al momento de calcular las fluctuaciones cuadráticas medias de las magnitudes termodinámicas. Estas permiten calcular, por ejemplo, la capacidad calórica o el módulo de elasticidad.

Los ensambles convencionales en Dinámica Molecular son: el ensamble microcanónico, número de partículas N, volumen V y energía constante E (N, V, E), el canónico, número de partículas N, volumen V y temperatura constante T (N, V, T), y el ensamble isotérmico-isobárico, número de partículas N, presión P y temperatura constante T (N, P, T) [16], entre otros [42].

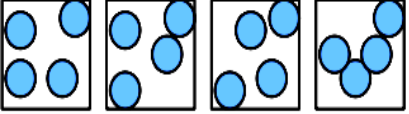
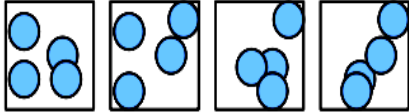
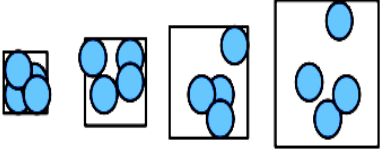
Nombre	Potencial termodinámico asociado.	esquema
Microcanónico NVE	Entropía, S	
Canónico NVT	Energía libre de Helmholtz, A	
Isotérmico - Isobárico NPT	Energía libre de Gibbs, G	

Tabla 2.1. Muestra en forma esquemática como se comporta cada ensamble.

### 3. El potencial de interacción.

Como su nombre lo sugiere el potencial interatómico se refiere al potencial entre moléculas, cada átomo de una molécula interacciona con los átomos de otra molécula, con un potencial por pares. Se pueden clasificar estos potenciales en dos tipos: uno de largo alcance y de corto alcance. En este trabajo usamos el potencial de Lennard-Jones (corto alcance y largo alcance), y el electrostático (Coulomb de largo alcance).

Un punto de importancia central en la Dinámica Molecular es la elección del potencial interatómico del sistema a simular. De la fidelidad con que éste represente las interacciones reales entre las partículas dependerá la calidad de los resultados: la conclusión inmediata es que mientras más detalles de la

interacción posea el potencial, mejor será la simulación. La contrapartida de esto es que mientras mayor sea la complejidad funcional del potencial, mayor también será el tiempo de computación requerido. Evidentemente, si lo que se busca es sólo probar ciertos aspectos de un modelo teórico, lo mejor será emplear un potencial lo más simple posible que reproduzca la esencia de ese modelo. Diferente es la situación si lo que se desea es simular materiales reales: entonces el potencial deberá contener el máximo de la información posible, de tal forma que pueda reproducir los resultados no sólo cualitativamente, sino también cuantitativamente.

Sin duda el mejor método para obtener las fuerzas que actúan sobre los átomos es por medio de la Mecánica Cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger para un sistema de  $N$  partículas interactuantes [12]. De hecho, ya se han desarrollado métodos para realizar esta tarea desde técnicas ab initio, como el Método de Car-Parrinello, que combina DM con teoría del funcionales de la densidad [42, 13, 14]. Sin embargo, el costo computacional de esto es alto. Si se quiere ir más allá, se debe establecer un compromiso entre la calidad del potencial y las posibilidades de cálculo. Esto es lo que mantiene viva la vigencia de los llamados potenciales empíricos y semi-empíricos y la búsqueda de nuevos métodos para mejorarlos [15].

### **Potencial de Lennard-Jones.**

Dentro de la dinámica molecular usamos el potencial 12-6 de Lennard-Jones para la parte de corto alcance; este potencial es muy usado para moléculas no polares [27, 28, 29]. El uso muy frecuente del potencial de Lennard-Jones se debe a su sencillez, ya que con dos parámetros se puede obtener con cierto grado de error el diagrama de fases de un componente o de mezclas [30, 31]. En este modelo, la energía de interacción entre dos átomos a una distancia  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  es igual a:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{ Ec.3.1.}$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia entre dos partículas  $\sigma$  es el diámetro molecular y  $\epsilon$  es el pozo de energía; cuando estos parámetros son calculados a partir de información experimental se les considera “parámetros efectivos”, en el sentido que siendo parámetros de un potencial de pares contienen la información real de la sustancia que modela.

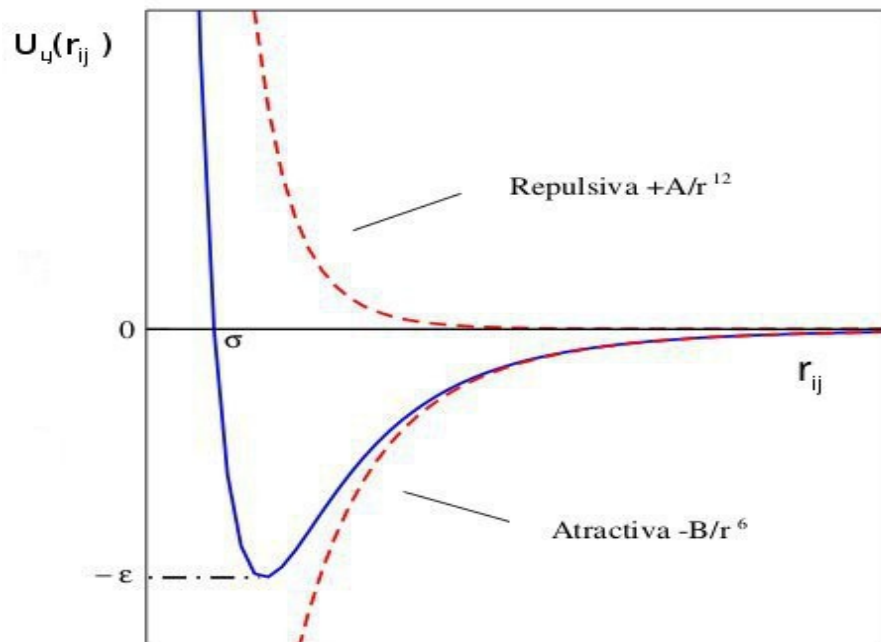


Figura 3.1. Potencial tipo Lennard-Jones (12-6)

En este modelo, dos átomos se atraen a largas distancias, pero se repelen a cortas distancias (fig. 3.1.). Como el potencial LJ describe la energía de interacción entre dos partículas, la energía total de un fluido LJ debe ser calculada mediante la sumatoria sobre todos los pares de átomos posibles:

$$E_{LJ}(r^N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j \neq i}^N U_{LJ}(r_{ij}) \quad Ec.3.2.$$

Donde  $r^N$ , denota las posiciones de N.

### Potencial de Coulomb

La energía total electrostática, o de Coulomb, para un sistema periódico con N partículas situadas en una celda genérica definida por los vectores básicos a, b y c y sus imágenes infinitas vienen dadas por :

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_v \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_{ij} + v|} \quad Ec.3.2.$$

En esta expresión,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de las partículas y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío. El vector de red  $v$  tiene la forma :

$$v = v_1 a + v_2 b + v_3 c \quad Ec.3.3.$$

donde  $v_1$ ,  $v_2$  y  $v_3$  son números enteros que generan el índice de la celda.

La celda origen se encuentra en  $v = (0,0,0)$ , mientras que sus imágenes se localizan a intervalos periódicos en las tres dimensiones y a lo largo de todo el espacio. La prima de la primer sumatoria indica que los términos  $i=j$  son omitidos cuando  $v = 0$ . En la ecuación (3.2) el vector  $r_{ij} = r_i - r_j$  es la posición relativa de los átomos  $ij$  en la celda origen, por lo que  $|r_{ij} + v|$  es la distancia entre el átomo  $j$  de la celda origen y el átomo  $i$  de la celda con origen en  $v$ .

A continuación describiré algunos detalles sobre como se desarrolla una dinámica molecular.

## **Condiciones iniciales y condiciones de borde .**

La especificación de las condiciones iniciales para la posición y la velocidad de cada partícula puede realizarse en una variedad de formas, dependiendo de las características del sistema a simular. Una forma es poner las partículas inicialmente de forma aleatoria en los vértices de la celda de simulación, los vértices se generan a partir de la división equitativa de la celda unitaria en cada una de las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Esto es, tomamos el valor del lado  $x$  y lo dividimos  $n$  veces al igual que en las otras direcciones y en cada cruce ponemos las partículas. Las velocidades iniciales se especifican generalmente asignándoles a cada partícula una velocidad escogida al azar de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Estas velocidades iniciales pueden ser escaladas para obtener la temperatura deseada. El momento lineal y angular del sistema se iguala a cero. Para el caso de sistemas líquidos y amorfos se puede proceder de forma similar. Calentando gradualmente, i.e., escalando las velocidades de los átomos, y variando las dimensiones de la caja de simulación obtenemos la temperatura y densidad deseada.

Usamos condiciones periódicas para usar un sistema pequeño de partículas. Esta técnica indica que el sistema se encuentra inmerso en un cubo, llamado celda central y está rodeado por réplicas exactas en todas direcciones conocidas como las celdas imágenes que forman una red infinita. Estas celdas imágenes contienen los mismos átomos que la celda central y durante una simulación, cada uno de los átomos de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que los átomos de la celda central. Así, si un átomo de la celda central la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda central. De este modo ya no existen superficies limitantes del sistema.

La correcta elección de las condiciones periódicas es otro aspecto que debe considerarse en la simulación, figura 3.2.

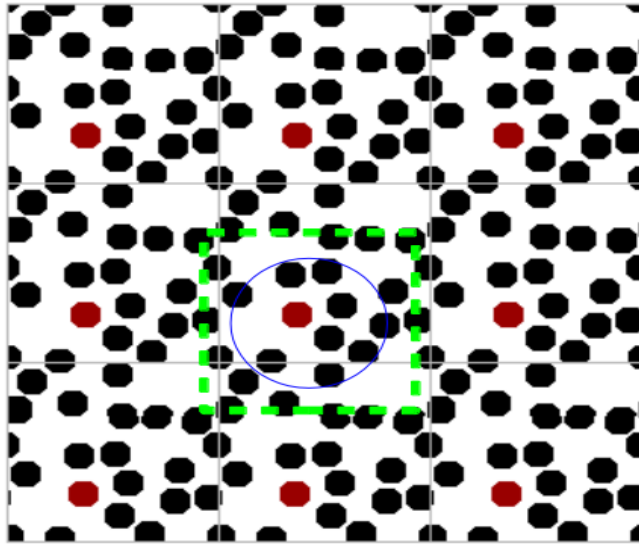


Figura 3.2. Condiciones periódicas.

### Convención de mínima imagen

Esta convención considera la interacción de las partículas más cercanas, y que de esta manera el cálculo se puede hacer dentro de los límites de la caja de simulación, como se ve en la figura 3.3.

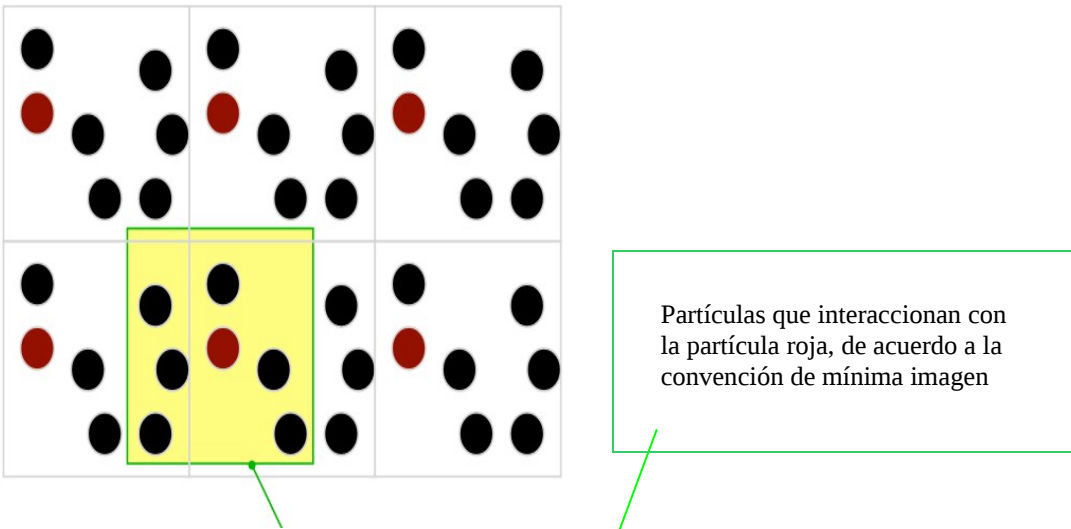
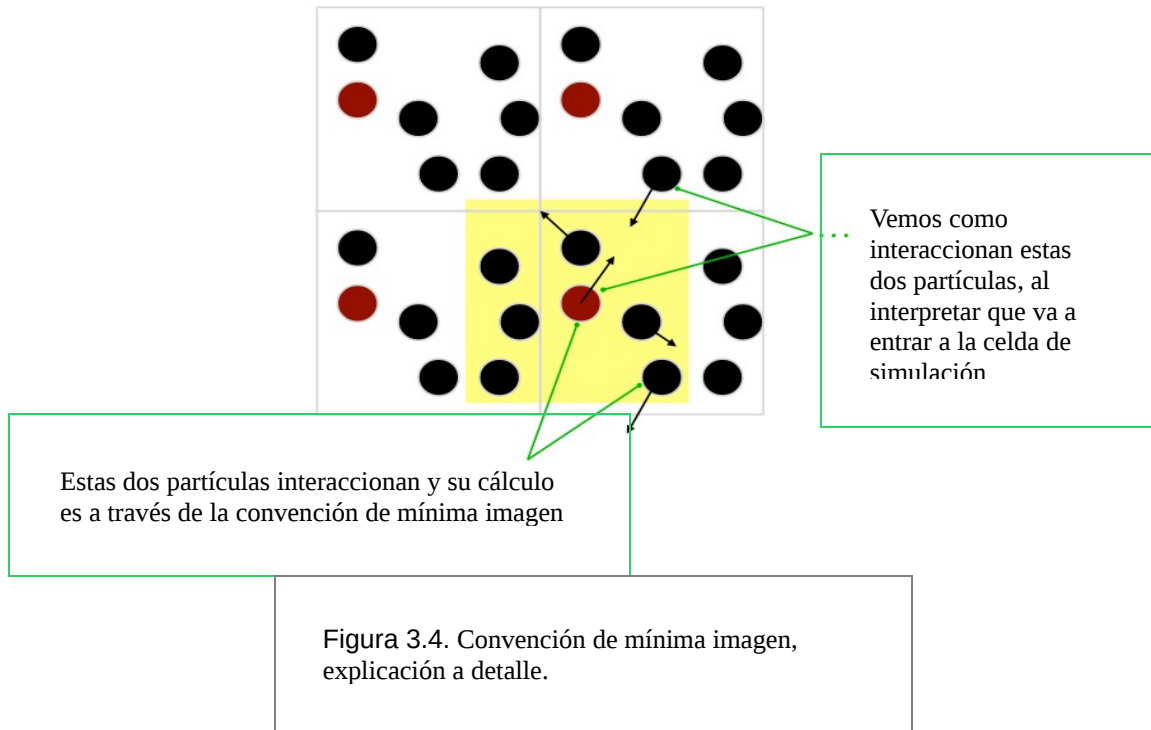


Figura 3.3. Convención de mínima imagen



### Lista de vecinos

Para saber cuáles partículas son las que están a distancia mayor del corte, y por tanto no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza, debemos examinar, en cada paso de cómputo, la distancia entre todos los pares de partículas.

Para reducir este tiempo de cómputo, Verlet [16] ideó un ingenioso sistema de lista de vecinos de cada partícula, que se renueva cada cierto número de pasos. El método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula  $i$ , son aquellos que están dentro del radio de la esfera de radio  $r_c$  (ver Figura 3.2.) no varía mucho entre paso y paso de integración. A lo más cada cierto número de pasos, algunas partículas entran y otras salen, quedando a distancias menores que  $r_c$ . Lo que propuso Verlet fue hacer una lista, para cada partícula, de todos los vecinos que están dentro de su esfera de radio  $r_c$ , y así en vez de examinar la distancia de la partícula  $i$  con todas las  $N - 1$  restantes, se examinan esas distancias sólo con las partículas de su lista. Esta lista se construye cada cierto número de pasos. El ahorro con este método es significativo para sistemas de



entre 500 a 5000 partículas, para los cuales el tiempo por paso de simulación baja prácticamente a la mitad [9]. Para sistemas de entre 100 a 200 partículas los cambios no son sustanciales, mientras que para sistemas de más de 5000 partículas se han ideado métodos más eficientes, como el link-cell-list [9].

## **Truncamiento del potencial**

En el caso de potenciales de interacción de corto alcance, puede reducirse drásticamente el número de interacciones a evaluar imponiendo una distancia de corte del potencial  $r_c$ , de modo que más allá de esa distancia el potencial se considera nulo o despreciable. Por lo tanto, no se evalúan las interacciones entre pares de átomos separados por distancias mayores que la distancia de corte lo que define un potencial truncado  $U_t(r_{ij})$ .

Las interacciones entre las partículas del sistema dependen de la distancia entre las mismas. Para un sistema formado por  $N$  partículas, existen en principio  $N(N-1)/2$  pares, lo que significa que el costo computacional de la energía del sistema es del orden de  $N^2$ . Con el objetivo de reducir el número de interacciones, y así el costo computacional, se desprecian todas las interacciones que estén más alejadas de  $r_c$ . Esto reduce el cálculo de interacciones en  $[4\pi r_c^3 / 3L^3]$ . La supresión de interacciones más allá del  $r_c$  supone una pequeña perturbación del sistema, de manera que  $r_c$  no debe ser muy pequeño (en la práctica,  $r_c \approx 2.5 - 6\sigma$ ). En cualquier caso,  $r_c$  debe ser más pequeño que la mitad de un lado la caja de simulación ( $r_c \leq 0.5 L$ ), asegurando así el criterio de imagen mínima.

## **Correcciones de largo alcance**

Como hemos visto, los resultados de la simulación podrían depender del  $r_c$ . Para minimizar esta dependencia se suelen incluir correcciones de largo alcance a la energía. La energía entre  $r_c$  y  $r = \infty$  se puede estimar como [42]:

$$U_{la} = \frac{N}{2} \int \rho u(r) g(r) d\vec{r} \quad \text{Ec.3.4.}$$

Donde  $U_{la}$  ,es el potencial debido al largo alcance , para estimar la corrección de largo alcance a la energía, suele tomarse la aproximación  $g(r) \approx 1$  cuando  $r > r_c$  (buena aproximación para sistemas homogéneos).  $\rho$  es la densidad del sistema  $\rho = N/V$  donde  $N$  es el número de partículas y  $V$  el volumen del sistema. De la ecuación 3.4. se desprende que la corrección es infinita a menos que la función de interacción  $u(r)$  decaiga más rápido que  $r^{-3}$  . En el caso de interacciones de tipo dispersivo, como las LJ, esta contribución es pequeña, ya que las interacciones decaen rápidamente con la distancia. Sin embargo, en el caso de las interacciones de Coulomb la corrección diverge, pues  $U_{coul} \approx r^{-1}$  . En este caso, es necesario incluir técnicas especiales, como las sumas de Ewald [33], para evaluar las interacciones de largo alcance. El costo computacional de las sumas de Ewald escala con el número de partículas del sistema como  $N^{3/2}$  , lo que aumenta mucho los tiempos de simulación de sistemas cargados, aunque existen algoritmos basados en las sumas de Ewald que pueden reducir el costo computacional, como el método PME (Particle Mesh Ewald) que escala como  $N \log N$  [43].

## Sumas de Ewald

Dentro de nuestras simulaciones moleculares una condición que se debe de cumplir es la electroneutralidad, esto es que el número de átomos negativos es igual al número de átomos positivos. Las cargas en cada átomo son cargas puntuales y se resuelve su interacción usando el potencial de Coulomb. Éste es un potencial de largo alcance al cual se le puede aplicar la técnica de las sumas de Ewald para sistemas periódicos. La técnica fue introducida en 1921 [33] para sumar eficientemente las interacciones de largo alcance entre partículas dentro

de una celda unitaria y todas sus imágenes periódicas infinitas.

La idea del método de las sumas de Ewald es transformar la energía potencial electrostática de largo alcance en sumas de series que convergen rápidamente. Una interpretación física de esta descomposición es que, cada punto con carga en el sistema se ve como apantallado por una distribución de carga gaussiana de igual magnitud pero de signo opuesto figura 3.5. En la figura 3.6. podemos ver que las interacciones de largo alcance se convierten en corto alcance , usando estas distribuciones gaussianas que se anulan al sumar las contribuciones en el espacio real y en el espacio de Fourier ( espacio en función de la frecuencia). Ya que es sabido que una delta de Dirac en el espacio de la frecuencia se representa como una distribución gaussiana.

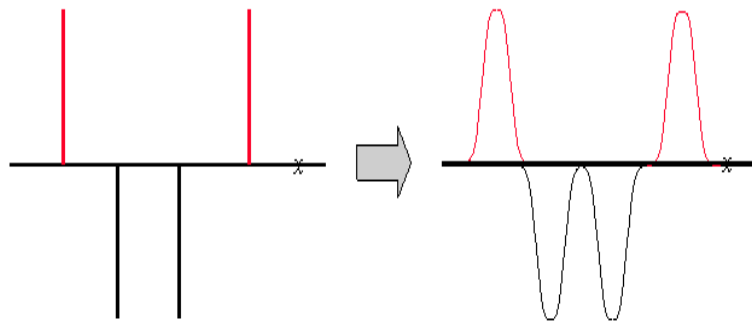


Figura .3.5. Esquema que muestra a cada carga en el sistema se ve apantallada por una distribución de carga gaussiana

Tenemos :

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1-G(r)}{r} \quad \text{Ec.3.5.}$$

Donde:

$$\frac{1-G(r)}{r} \text{ EspaciodeFourier}(k) \quad \text{Ec.3.6.}$$

2.14

$$\frac{G(r)}{r} \text{ EspacioReal}(r) \quad \text{Ec.3.7.}$$

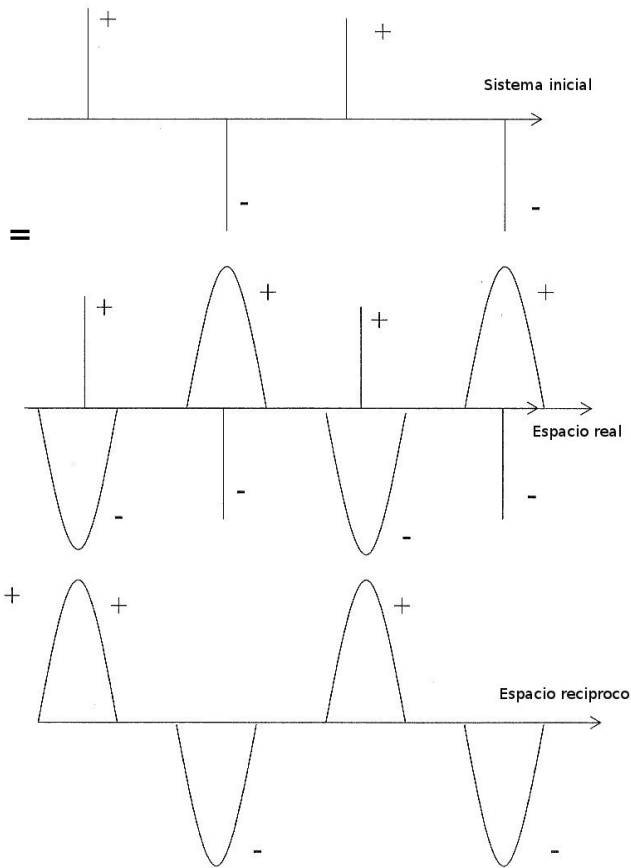


Figura .3.6. Esquema que muestra como se puede descomponer la interacción de largo alcance , en interacciones de corto alcance.

donde las ecuaciones 3.6. y 3.7. decaen rápidamente con  $k$  y  $r$  respectivamente. Usando esta descripción, la ecuación 3.2 puede reescribirse según el método de Ewald. La contribución de Coulomb a la energía mediante las sumas de Ewald en un sistema con condiciones periódicas, dado un sistema de  $N_q$  partículas cargadas y eléctricamente neutro, donde las partículas estarán localizadas en un cubo de volumen  $V=L^3$  es:

$$U_C = \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \frac{\text{erfc}(\kappa r_{iajb})}{r_{iajb}}$$

**espacio real.**

$$-\frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{jb} \frac{\text{erf}(\kappa r_{iaib})}{r_{iaib}} + \frac{2\pi}{V} \sum_{h \neq 0} Q(h) S(h) S(-h)$$

**espacio recíproco.**

$$-\frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2$$

**término de autointeracción**

donde  $\text{erfc}(x)$  es la función error complementaria y  $\text{erf}(x)$  es la función error,  $\kappa$  es un parámetro de convergencia arbitrario. Los términos del espacio están definidos como :

$$S(h) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{ih \cdot r_{ia}}$$

$$Q(h) = \frac{e^{\left(\frac{-h^2}{4\kappa^2}\right)}}{h^2}$$

$$r_{iajb} = r_{ia} - r_{jb}$$

Ec3.9.

Los dos primeros términos de la ecuación 3.8. son debidos al potencial del sistema de cargas puntuales apantallado que se calculan en el espacio real. El tercer término se debe a la distribución compensadora y se calcula en el espacio recíproco sumando sobre los vectores  $\mathbf{h} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$ . La elección adecuada del parámetro  $\kappa$  permite utilizar un número moderado de vectores  $\mathbf{k}$  para modelar el espacio recíproco. El ultimo término es una constante en la simulación el cual no depende de las coordenadas de las partículas del sistema. Una interpretación física de esta descomposición es que, cada punto con carga en el sistema se ve como apantallado por una distribución de carga gaussiana de igual magnitud pero de signo opuesto. Esto hace que la suma sobre todas las cargas y sus imágenes en el espacio real converja rápidamente. Para contrarrestar esta distribución gaussiana inducida, una segunda distribución de carga gaussiana del mismo signo y magnitud que la distribución original es agregada a cada carga.

En todos los casos anteriores usamos los potenciales para obtener las fuerzas de interacción que se ponen en la ecuación de movimiento para predecir las nuevas posiciones y continuar con la dinámica. La manera de obtener las fuerzas es usando la derivada del potencial. Cuando la derivada es discontinua esta se aproxima con una delta de Dirac. A continuación se describen las ecuaciones que simbolizan estas fuerzas, ec.3.10.

$$\vec{F}_{ia} = \sum_{j=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \vec{f}_{iaj\alpha}$$

Ec3.10.

$$\vec{f}_{iaj\alpha} = \frac{-\vec{r}_{iajb}}{r_{iajb}} \left[ \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \right]$$

Ec3.11.

En la ecuación anterior el vector  $F_{ia}$  es la suma de todas las fuerzas por pares de en el átomo  $\alpha$  de la molécula  $i$ ,  $M$  son moléculas,  $N$  son átomos o sitios y el vector  $f_{iajb}$  es la fuerza en el átomo  $\alpha$  de la molécula  $i$  debida al átomo  $b$  de la molécula  $j$ .

#### 4 Algoritmos de integración.

Una parte central de todo programa de DM lo constituye el algoritmo de integración. Las ecuaciones de movimiento de Newton dadas por la ec.( 4.2.) son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, no-lineales, de segundo orden. Ellas deben ser resueltas numéricamente. Dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo inicial  $t_0$ , la tarea del algoritmo es entregar las posiciones y velocidades en función del tiempo.

En lo que sigue revisaremos el formalismo básico de la DM en el ensamble microcanónico. En este caso las variables termodinámicas que se mantienen constantes son el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía interna  $E$ . EL Lagrangiano\* viene dado por  $L = E_C - E_P$ , donde  $E_P$  es la energía potencial y  $E_C$  es la energía cinética dada por :

$$E_C = \sum_{i=1}^N \left( \frac{m_i}{2} \right) v_i^2 \quad Ec.4.1.$$

donde  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ ,  $v_i$  es la velocidad de la partícula  $i$ .

La dinámica de este sistema está gobernada por las ecuaciones de Euler-Lagrange que para el caso de las coordenadas cartesianas se reducen a la segunda ley de Newton para una partícula:

$$\frac{\partial L}{\partial r_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial v_i} = 0 \rightarrow -\frac{\partial V}{\partial r_i} - \frac{d(mv_i)}{dt} = 0 \rightarrow F = \frac{dv}{dt} \quad Ec.4.2.$$

Esto da origen a las ecuaciones de movimiento donde  $r_i$  y  $v_i$  son las posiciones y

las velocidades respectivamente. Esto da origen a las ecuaciones de movimiento fundamentadas en las ecuaciones de Newton.

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V, i=1, \dots, N \quad \text{Ec.4.3.}$$

En física, un lagrangiano es una función escalar a partir de la cual se pueden obtener la evolución temporal, las leyes de conservación y otras propiedades importantes de un sistema dinámico. Cuando las fuerzas entre las partículas son conservativas el Hamiltoniano H es una constante de movimiento y la energía total se conserva:

$$H=K+V=E \quad \text{Ec.4.4.}$$

Las moléculas interactúan a través de un potencial U. Así, para un sistema conservativo :

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = \frac{-\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad \text{Ec.4.5.}$$

donde  $F_i$  es la fuerza actuando sobre la molécula  $i$  debido a las interacciones con las otras  $(N - 1)$  moléculas,  $(\partial U/\partial r_{xi} + \partial U/\partial r_{yi} + \partial U/\partial r_{zi})$  es el gradiente con respecto a las coordenadas de la molécula  $i$ , y  $\vec{r}^N = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . Una vez calculadas las posiciones, velocidades, etc. a partir de la ecuación 4.6 a diferentes tiempos, las propiedades del sistema pueden ser evaluadas promediando las funciones microscópicas apropiadas.

Las ecuaciones del movimiento de Newton para un sistema de  $N$  partículas no se pueden resolver analíticamente pero sí numéricamente.



Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas. En DM la elección del algoritmo es un compromiso entre el grado de precisión requerido y el costo computacional. Los algoritmos más usados son el de Verlet [26], el velocity Verlet y el algoritmo de salto de rana (leap frog).

### Algoritmo de Verlet.

Para deducirlo, partimos del desarrollo en serie de Taylor de  $r(t)$ ,

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 + \dots \quad \text{Ec.4.6.}$$

donde la aceleración es  $a(t) = F(t)/m$ . Del mismo modo,

$$r(t-\Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 + \dots \quad \text{Ec.4.7.}$$

Sumando ambos desarrollos, obtenemos

$$r(t+\Delta t) + r(t-\Delta t) = 2r(t) + a(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) + \dots \quad \text{Ec.4.8.}$$

Así la nueva posición  $r$  buscada, en el tiempo  $t + \Delta t$ , viene dada por

$$r(t+\Delta t) \approx 2r(t) - r(t-\Delta t) + a(t)(\Delta t)^2 \quad \text{Ec.4.9.}$$

El error estimado que contiene la nueva posición  $r$  es del orden de  $\Delta t^4$ , donde  $\Delta t$  es el tiempo de integración ('time step') en la simulación de DM. Nótese que para evaluar la nueva posición  $r(t + \Delta t)$  sólo necesitamos conocer la posición

anterior (en  $t - \Delta t$ ) y la aceleración en el tiempo  $t$ ; no se necesita la velocidad. Sin embargo, ésta la podemos calcular a partir de

$$r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t) = 2v(t)\Delta t + O((\Delta t)^3) \quad \text{Ec.4.10.}$$

de donde :

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad \text{Ec.4.11.}$$

Como se ve, el error en la velocidad es del orden  $\Delta t^2$ , además que no se trata en el mismo nivel que la posición. Un algoritmo que supera este hecho es el de Verlet con velocidades o velocity Verlet, donde la posición y la velocidad se obtiene al mismo tiempo ( $t + \Delta t$ ).

### **Algoritmo velocity Verlet**

El método de la velocidad de Verlet requiere las posiciones y velocidades de las partículas en el tiempo  $t$  y calcula las cantidades para el tiempo  $t + \Delta t$ . Su forma es,

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad \text{Ec.4.12.}$$

$$v_i(t+\Delta t) = v_i(t) - \frac{1}{2} \left( \frac{F_i(t)}{m_i} + \frac{F_i(t+\Delta t)}{m_i} \right) \Delta t \quad \text{Ec.4.13.}$$

## Algoritmo salto de rana (leap frog)

El método del salto de la rana de Verlet (leap-frog) propone un manejo de las velocidades de las partículas. En este caso las ecuaciones son,

$$r_i(t+\Delta t)=r_i(t)+v_i(t+\Delta t/2)\Delta t \quad Ec.4.14.$$

$$v_i(t+\Delta t/2)=v_i(t-\Delta t/2)-\frac{1}{2}\frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad Ec.4.15.$$

Con este método las velocidades de las partículas responde a la dinámica del sistema, pero se calculan en un tiempo distinto a las posiciones. Las velocidades en el tiempo  $t$  se pueden estimar como :

$$v_i(t)=\frac{v_i(t+\Delta t/2)-v_i(t-\Delta t/2)}{2} \quad Ec.4.16.$$

El cálculo de las velocidades según la ecuación es necesario para obtener la energía cinética y la energía total del sistema en el tiempo  $t$ .

Mediante el método de dinámica molecular se pueden calcular tanto propiedades termodinámicas , como dinámicas. El colectivo natural de la dinámica molecular es el  $N V E$  . No obstante, es posible llevar a cabo simulaciones en otros colectivos, como se ve en la tabla 2.1 mediante la introducción de términos adicionales en la ecuación 4.6, que nos permiten mantener otras variables del sistema constantes. Por ejemplo, en el caso de simulaciones en el colectivo canónico ( $N, V, T$  ), la temperatura del sistema se mantiene constante mediante la utilización de un termostato, que nos permite el reescalado de las velocidades de las moléculas del sistema, a fin de que la temperatura del sistema sea constante.

En el caso de simulaciones en el colectivo isotérmico-isobárico (N, P, T ), además de un termostato para mantener la temperatura constante, es necesaria la utilización de un barostato que permita fluctuaciones de volumen del sistema, y así mantener la presión constante.

## **5. Termostatos y barostatos.**

La simulación computacional con dinámica molecular reproduce en forma natural el ensamble microcanónico al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema aislado. Como consecuencia, la energía total del sistema es conservada con fluctuación nula. Si se piensa en la situación donde el conjunto de átomos simulados no se encuentran aislados, si no que están rodeados de otros con los que hay interacciones y por lo tanto intercambio energético; la situación implica variación en la energía total del sistema con fluctuaciones [35]. En una simulación este efecto se puede conseguir introduciendo restricciones al sistema, o en otras palabras, modificando las ecuaciones de movimiento de Newton para las partículas de tal forma que el intercambio energético mantenga constante la temperatura del sistema simulado. En este trabajo un “termostato” se entiende como la estructura matemática que produce fluctuación de la energía total del sistema para mantener la temperatura constante. Los termostatos representan restricciones sobre las ecuaciones de movimiento introduciendo grados de libertad, los llamados “parámetros”.

En el desarrollo de la dinámica molecular distintos termostatos han sido propuestos :

Termostato Berendsen

Termostato Nosé-Hoover

## Termostato cadenas de Nosé-Hoover

El uso de estos termostatos está limitado a sistemas en que no existen fuerzas externas como las que generará el campo gravitatorio o un campo electromagnético. A continuación se describen los termostatos de Berendsen y Nosé-Hoover.

### Termostato Berendsen

Este termostato fue presentado por Berendsen en 1984 [37]. El termostato de Berendsen (TB) funciona escalando la velocidad de las partículas de acuerdo a la temperatura de referencia de un baño externo  $T_0$ . La Figura 5.1. muestra un esquema de este termostato en que el sistema simulado es acoplado a un depósito de temperatura externa. El grado de acoplamiento del depósito al sistema está dado por el parámetro del termostato que en primera instancia es un factor de fricción. El termostato se ejecuta de la siguiente manera. En cada paso de integración durante la simulación se resuelven las ecuaciones de Newton, se calcula el factor de escalamiento.

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T(t')} - 1 \right)} \dots \tau \geq \Delta t \quad \text{Ec.51.}$$

y se corrigen las velocidades según la ecuación 5.2.

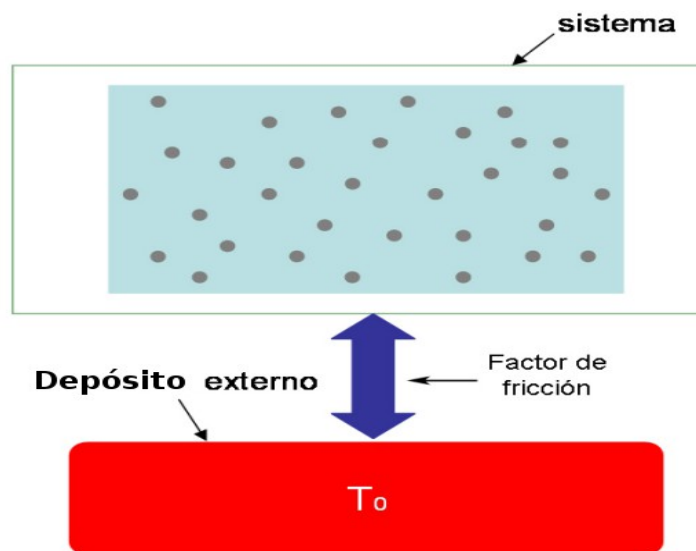
$$v_i(t') = \lambda v_i(t') \quad \text{Ec.5.2.}$$

El factor de escalamiento  $\lambda$  queda definido con la constante de tiempo  $\tau$  del termostato que resume la información de acoplamiento al sistema. Un valor bajo de  $\tau$  corresponde a un alto acoplamiento mientras que un valor alto desacopla el termostato hasta el caso límite en que se reproduce el ensamble microcanónico.

El acoplamiento del baño externo al sistema de partículas queda definido por la ecuación de Langevin

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i - m_i \gamma v_i + R(t) \quad \text{Ec.5.3.}$$

Donde  $\gamma$  es el factor de fricción que determina que tan fuerte es el acoplamiento del depósito externo al sistema y es inversamente proporcional a la constante de tiempo  $\tau$ . Es interesante notar que por medio de la ecuación de Langevin el termostato es acoplado no solo globalmente, si no que también localmente a un ruido aleatorio  $R(t)$ . Berendsen aplica el principio de perturbación mínima de Gauss [37] con lo cual el ruido aleatorio es eliminado generando un termostato global.



### Berendsen

**Parámetro: factor de fricción entre el Depósito y el sistema.**

Figura 5.1. Esquema que describe el acoplamiento del barostato de Berendsen.

El escalamiento de velocidades (EV) se obtiene de la Ecuación 5.1. reemplazando

$\tau = \Delta t$  en cuyo caso el factor de escalamiento es

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t')}} \text{ Ec.5.4.}$$

y corresponde al caso de máximo acoplamiento del baño externo al sistema.

### Termostato Nosé-Hoover

El termostato Nosé-Hoover y las cadenas de termostatos Nosé-Hoover son conceptualmente distintos al método propuesto por Berendsen. En este caso no existe un depósito externo al sistema, sino que el sistema es extendido de manera que los termostatos son parte de él.

Las ecuaciones de NH para simular un ensamble canónico en DM son :

$\frac{dr}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \text{ Ec.5.5.}$
$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \frac{p_\eta}{Q} p_i \text{ Ec.5.6.}$
$\frac{d\eta}{dt} = \frac{p_\eta}{Q} \text{ Ec.5.7.}$
$\frac{dp_\eta}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - dNkT \text{ Ec.5.8.}$

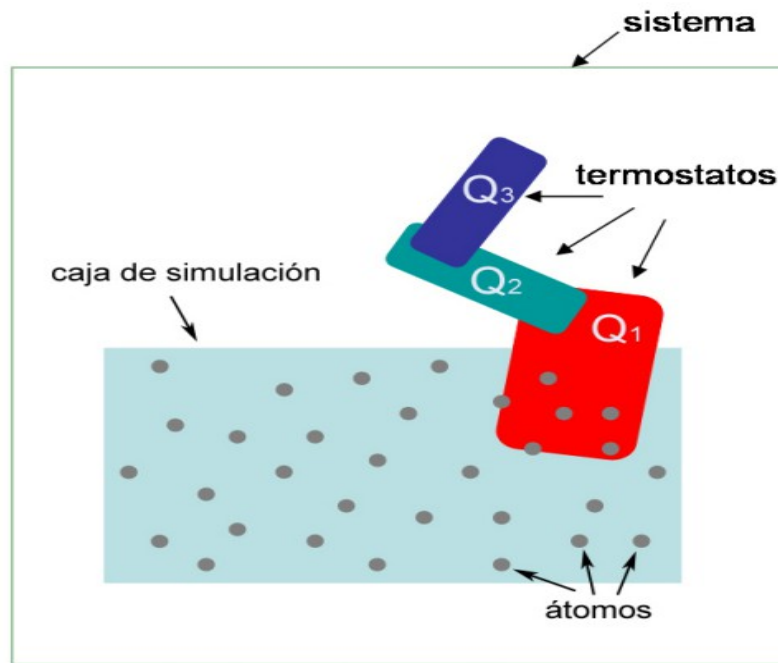
En estas ecuaciones  $p_i$ ,  $m_i$  y  $F_i$  son los momentos, las masas y la fuerza sobre la partícula  $i$ . El espacio fase está complementado por unas variables extendidas dadas por  $\eta$ ,  $p_\eta$  y  $Q$  que representan la posición, el momento y la masa del termostato respectivamente. Las dos primeras relaciones de este conjunto de ecuaciones, se modifican por las posiciones como por los momentos de las partículas, mientras que las dos últimas relaciones evolucionan por la posición y el momento debidas al termostato. Se puede ver que los momentos de las partículas ec 5.6., son controlados por el momento del termostato y por lo tanto es este el que controla las fluctuaciones de la energía cinética. En la última relación,  $d$  es la dimensionalidad del sistema,  $N$  el número de partículas totales,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura externa aplicada al sistema. La principal función de las variables extendidas es controlar las fluctuaciones de la energía cinética.

El principal problema de estas ecuaciones es que no reproducen la distribución del espacio fase correspondiente a un ensamble NVT, [44]. Los sistemas simulados con el método de NH no llegan a recorrer el espacio fase durante los tiempos típicos de la simulación. En estos casos, se observa que este método tiene problemas de ergodicidad.

## **Cadenas Nosé-Hoover**

En la Figura 5.2. se esquematizan las cadenas de termostatos de Nosé-Hoover en que el sistema de partículas ahora incluye a varios termostatos, uno principal que está enlazado con las partículas y otros secundarios que se ordenan formando una cadena. En el caso que solamente exista el termostato principal se tiene el esquema inicial de Nosé-Hoover. Los parámetros son las masas  $Q_1$ ,  $Q_2$ , . . . ,  $Q_k$  de cada termostato las que deben ser fijadas por el usuario al momento de iniciar una simulación.





### Cadenas Nosé-Hoover

**Parámetros: masa de cada termostato**

Figura 5.2. Esquema que describe el acoplamiento de las cadenas de Nosé-Hoover.

La generalización del método NH fue propuesta por Martyna, Klein y Tuckerman (MTK) [40] quienes demostraron que los defectos del algoritmo de NH se podrán superar por una generalización en una forma de cadenas de las variables extendidas y solucionar el problema de ergodicidad del método original. La idea surge de considerar que las fluctuaciones de los momentos de las partículas ec 5.6. son producidas por la interacción con el termostato. Además, aunque interesan primordialmente la evolución de las posiciones y momentos de las partículas reales del sistema, la condición de ergodicidad es necesaria para todas las partículas del sistema extendido, es decir debe cubrirse también la porción del espacio fase correspondiente a las variables extendidas, y estas también deben cumplir con la condición de ergodicidad porque las ecuaciones están acopladas. Esto sugiere plantear que el termostato de NH ahora esta acoplado a un segundo termostato el cual a su vez se encuentra conectado a un tercero y así

sucesivamente hasta formar una cadena de M termostatos, lo que MTK llamaron una Cadena de Termostatos de Nose -Hoover, NHC (por sus siglas en ingles) de tal manera que la cadena de termostatos ayuden a recorrer todo el espacio fase. La idea es entonces acoplar el termostato del sistema físico real a una cadena de termostatos, e incorporar al hamiltoniano extendido estos nuevos grados de libertad. Solo el primer termostato ya definido por NH interacciona con el sistema real y los demás están sencillamente acoplados entre ellos. El espacio fase que generan las NHC esta formado por un conjunto adicional de variables extendidas que evolucionan tanto sus posiciones como los momentos mediante  $\eta_1, \dots, \eta_M, p_{\eta_1}, \dots, p_{\eta_M}$ . De esta manera un punto en el espacio fase esta complementado por dichas variables extendidas de la siguiente manera :

$$\Gamma(t) = (p_i, r_i, \{p_{\eta_k}\}, \{\eta_k\}) \quad \text{Ec.5.9.}$$

Las ecuaciones de movimiento propuestas por MTK para simular un sistema en el ensamble canónico son:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad \text{Ec.5.10.}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} p_i \quad \text{Ec.5.11.}$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{p_{\eta_k}}{Q_k} \quad k=1, \dots, M \quad \text{Ec.5.12.}$$

$$\frac{dp_{\eta_k}}{dt} = G_k - \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} \quad \text{Ec.5.13.}$$

$$\frac{dp_{\eta_M}}{dt} = G_M \quad \text{Ec.5.14.}$$

donde las  $G$ 's son las fuerzas del baño que para el primer termostato y los de la cadena están dadas por las ecuaciones 5.15 y 5.16.

$$G_1 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - dNkT \quad \text{Ec.5.15.}$$

$$G_k = \frac{p_{\eta_{k+1}}^2}{Q_{k+1}} - kT \quad \text{Ec 5 16}$$

La temperatura está controlada mediante estas fuerzas que a su vez influyen en las fluctuaciones solo en los momentos de los termostatos en la cadena. La función de los termostatos en la cadena es mantener la temperatura impuesta al sistema. Si hacemos  $M = 1$  es equivalente a tener el termostato original de NH y eliminando los termostatos nos lleva al ensamble NVE. La física incorporada en la ec. 5.13 esta basada en el hecho de que el termino  $-(p_{\eta_1} / Q_1) p_i$  en la ecuación de los momentos de las partículas actúa como un tipo de fuerza de fricción dinámica. De esta forma, el sistema de NHC actúa como un termostato que regula la energía cinética de modo que su promedio es el valor canónico correcto. De una manera similar, la variable del baño  $(k + 1)$  sirve para modular las fluctuaciones en la  $k$ -ésima variable de modo que cada variable del baño es conducida a tener un promedio canónico propio.

## Barostatos.

El acoplamiento de la presión, siguiendo el mismo espíritu que el acoplamiento de temperatura, el sistema también puede estar acoplado a un " baño de presión ". Los programas de dinámica molecular han implementado algoritmos como el de Berendsen [37], que escala las coordenadas y los vectores de malla en el espacio real en cada paso de integración, y también incluye el barostato de Parrinello-Rahman [17, 15].

### Barostato de Berensend

El algoritmo de Berendsen cambia la escala de las coordenadas y vectores de la celda de simulación, cada paso o cada  $N_{pc}$  pasos, con una matriz  $\mu$ , que tiene el efecto de una relajación cinética de primer orden de la presión hacia una presión  $P_0$  de referencia de acuerdo con la ecuación 5.17.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad EC.5.17.$$

La matriz de escalamiento esta dada por la ecuación 5.25.:

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{N_{pc} \Delta t}{3\tau_p} \beta_{ij} (P_{0ij} - P_{ij}(t)) \quad EC.5.18.$$

donde  $\beta$  es la compresibilidad isotérmica del sistema y  $\tau_p$  es el tiempo de integración del barostato. En la mayoría de los casos será la matriz diagonal de escalamiento, con elementos iguales en la diagonal, generalmente no se conoce el valor. Es suficiente con tomar una estimación aproximada porque el valor de  $\beta$  sólo influye en la constante de tiempo sin afectar a la propia presión media. Para el agua a 1 atm y 300 K  $\beta = 4.6 \cdot 10^{10} [1/Pa] = 4.6 \cdot 10^{-5} [1/bar]$  . La mayoría de

otros líquidos tienen valores similares. Cuando se escala anisotrópicamente, el sistema se tiene que girar con el fin de obedecer la ecuación. 5.19.

$$a_y = a_z = b_z = 0 \quad \text{Ec.5.19.}$$

como se puede ver en la siguiente tabla

Tipo de caja	Distancia imagen	Volumen	Vectores			Ángulo de los vectores, bc, ac, ab.		
			a	b	c			
Cúbica	d	L <sup>3</sup>	d	0	0	90°	90°	90°
			0	d	0			
			0	0	d			

La matriz actualizada  $\mu'$  es

$$\mu' = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} + \mu_{yx} & \mu_{xz} + \mu_{zx} \\ 0 & \mu_{yy} & \mu_{yz} + \mu_{zy} \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{Ec.5.20.}$$

Las velocidades no son ni escaladas y rotadas.

El escalamiento de Berendsen también se puede hacer isotrópicamente, lo que significa que en lugar del valor de presión (P) en la diagonal se utiliza una matriz diagonal con elementos del tamaño P/3. Para los sistemas con interfaces se puede

usar un escalamiento semi-isotrópico. En este caso, las direcciones ( y x ) se escalan isotrópicamente y la la dirección (z) se escala de forma independiente. La compresibilidad en la dirección (x y ) o en z pueden ser cero, para escalar sólo en otra dirección (es).

Si se usan deformaciones anisótropicas por completo y se utilizan restricciones se tendría que escalar más lentamente o disminuir el tiempo del barostato para evitar errores de los algoritmos de restricción. Es importante tener en cuenta que, si bien el algoritmo de control de la presión de Berendsen produce una simulación con la presión media correcta, no produce exactamente el conjunto NPT, y aún no está claro exactamente qué errores con esta aproximación se pueden producir.

### **Barostato de Parrinello-Rahman**

En los casos en que las fluctuaciones en la presión o el volumen son importantes *per se* (por ejemplo, para calcular las propiedades termodinámicas), especialmente para los sistemas pequeños, puede ser un problema que el conjunto exacto no está bien definido para el esquema con un débil acoplamiento, y que no simula el verdadero conjunto NPT. En ese caso usar una aproximación de Parrinello-Rahman , que es similar al acoplamiento del termostato de Nose-Hoover.. Con el barostato de Parrinello-Rahman los vectores en la caja son representados por la matriz b que corresponde a la matriz transpuesta h como se puede ver en el trabajo de Nose y Klein [ 15] .

$$\frac{d^2b}{dt^2} = VW^{-1}b'^{-1}(P - P_{ref}) \quad Ec.5.21.$$

El volumen de la caja se denota por V y W es un parámetro de la matriz que

determina la fuerza del acoplamiento. Las matrices P y Pref son las presiones actuales y de referencia, respectivamente.

Las ecuaciones de movimiento de las partículas también se cambian, al igual que para el acoplamiento de Nose-Hoover. En la mayoría de los casos se puede combinar el barostato de Parrinello-Rahman con el termostato de Nose-Hoover, a continuación se muestra la modificación Parrinello-Rahman aquí:

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - M \frac{dr_i}{dt} \quad \text{Ec.5.22}$$

$$M = b^{-1} \left[ b \frac{db'}{dt} + \frac{db}{dt} b' \right] b'^{-1} \quad \text{Ec.5.23}$$

El parámetro de masa de la matriz (inversa)  $W^{-1}$  determina la fuerza de la unión, y la forma en que la caja puede ser deformada. La restricción de la caja ec.5.24. se cumplirá automáticamente si el correspondiente elemento  $W^{-1}$  es cero. Dado que la fuerza de acoplamiento depende del tamaño de la caja, sólo se tiene que proporcionar la aproximación de la compresibilidad isotérmica  $\beta$  y la constante tiempo de la presión  $\tau_p$  en el archivo de entrada (b es el elemento mayor de la caja en la matriz):

$$(W^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2 \beta_{ij}}{3\tau_p^2 b} \quad \text{Ec.5.24}$$

El tiempo de integración  $\tau_p$  Parrinello-Rahman no es equivalente al tiempo de integración utilizado en el algoritmo de acoplamiento de presión Berendsen. En la mayoría de los casos, se tendrá que utilizar de 4 a 5 veces tiempo mas grandes

de la constante  $\tau_p$  con Parrinello-Rahman. Si la presión está muy lejos del equilibrio, el acoplamiento Parrinello-Rahman puede dar lugar a grandes oscilaciones, que incluso podría hacer fallar la ejecución de la corrida del programa. En ese caso, se tendría que aumentar la constante de tiempo, o (mejor) utilizar el esquema débil-acoplamiento para llegar a la presión objetivo, y luego cambiar a Parrinello-Rahman para el acoplamiento una vez que el sistema está en equilibrio.

En este trabajo de tesis se uso el programa GROMACS, (GRONingen MACHine for Chemical Simulations) es un programa de alto rendimiento, de código abierto, multi-plataforma. Fue originalmente desarrollado en la Universidad de Groningen, pero por ser de código abierto ha sido reimplementado por muchos otros desarrolladores. Una ventaja es que esta paralelizado y esto hace que en una máquina de múltiples procesadores lo pueda ejecutar, además de tener un conjunto de programas que analizan el espacio fase, después de realizarse la simulación.

En el programa de dinámica molecular GROMACS al usar el termostato de Berensend se usa el algoritmo de salto de rana y al usar el termostato de cadenas de Nosé-Hoover se usa el algoritmo de velocity Verlet. En los programas del Dr. Alejandro se usa el algoritmo de Verlet con velocidades tanto para el termostato como para el baróstato.

## **Conclusiones.**

La Dinámica Molecular es una técnica de simulación por computadora en la que se permite que átomos y moléculas interactúen, permitiendo una descripción del movimiento de las partículas al resolver las ecuaciones de Newton. Originalmente fue concebida dentro de la física teórica, aunque hoy en día se utiliza en diversos campos como en biofísica y ciencia de materiales. Su campo de aplicación va desde superficies catalíticas hasta sistemas biológicos como las proteínas. Si bien los experimentos de cristalografía de rayos X permiten tomar "fotografías



estáticas" y la técnica de RMN nos da indicios del movimiento molecular, ningún experimento es capaz de acceder a todas las escalas de tiempo involucradas. Resulta tentador, aunque no es enteramente correcto, describir a la DM como un "microscopio virtual" con alta resolución espacial y temporal.

Para utilizar esta técnica de forma correcta, es importante entender las aproximaciones utilizadas y evitar caer en el error conceptual de que estamos simulando el comportamiento real y exacto de un sistema molecular. La integración de las ecuaciones de movimiento están condicionadas a diversos algoritmos que en su generación acarrear errores numéricos, lo cual genera errores acumulativos, que pueden ser minimizados seleccionando apropiadamente los algoritmos, pero no eliminados del todo. Por otro lado, las interacciones entre las partículas se modelan con un campo de fuerza aproximado, que puede o no ser adecuado dependiendo del problema que queremos resolver. De cualquier forma, la dinámica molecular nos permite explorar su comportamiento representativo en el espacio fase.

En la DM, hay que tomar en cuenta el costo computacional y la fiabilidad en los resultados. Al utilizar las Ecuaciones de Newton, cuyo costo computacional es mucho menor que el de la mecánica cuántica, tenemos resultados que no reproducen completamente la fisicoquímica del sistema. Es por ello que muchas propiedades que pueden resultar de interés, como la formación o ruptura de enlaces no puedan ser estudiadas mediante este método ya que no contempla estados excitados o de reactividad.

## Bibliografía.

- [1] William J. Kaufmann y Larry L. Smarr, Supercomputing and the Transformation of Science, Scientific American Library, New York, (1993).
- [2] New dimensions in simulation, Special issue, en Physics World 9, **7**, 29 (1996).
- [3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J.Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [4] H. Gould and J. Tobochnik, An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems, second edition, , Addison-Wesley, Reading MA (1996).
- [5] S. E. Koonin and D. C. Meredith, Computational Physics, Addison-Wesley, Reading MA (1990).
- [6] K. Binder, Montercarlo Method in Statistical Physics, Springer, Berlin, (1986).
- [7] D. Ceperley, Apuntes en página WEB, <http://www.ncsa.uiuc.edu/Apps/CMP/ceperleya>
- [8] D. W. Heerman, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, Springer-Verlag, (1986).
- [9] M. P. Allen and D. Tildesley, Computer Simulations of Liquids, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [10] J. P. Hansen, An introduction to Molecular Dynamics with an applicaction to glass transition, en Computer Simulation in Materials Science, Edited by M. Meyer and V. Pontikis, Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [11] J. H. Haile, Molecular Dynamics Simulation, J. Wiley, New York, (1992).
- [12] D. E. Rappaport, The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge Univ. Press, (1996).
- [13] Simulation of Liquids and Solids, edited by G. Cicotti, D. Frenkel, and I. R. Mc Donald, North-Holland, Amsterdam, (1987).
- [14] D. Frenkel, Introduction to Computer Simulation, en Simple Molecular Systems at very High Density, Edited by A. Polian, P Loubeyre y N. Boccara, Plenum Press, New York, 1989.
- [15] Nosé, S., Klein, M. L. Mol.Phys. **50**, 1055 (1983).
- [16] H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- [17] Parrinello, M., Rahman, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981).
- [18] F. Lado, J. Chem. Phys. **75**, 5461 (1981).
- [19] D. C. Wallace and G. K. Straub, Phys. Rev. A **27**, 2201 (1983).

- [20] W. H. Press, S. A. Teulkolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Numerical recipes: the art of scientific computing, Second Edition, Cambridge University Press, (1992).
- [21] M. Gillan, Contemporary Physics 38, **2**, 115 (1997).
- [22] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [23] D. K. Reculer and P. A. Madden, Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach, Mol. Phys. **70**, 921 (1990).
- [24] G. Galli and A. Pasquarello M. Parrinello, First Principles Molecular Dynamics, in Computer Simulation in Chemical Physics, Edited by M. P. Allen and D. J. Tildesley, Kluwer Academic Publishers, (1993).
- [25] MRS Bulletin, **21**, No.2, Feb. (1996).
- [26] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [27] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, Molecular Physics **85**, 651 (1995).
- [28] D. J. Evans and R. O. Watts, Molecular Physics **32**, 93 (1976).
- [29] J. L. Rivera, J. Alejandre, S. K. Nath, and J. D. Pablo, Molecular Physics **98**, 43 (2000).
- [30] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, Molecular Physics **78**, 591 (1992).
- [31] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, and W. B. Streett, Molecular Physics **37**, 1429 (1979).
- [32] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, J. Chem. Phys **102**, 4574 (1995).
- [33] P. Ewald, Ann. phys **64**, 253 (1921).
- [34] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, Proc. R. Soc. London, Ser A **373**, 27 (1980).
- [35] Andersen H. J. Phys. Chem., **72**, 2384 (1980).
- [36] Stoyanov S. y Groot R. J. Chem. Phys., (2005).
- [37] Berendsen H. J. Phys. Chem., **61**, 3684 (1984).
- [38] Nosé S. Mol. Phys., **52**, 255 (1984).
- [39] Hoover W. Phys. Rev. A., **31**, 1695 (1984).
- [40] Martyna G. y Tuckerman M. J. Phys. Chem. **97**, 2635 (1992).
- [41] Nosé S. Prog. Theor. Phys. Suppl., **103**, 1 (1991).
- [42] D. Frenkel and B. Smit, understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications, Academic Press, Boston (1996 1st Ed) (2002 2nd Ed)
- [43] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen. J. Chem. Phys., **103**, (1995).
- [44] Tuckerman, M. E. and Liu, Y. and Ciccotti, G. and Martyna, G. J. J. Chem. Phys., **115**, 1678 (2001).

# Capítulo III

## Cálculo de propiedades que caracterizan al agua.

### 1. Introducción

Una vez que obtenemos la trayectoria en el espacio fase para un sistema de partículas. Podemos analizar estas trayectorias para obtener de allí propiedades físicas macroscópicas que puedan ser comparadas con el valor experimental. En este caso las propiedades son las siguientes:

- 1.-Densidad en fase líquida a diversas temperaturas,  $\rho$ .
- 2.-Calor específico a presión constante,  $C_p$ .
- 2.-Cambio de entalpía de vaporización,  $\Delta h_v$ .
- 3.-Compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ .
- 4.-Coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ .
- 5.-Constante dieléctrica,  $\epsilon$ .
- 6.-Densidad en fase sólida de hielo,  $I_h$ .
- 7.-Auto - difusión,  $D$ .
- 8.-Viscosidad cortante,  $\eta$ .
- 9.- Ecuación de estado a altas presiones, EOS.
- 10.-Coexistencia líquido - vapor.
- 11.-Punto crítico,  $(T_c, \rho_c)$ .
- 12.-Presión de vapor  $P_v$ .
- 13.-Tensión superficial  $\gamma$ .
- 14.-Función de distribución radial,  $g(r)$ .

A continuación presentamos el como se calculan estas propiedades usando los valores que podemos obtener en dinámica molecular.

## 2. PROPIEDADES.

### Densidad, $\rho$ .

El agua posee un comportamiento particular: su presión de vapor crece con rapidez a medida que la temperatura se eleva y su volumen específico presenta un mínimo a  $\sim 277$  K. A esta temperatura la densidad es máxima y se ha tomado convencionalmente por unidad de densidad. A partir de 277 K, el agua no sólo se dilata cuando la temperatura se eleva, sino también cuando se enfría hasta  $0^\circ$ : a esta temperatura su densidad es 0,99980 y al congelarse desciende bruscamente hacia 0,9168, que es la densidad del hielo a 273 K, lo que significa que en la cristalización su volumen aumenta en un  $\sim 9\%$  [1].

El cálculo de la densidad lo realizamos numéricamente de la siguiente forma:

$$\rho_{DM} = \frac{N}{V} \quad EC.2.1.$$

Donde  $\rho$  es la densidad,  $N$  es el número de moléculas y  $V$  es el volumen del sistema. Sabemos que una mol la podemos calcular por medio de:

$$\eta = \frac{N}{N_{Av}} = \frac{m}{M} \quad EC.2.2.$$

Donde  $\eta$  es el número de moles,  $N_{Av}$  es el número de Avogadro,  $m$  es la masa de la sustancia y  $M$  es la masa molar.

Si despejamos  $N$  y sustituimos en ec.2.1. y definimos la densidad de dinámica molecular por  $\rho_{DM}$  y la densidad en el sistema internacional por  $\rho_{SI}$ , tenemos:

$$\rho_{DM} = \frac{mN_{Av}}{VM} = \rho_{SI} \frac{N_{Av}}{M} \quad Ec.2.3.$$

Entonces el cálculo de la densidad en términos de unidades internacionales de medida es:

$$\rho_{SI} = \rho_{DM} \frac{M}{N_{Av}} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad Ec.2.4.$$

## Temperatura, T.

En el ensamble microcanónico la temperatura del sistema se calcula como el promedio de la energía cinética, a través del teorema de equipartición [2]

$$\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} NkT \quad Ec.2.5.$$

donde  $k = 1,38062 \times 10^{23}$  J/K es la constante de Boltzmann. El  $\langle \rangle$  se refiere al promedio sobre las N partículas y sobre el ensamble. La presión media, p, se calcula a través del teorema del virial

$$pV = NkT + \langle W \rangle \quad Ec.2.6.$$

donde

$$\langle W \rangle = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j \geq i}^N r_{ij} F_{ij} \right\rangle \quad Ec.2.7.$$

es conocido como el virial del sistema, siendo  $r_{ij}$  la posición de la partícula  $i$  y  $F_{ij}$  la fuerza sobre la partícula  $i$  debido a todas las restantes  $j$ .

### Calor Especifico a presión constante, $C_p$ .

Para el cálculo de estas propiedades tomamos las fluctuaciones de la energía. Su uso en DM ofrece la ventaja que mediante una sola corrida de simulación podemos obtener inmediatamente la función de respuesta deseada. Un método alternativo para obtener, por ejemplo, el calor específico, sería correr el sistema a varias temperaturas y graficar la energía total con respecto a éstas. Su pendiente nos daría el  $C_v$  en el colectivo microcanónico, con el evidente gasto de tiempo.

Para el ensamble canónico, la energía no es fija exactamente, puede fluctuar, teniendo un valor promedio  $\langle E \rangle$ . Evaluando el cuadrado de las fluctuaciones de energía, tenemos :

$$\langle \Delta E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad \text{Ec.2.8.}$$

En el ensamble canónico , el termino promedio de la energía es :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \quad \text{Ec.2.9.}$$

donde  $Q$  es la función de partición ,  $\beta$  es  $1/kT$  y el promedio de la energía al cuadrado es:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Q} \sum E^2 e^{-\beta E} \quad \text{Ec.2.10.}$$

Lo cual se puede expresar como:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} - \left( \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \quad \text{Ec.2.11.}$$

La ecuación 2.8. puede ser escrita en términos de una distribución de probabilidad de la energía en términos de la varianza:

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sum E_i^2 P_i - \langle E \rangle^2 \quad \text{Ec.2.12.}$$

donde

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad \text{Ec.2.13.}$$

Donde el primer término de la ec. 2.12 lo podemos poner :

$$\sum_i E_i^2 P_i = \frac{1}{Q} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad \text{Ec.2.14.}$$

$$\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle Q = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} - \langle E \rangle \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad \text{Ec.2.15.}$$

sustituyendo  $\beta$  por  $1/kT$  y derivando con respecto a  $T$ , tenemos:

$$\sum_i E_i^2 P_i = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} + \langle E \rangle^2 \quad \text{Ec.2.16.}$$

por lo tanto al sustituir la ec.2.16. en ec.2.12. , tenemos:

$$(\Delta E)^2 = kT^2 \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 C_V \quad \text{Ec.2.17.}$$

Por lo tanto para calcular el  $C_V$  tenemos:

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2} \quad \text{Ec.2.18.}$$



$$Q(N,V,T) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{Ec.2.19.}$$

$$\Delta(N,p,T) = \sum_v Q(N,V,T) e^{-\beta pV} = \sum_v \sum_i e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV} \quad \text{Ec.2.20.}$$

Una vez que definimos nuestras funciones de partición podemos calcular el Cp, de la siguiente manera, sabemos que  $H=E + pV$ , entonces multiplicamos ambos lados por la función de partición, teniendo:

$$\langle H \rangle \Delta = \sum_v \sum_i (E_i + pV) e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV} \quad \text{Ec.2.21.}$$

Derivando con respecto a la temperatura y tomando (N,p) constantes, tenemos:

$$\left( \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_{N,p} \Delta + \langle H \rangle \left( \frac{1}{kT^2} \sum_v \sum_i (E_i + pV) e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV} \right) = \frac{1}{kT^2} \sum_v \sum_i (E_i + pV) e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV} \quad \text{Ec.2.22.}$$

Al dividir la ec.2.22. entre la función de partición  $\Delta$ , tenemos:

$$\left( \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_{N,p} + \frac{1}{kT^2} \langle H \rangle \frac{\left( \sum_v \sum_i (E_i + pV) e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV} \right)}{\Delta} = \frac{1}{kT^2} \frac{\sum_v \sum_i (E_i + pV) e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV}}{\Delta} \quad \text{Ec.2.23.}$$

que nos da:

$$\left( \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_{N,p} + \frac{1}{kT^2} \langle H \rangle \langle H \rangle = \frac{1}{kT^2} \langle H^2 \rangle \quad \text{Ec.2.24.}$$

por lo tanto, tenemos:

$$kT^2 \left( \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_{N,p} = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \quad \text{Ec.2.25.}$$

sabemos que

$$\left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T}\right)_{N,p} = C_p \quad \text{Ec.2.26.}$$

Así podemos calcular el Cp por medio de:

$$C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{kT^2} \quad \text{Ec.2.27.}$$

### Compresibilidad Isotérmica $\kappa_T$ .

El módulo de compresibilidad de un sistema mide su resistencia a la compresión uniforme y, por tanto, indica el aumento de presión requerido para causar una disminución unitaria de volumen dada.

Si durante el proceso de compresión la temperatura permanece constante, tenemos que el coeficiente de compresibilidad isotérmico, ( $\kappa_T$ ) está definido por :

$$\frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{Ec.2.28.}$$

En el colectivo Isotérmico - Isobárico , tenemos que el volumen fluctúa, para obtener la compresibilidad isotérmica hacemos lo siguiente:

$$V_{(N,p,T)} = \langle V \rangle \quad \text{Ec.2.29.}$$

Multiplicando la ec.2.29 por la función de partición, tenemos:

$$\langle V \rangle \Delta = \sum_v \sum_i V e^{-\beta E_i} e^{-\beta p V} \quad \text{Ec.2.30.}$$

Derivando con respecto a la presión y tomando (N,T) constantes, tenemos:

$$\left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}\right)_{N,T} \Delta + \langle V \rangle \left(\frac{1}{kT} \sum_v \sum_i V e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV}\right) = \frac{1}{kT} \sum_v \sum_i V e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV} \quad \text{Ec.2.31.}$$

dividiendo por la función de partición  $\Delta$

$$\left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}\right)_{N,T} + \frac{1}{kT} \langle V \rangle \frac{\left(\sum_v \sum_i V e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV}\right)}{\Delta} = \frac{1}{kT} \frac{\sum_v \sum_i V e^{-\beta E_i} e^{-\beta pV}}{\Delta} \quad \text{Ec.2.32.}$$

que nos da:

$$\left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}\right)_{N,T} + \frac{1}{kT} \langle V \rangle \langle V \rangle = \frac{1}{kT} \langle V^2 \rangle \quad \text{Ec.2.33.}$$

por lo tanto, tenemos:

$$kT \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}\right)_{N,T} = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2 \quad \text{Ec.2.34.}$$

sabemos que la definición de  $\kappa_T$  es:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}\right)_{N,T} \quad \text{Ec.2.35.}$$

Por lo tanto sustituyendo la ec. 2.34. en la ec.2.35., tenemos que para calcular la compresibilidad isotérmica en dinámica molecular , tenemos:

$$\kappa_T = -\frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{kT} \quad \text{Ec.2.36.}$$

## **Coefficiente de expansión térmica, $\alpha$ .**

De forma general, durante una transferencia de calor, la energía en los enlaces

intermoleculares como en el caso de los puentes de hidrógeno, entre dos átomos cambia. Cuando la energía almacenada aumenta, también lo hace la longitud de estos enlaces. Así, los sólidos normalmente se expanden al calentarse y se contraen al enfriarse; este comportamiento de respuesta ante la temperatura se expresa mediante el coeficiente de expansión térmica. A presión constante tenemos :

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad \text{Ec.2.37.}$$

donde podemos llegar a [2,4] :

$$\alpha_P = \frac{\langle VH \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle}{k_B \langle T \rangle^2 \langle V \rangle} \quad \text{Ec.2.38.}$$

## **Función de distribución por pares g(r)**

Las propiedades estructurales de un sistema se pueden describir a través de la función de distribución de pares FDP, g(r) . La podemos calcular de la siguiente manera:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad \text{Ec.2.39.}$$

Donde  $\rho$  es la densidad. Partiendo de la definición de la ecuación 2.39. podemos sustituir  $\rho(r)$  , de la siguiente manera:

$$\frac{dN}{dV} = \rho g(r) \quad \text{Ec.2.40.}$$

Donde dN es el número de partículas que hay entre r y  $\Delta r$  y dV es la diferencial de

volumen, que en coordenadas esféricas está dado por la ec.2.41.

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad \text{Ec.2.41.}$$

Entonces para obtener la  $g(r)$ , tenemos:

$$\int_r^{r+\Delta r} dN = \int_r^{r+\Delta r} \rho g(r) dV = \rho g(r) 4\pi \int_r^{r+\Delta r} r^2 dr \quad \text{Ec.2.42.}$$

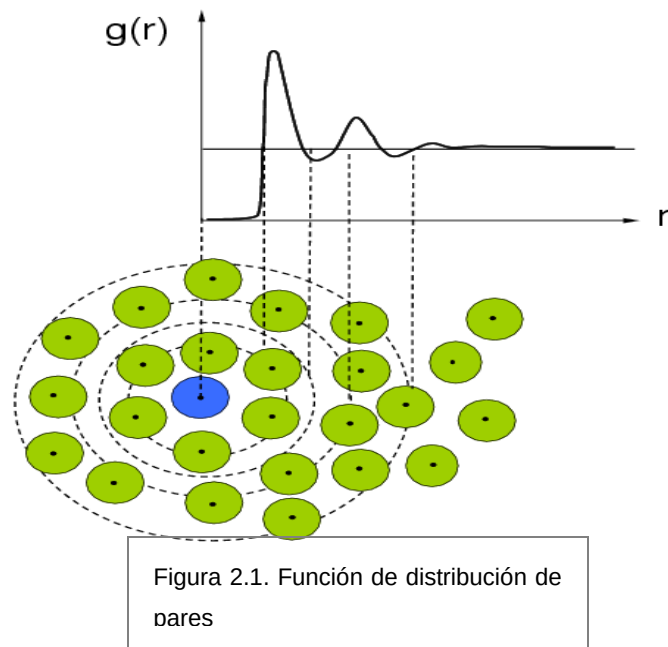
La integral va desde  $r$  hasta  $r+\Delta r$  y se considera que en esa región la  $g(r)$  es constante, ya que en  $r$ 's muy grandes la  $g(r)$  tiende a 1. Haciendo la integral llegamos a:

$$N(r+\Delta r) - N(r) = \rho g(r) \frac{4}{3} \pi ((r+\Delta r)^3 - r^3) \quad \text{Ec.2.43.}$$

Por lo tanto la  $g(r)$  es:

$$g(r) = \frac{\langle \Delta N \rangle}{\rho \frac{4}{3} \pi ((r+\Delta r)^3 - r^3)} \quad \text{Ec.2.44.}$$

donde  $\Delta N$  indica el número de partículas que hay en una capa entre  $r$  y  $r + \Delta r$ , teniendo como origen una determinada partícula. La función de distribución de pares es proporcional a la probabilidad de encontrar dos partículas separadas por una distancia  $r$  y  $(r + \Delta r)$ . Es común también graficar la función de distribución radial  $FDR = 4\pi\rho_0 g(r)r^2$ ; aquí el área encerrada por el primer pico es proporcional al número de coordinación mientras que el cociente entre la posición del primer y segundo pico informa sobre las distancias interatómicas.



## Constante Dieléctrica, $\epsilon$ .

Esta propiedad se obtiene por medio del cálculo de las fluctuaciones del momento dipolar en el sistema[5].

El momento dipolar de una molécula  $\mu_{mol}$  esta definido por:

$$\vec{\mu}_{mol} = \sum q_i \vec{r}_i . Ec.2.45.$$

Donde  $q_i$  la carga del  $i$  átomo que forma la molécula y  $r_i$  el vector que define la posición de la partícula  $i$ .

## modelo TIP4P

Tenemos la siguiente geometría, figura 2.2.

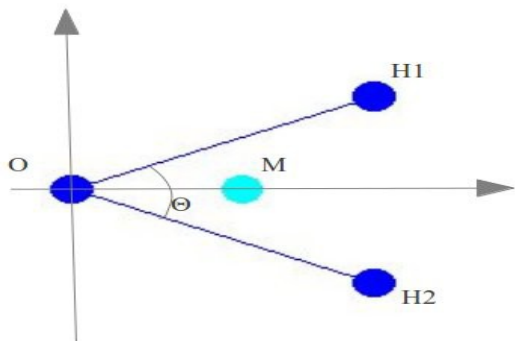


Figura 2.2. Representación de la molécula de agua, de acuerdo al modelo TIP4P, con el oxígeno en el origen y el sitio M en el eje x.

Donde podemos ver que el oxígeno está en el origen y el punto M se localiza sobre el eje x. Tomando la ecuación 2.45. tenemos:

$$\vec{\mu}_{molecula} = q_{H_1} \vec{r}_{H_1} + q_O \vec{r}_O + q_{H_2} \vec{r}_{H_2} + q_M \vec{r}_M . Ec.2.46.$$

donde al estar en el origen el oxígeno tenemos:

$$\vec{r}_O = 0 \quad Ec.2.47$$

y por no tener carga el oxígeno

$$q_O = 0 \quad Ec. 2.48.$$

además tenemos que

$$q_{H_1} = q_{H_2} = q_H \text{ asi que } q_M = -2q_H \quad Ec.2.49 \text{ y ec. 2.50 respectivamente .}$$

Entonces la contribución a lo largo del eje "y" de los hidrógenos se anulan, por lo tanto:

$$r_{OH1} q_{H_1} \text{sen}(\Theta/2) - r_{OH2} q_{H_2} \text{sen}(\Theta/2) = 0 \quad . \text{ Ec.2.51.}$$

Entonces al sustituir la ec.2.51 en la ec.2.46, donde  $r_{OH1} = r_{OH2} = r_{OH}$  y definiendo  $l_{OM}$  como la distancia entre el oxígeno y el punto M, tenemos que el momento dipolar para la molécula TIP4P es

$$\vec{\mu}_{molecula} = \vec{\mu}_x = 2q_H (r_{OH} \cos(\Theta/2) - l_{OM}) \vec{r}_{OH_x} \quad \text{ Ec.2.52.}$$

## modelo SPC

Para el caso de la molécula definida por la geometría el SPC , donde se compone por tres átomos ( oxígeno y dos hidrógenos) sin punto M,  $\vec{r}_o = 0$  entonces tenemos que el valor de la magnitud vectorial del momento dipolar es:

$$\mu_{molecula} = 2q_H r_{OH} \cos(\Theta/2) \quad . \text{ Ec.2.53.}$$

La constante dieléctrica se obtiene a partir de las fluctuaciones del momento dipolar total del sistema.

La derivación de la ecuación para obtenerla está fuera del alcance de este trabajo, para mayor información consultar la siguiente referencia [5]. El resultado que usamos en la dinámica molecular es:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3kTV} (\langle \mu_{sist}^2 \rangle - \langle \mu_{sist} \rangle^2) \quad \text{ Ec.2.54.}$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzman ,  $T$  la temperatura absoluta y  $V$  es el volumen de la caja de simulación y  $\mu_{sist}$  es la suma de los momentos dipolares de todos los átomos.



## Cambio de entalpía de vaporización, $\Delta H_{vap}$ .

El cambio de entalpía o calor de vaporización es la cantidad de energía necesaria para que la unidad de masa (kilogramo, mol, etc.) de una sustancia que se encuentre en equilibrio con su propio vapor a una presión de una atmósfera pase completamente del estado líquido al estado gaseoso. Se representa por  $\Delta H_{vap}$ , por ser un cambio de entalpía. El valor disminuye a temperaturas crecientes, lentamente cuando se está lejos del punto crítico, más rápidamente al acercarse, y por encima de la temperatura crítica las fases de líquido y vapor ya no coexisten. Para el cálculo de esta propiedad se ha sugerido [6,7] hacer correcciones para comparar los cálculos de la dinámica con resultados experimentales.

$$H=K+U+pV \quad Ec.2.55.$$

Donde H es la entalpía, K es la energía cinética, U es la energía potencial y pV es el producto presión- volumen del sistema. El gas se considera como ideal.

$$\Delta H_v = H_{gas} - H_{liq} = RT - U_{liq} - PV_{liq} - E_{pol} + C \quad Ec.2.56.$$

Donde R es la constante del gas ideal, T la temperatura,  $U_{liq}$  es la energía potencial de la fase líquida y  $V_{liq}$  es el volumen de la fase líquida y  $E_{pol}$  es la corrección de la energía de polarización [5, 7].

$$E_{pol} = \frac{1}{2} \frac{(\mu - \mu_g)^2}{\alpha} \quad Ec. 2.57.$$

donde  $\mu_g$  es el momento dipolar del agua en fase gaseosa,  $\mu$  es el momento dipolar de la molécula rígida y  $\alpha$  es el valor experimental de la polarizabilidad. El término en la ecuación 2.57. es la corrección que toma en cuenta los modos

vibracionales intramoleculares y el comportamiento no ideal del gas. En esta tesis hemos hecho el cálculo con esta corrección y se calcula siguiendo la descripción de Horn et. al.[6], también lo hicimos sin esta corrección.

## Tensión superficial, $\gamma$ .

La tensión superficial de una interfase plana la calculamos usando la definición mecánica de la presión atmosférica[8, 9].

tenemos que, :

$$\gamma = \int_0^{\infty} (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad \text{Ec.2.58.}$$

Las  $P_N$  y  $P_T$  deben ser funciones de  $z$ , es decir,  $P_N(z)$  y  $P_T(z)$ . Sabemos que el valor promedio se puede calcular por:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{x_f - x_i} \int_{x_i}^{x_f} f(x) dx \quad \text{Ec.2.59.}$$

Definimos la presión normal  $P_N$  por la presión  $P_{ZZ}$ , que es:

$$P_{ZZ} = \sum_i m_i v_{ix} v_{ix} + \sum_i \sum_{j>i} x_{ij} F_{ij} \quad \text{Ec.2.60.}$$

donde  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ ,  $v_{ix}$  es la velocidad de la partícula en dirección  $x$ ,  $x_{ij}$  es la posición de la partícula  $x_{ij}$  y  $F_{ij}$  es la fuerza de la partícula  $ij$ .

y calculando el valor promedio de esta última tenemos:

$$\langle P_{ZZ} \rangle = \frac{1}{L_z} \int P_{ZZ}(z) dz \quad \text{Ec.2.61.}$$

Donde  $L_z$  es la longitud de la celda de simulación en la dirección Z. De manera similar podemos calcular la presión tangencial  $P_T$  que es el valor promedio de la presión en X,  $P_{XX}$  y la presión en Y,  $P_{YY}$ , lo que nos da para sistemas con una interfase:

$$\gamma = L_z \left[ \langle P_{ZZ} \rangle - 0.5 (\langle P_{XX} \rangle + \langle P_{YY} \rangle) \right] \quad \text{Ec.2.62.}$$

y con dos interfases:

$$\gamma = 0.5 L_z \left[ \langle P_{ZZ} \rangle - 0.5 (\langle P_{XX} \rangle + \langle P_{YY} \rangle) \right] \quad \text{Ec.2.63.}$$

En la simulación de la interfase líquido-vapor es común tener dos interfaces simétricas.

### **Auto-difusión, D, y viscosidad, $\eta$ .**

Una de las ventajas de DM con respecto a MC reside en la posibilidad que ofrece de calcular propiedades dinámicas, tabla 2.1. En MC no hay una dinámica genuina y por tanto no se pueden obtener directamente de él propiedades que dependan de la evolución temporal del sistema. DM permite calcular éstas en forma directa.

Para su cálculo se hace uso de la función de auto-correlación temporal, apéndice [VI], que se define como la correlación cruzada de la señal consigo misma. La función de auto-correlación resulta de gran utilidad para encontrar patrones repetitivos dentro de una señal, como por ejemplo, la periodicidad de una señal enmascarada bajo el ruido o para identificar la frecuencia fundamental de una señal que no contiene dicha componente, pero aparecen numerosas frecuencias armónicas de esta.

Fenómeno	Propiedad transportada	Fuerza impulsora	Ley de	Expresión	Coef. De transporte
Conducción eléctrica	Carga	Diferencia de potencial	Ohm	$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\sigma \frac{dV}{dz}$	Conductividad eléctrica ( $\sigma$ )
Conducción térmica	Energía	Diferencia de temperatura	Fourier	$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}$	Conductividad térmica ( $\kappa$ )
Difusión	Materia	Diferencia de concentración	Fick	$\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dz}$	Coef. de difusión (D)
Viscosidad	Cantidad de movimiento	Diferencia de velocidad	Newton	$\frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dz}$	Viscosidad ( $\eta$ )

Tabla 2.1. Propiedades de transporte, la ley que las rige y su expresión matemática

Las propiedades dinámicas las obtenemos a partir de las funciones de correlación temporal.

Estas son muy importantes en simulación computacional pues están directamente relacionadas con los coeficientes de transporte y por tanto, con los datos experimentales.

El coeficiente de difusión D [10], lo calculamos usando la relación de Einstein

$$\frac{\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad Ec.2.66.$$

donde  $|r_i(t) - r_i(0)|^2$  es la desviación cuadrática media de la posición de la partícula  $i$  respecto a su posición inicial  $r_i(0)$  y  $r_i(t)$  es la posición del centro de masa de la partícula  $i$  al tiempo  $t$ .

La viscosidad cortante, es obtenida a partir de la función de auto-correlación usando las componentes no diagonales del tensor de presiones de acuerdo con la formulación de Green-Kubo

$$\eta = \frac{V}{kT} \int \langle P_{\alpha\beta}(t_0) P_{\alpha\beta}(t_0 + t) \rangle \quad \text{Ec.2.67.}$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad,  $V$  es el volumen del sistema  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura  $P_{\alpha\beta}$  representa las diagonales de la presiona  $P_{xy}$ ,  $P_{yz}$  y  $P_{xz}$  del sistema

### 3. Sitio virtual M de molécula TIP4P.

El sitio M es un sitio virtual que definimos en el caso del modelo TIP4P por la carga negativa total, sin masa, entonces la posición de este sitio virtual ( $r_v$ ) esta en función de la posición de otras partículas  $r_v = f(r_1 \dots r_n)$ . Aunque el sitio virtual depende de la estructura de la molécula para su movimiento, el hecho de tener la carga asociada tiene un contribución a la fuerza generada por el potencial de Coulomb. La fuerza que actúa sobre el sitio virtual debe ser redistribuido en las partículas con masa de una manera consistente. Una buena manera de esto se puede encontrar en la ref. [10]. Podemos escribir la energía potencial como:

$$U_K = U_K(r_v, r_1, \dots, r_n) = U_K^*(r_1, \dots, r_n) \quad \text{Ec.3.1}$$

La distribución de la fuerza es:

$$F_i = -\frac{\partial U_k}{\partial r_i} = -\frac{\partial U_k}{\partial r_i} - \frac{\partial U_{k^*}}{\partial r_s} \frac{\partial r_s}{\partial r_i} = F_i^{directa} + F_i' \quad Ec.3.2.$$

Donde el primer término es la fuerza inicial y el segundo término es la fuerza en la partícula  $i$  debida al sitio virtual. La fuerza es distribuida de la siguiente forma:

$$F'_i = w_i F_M$$

En el caso de la molécula definida por el modelo TIP4P, la distribución de la fuerza del sitio  $M$  es definida por las proyecciones :

$$w_i = 1 - a - b, \quad w_j = a, \quad w_k = b$$

Donde  $w_{i,j,k}$  Son las proyecciones en un plano tridimensional,  $a$  y  $b$  son las proyecciones del sitio  $M$ , como se ve en la figura 3.1.

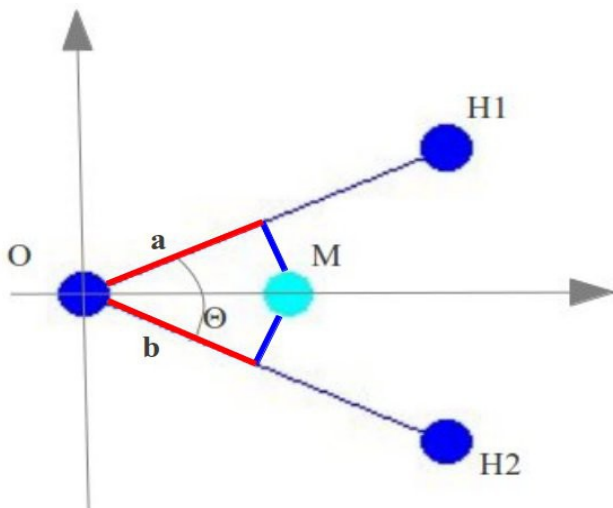


Figura 6.1. Muestra la forma en que se establece la posición del sitio virtual  $M$ . En la molécula TIP4P.

## Conclusión.

En los últimos años, el aumento de la capacidad de cómputo ha permitido el cálculo de propiedades que antes eran inaccesibles para las simulaciones. Estas propiedades pueden ser utilizadas como valores “objetivo”, que permitan ajustar los parámetros para obtener un nuevo potencial.

Más importante aún, algunas de estas propiedades objetivo son pruebas rigurosas para los modelos de agua existentes. En particular, algunos de los autores tienen el correcto cálculo de propiedades experimentales que han propuesto como objetivo en cada modelo. Y han encontrado que su reproducción no garantiza que alcance a determinar otras propiedades experimentales.

La simulación molecular es una poderosa herramienta que complementa al experimento a modo de proporcionar a través de la comprensión mecánica una resolución atómica y permitiendo la estimación de la cinética y de las cantidades termodinámicas.

## Bibliografía.

- [1] J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- [2] McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*, Harper & Row Publisher New York (1976).
- [3] D. Frenkel, *Lectures Notes on Free Energy Calculations*, en *Computer Simulation in Materials Science*, Edited by M. Meyer and V. Pontikis, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [4] J. Alejandro, G.A. Chapela, H. Saint-Martin, F. N. Mendoza, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 19728 (2011).
- [5] Neumann, M. *Molec. Phys.* **50**, 841 (1983).
- [6] Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitner, J. W.; Madura, J. D.; Dick, T. J.; Hura, G. L.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **120**, 9665 (2004).
- [7] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **91**, 6269, (1987).
- [8] López-Lemus, J.; Alejandro, *Molec. Phys.* **100**, 2983 (2002).
- [9] D. Brown and S. Neyret, *Molec. Phys.*, **84**, 577 (1995).
- [10] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, (1987).

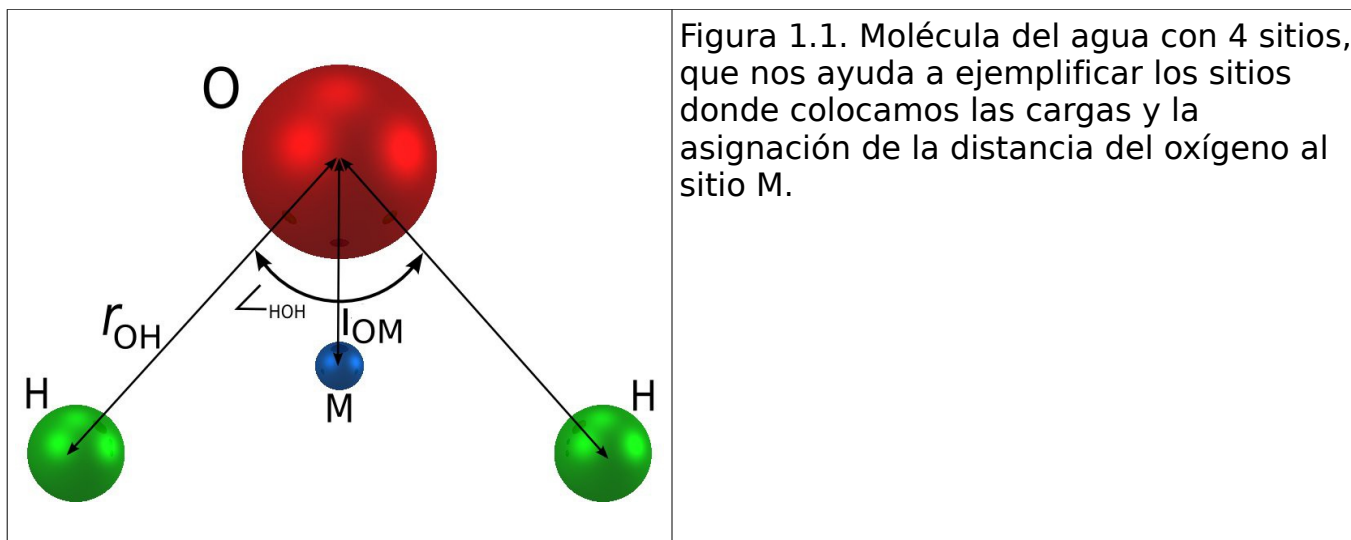
# Capítulo IV

## **Nuevos campos de fuerza y propiedades para el agua**

### **1. Introducción.**

Una vez que se han hecho muchos esfuerzos por mejorar los campos de fuerza del agua [22], resulta una tarea muy difícil mejorar en algo al mejor modelo que existe en simulación computacional. Tomando como base el trabajo realizado para obtener el modelo TIP4Q generado en nuestro grupo[1] y para el modelo TIP4P/2005 realizado por Vega et al [2] , nos propusimos mejorar el modelo TIP4P reparametrizandolo , para que nos diera la mayoría de las propiedades que da el TIP4P/05 y además nos diera la constante dieléctrica que da muy bien el modelo TIP4Q, tomamos como base el modelo TIP4P, como se ve en la figura 1.1. Cabe mencionar que el modelo TIP4Q ya mejora la reproducción de diversas propiedades del agua, pero el costo computacional es un 60% mayor que los modelos TIP4P.





El análisis lo comenzamos por ver que cambios fueron importantes para pasar del TIP4P al TIP4P/05. Un cambio muy grande es en el valor de  $\epsilon_{00}$  ya que cambia un 16.31% , en las cargas cambian un 6.54% , la distancia  $l_{OM}$  con un 2.98% ver tabla 1.1. ( en verde valores con cambio de más de 6% ) y eso mejora el modelo. Como veremos más adelante el principal cambio es el valor de las cargas ya que casualmente ajustaron el modelo TIP4P/05 al mínimo de densidad de la isoterma a 240 K que aparece al calcular la densidad en función de distintas cargas todos los demás parámetros del TIP4P .Vamos a ver que el ajuste con  $\epsilon$  y  $\sigma$  de LJ sobre el oxígeno sirven para reproducir el máximo en densidad , que a su vez ajusta de manera natural la mayoría de las propiedades reportadas experimentalmente.

Modelo	$\sigma_{00}$ / Å	$\epsilon_{00}/k$ / K	$\sigma_{HH}$ / Å	$\epsilon_{HH} / k$ / K	$q_H$ / e	$q_M$ / e	$l_{OM}$ / Å
TIP4P	3.1540	78.00	0.00	0.00	0.520	-1.04	0.1500
TIP4P/05	3.1589	93.20	0.00	0.00	0.556	-1.11	0.1546
%diferencia	0.1600	16.31	0.00	0.00	6.540	6.54	2.9800

Tabla 1.1. Muestra los valores del potencial de LJ , el valor de las cargas ( $q_H$  ,  $q_M$ ) y el de la distancia  $l_{OM}$  de los modelos TIP4P y TIP4P/05.

En la Tabla 1.1 se observa que los parámetros de LJ sobre el hidrógeno son cero. Esto hace que el número de distancias para obtener el potencial de interacción entre dos moléculas de agua sea 10 para ambos modelos. En este punto cabe preguntar si ese conjunto de parámetros es único y de acuerdo a nuestro trabajo la respuesta es no, ya que diversos conjuntos de parámetros se pueden proponer para ajustar un modelo al máximo en densidad. Entonces debemos analizar que cambios surgen al ajustar cada uno y de manera sistemática definir el ajuste para ver si podemos llegar al conjunto mas óptimo. Para ajustar fijamos metas:

- 1.-Que se aproxime al máximo en densidad experimental.
- 2.-Que proporcione el momento dipolar , que reproduzca la constante dieléctrica experimental.
- 3.-Que el costo computacional sea igual al TIP4P.

Como punto de partida tomamos la estructura del modelo TIP4P, esto es, tomamos el ángulo HOH y la distancia  $r_{OH}$  que definen este modelo. Así que los parámetros que tenemos libres son la distancia  $l_{OM}$ , las cargas  $q_H$  y  $q_M$  y los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  de LJ. Entonces el trabajo es encontrar un valor óptimo de estos parámetros, para que nos reproduzcan la constante dieléctrica y la curva de máximo en densidad. Para esto y después de analizar el efecto de los parámetros antes mencionados, hicimos estudios sistemáticos y encontramos gratamente que al hacer un cálculo de la densidad a la temperatura de 240K , manteniendo fija la distancia  $l_{OM}$  y los parámetros de LJ del modelo TIP4P, cambiando las cargas (esto a su vez intrínsecamente cambia el momento dipolar) define un mínimo. Encontramos que el efecto se puede ver a esta temperatura y en temperaturas altas se comporta linealmente con una pendiente pequeña. Esto es lo que nos permite avanzar, ya que ajustando el modelo a las 3 metas antes mencionadas; podemos llegar al conjunto de parámetros que definirán nuestro sistema, al que hemos denominado TIP4P/ $\epsilon$ .

## 2. Detalles de la simulación.

Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron con programas desarrollados en el grupo y con el programa GROMACS [10]. Tres tipos de simulaciones se realizan para determinar las propiedades en la fase de líquido, equilibrio líquido-vapor y equilibrios de fase sólido-líquido. Para el líquido las simulaciones se realizaron utilizando 500 moléculas en el ensamble NPT (número constante de partículas, presión y temperatura) y en el ensamble NVT (número constante de las partículas, volumen y temperatura).

El equilibrio de fase líquido-vapor y de las propiedades interfaciales se obtuvieron utilizando sistemas inhomogéneos [11] en el ensamble NVT con 5,832 moléculas ,debido a que GROMACS no tiene implementado el método de Ewald en el potencial de LJ debemos de ocupar sistemas grandes para poder captar la reproducción de estas propiedades como lo es el cálculo de la tensión superficial donde se ha mostrado esto [18].

Las simulaciones de hielo Ih [12] y la temperatura de fusión [13] del hielo Ih se llevaron a cabo utilizando 768 moléculas con el ensamble anisotrópico NPT implementado en GROMACS. EL uso de este ensamble es para dar libertad en todas las direcciones a la caja de simulación y eL análisis de este tipo de sistemas esta fuera del alcance de este trabajo.

Todas las simulaciones utilizan condiciones periódicas en todas las direcciones y las ecuaciones de movimiento se resuelven mediante el algoritmo de salto de rana (leap frog) y también con el de Verlet con velocidades [11, 14] con un intervalo de tiempo de 2 fs, salvo se indique lo contrario. La temperatura se mantiene constante utilizando el termostato de Nose-Hoover [15] con un parámetro de  $\tau_T=0.5$  ps. La presión es obtenida utilizando el barostato Parinello-Rahman [12]con un parámetro de  $\tau_p =1.0$  ps [10] . Las distancias de enlace se

mantienen constantes con el algoritmo de LINCS .

El método de las sumas Ewald se utiliza para evaluar la interacción electrostática [16] El potencial de Lj y la parte real de la potencial en simulaciones de líquidos se cortan después de 9.5 Å, añadiendo las correcciones de largo alcance [14] a la energía y la presión.

El método SPME [16] se utiliza para calcular las interacciones en el espacio de Fourier con una malla de vectores recíprocos de 1.2 Å en todas las direcciones y un polinomio de orden 4. El número máximo de vectores recíprocos en la dirección más larga Lz [11] de la celda de simulación es:

$$|k_{max_z}^{max}| = (L_z / L_x) |k_{max_x}^{max}| \quad Ec.2.1..$$

Es importante utilizar esta relación para obtener la tensión superficial correcta en la interfase líquido-vapor [11, 18, 21] cuando se aplican las sumas de Ewald.

Las simulaciones en la interfase líquido-vapor se realizaron usando un paralelepípedo con dimensiones  $L_x = L_y = 54 \text{ \AA}$ ,  $L_z = 184 \text{ \AA}$  y el truncamiento del potencial a una distancia de 26 Å para evitar los efectos de tamaño finito sobre las densidades de coexistencia y de la tensión superficial [18-20], para esta simulación las moléculas se colocan en una fase de líquida rodeada por vacío [11, 17] con dos interfaces simétricas. Los sistemas se equilibran a 0.5 ns y las propiedades promedio se obtienen por al menos 1.5 ns divididos en 5 bloques que en la última corrida se acumula 7.5ns de simulación. Al final de la simulación, el sistema contiene dos interfaces simétricas. Las densidades de coexistencia se obtienen a través del perfil de densidad promedio [18].

### 3. Modelo TIP4P/ $\epsilon$ .

En esta parte presentamos los punto clave que nos permitió ajustar este nuevo campo de fuerzas. Una parte importante es el hecho de encontrar el momento dipolar óptimo, que nos diera la constante dieléctrica, a este parámetro lo hemos llamado momento dipolar de mínima densidad  $MD_{\min\rho}$ . Este valor lo hemos obtenido después de muchas simulaciones, las cuales nos ayudaron a entender como varían los valores como la densidad a 1 bar y a diversas temperaturas usando en ensamble NPT.

Gracias al estudio sistemático partiendo de la geometría del modelo TIP4P (el ángulo y distancia de enlace O-H no las modificamos), llegamos a entender el comportamiento del modelo a diversa temperaturas. La distancia entre el oxígeno y el punto M ( $l_{OM}$ ) se estudio ampliamente bajo diversos valores de cargas y de los parámetros de LJ. Esto nos hizo dar cuenta de que bajo diversas geometrías podemos reproducir el momento dipolar que nos de la contante dieléctrica experimental, pero que no reproduzca la curva de máximo en densidad y eso es un reto, ya que al reproducir el máximo en densidad sabemos que vamos a reproducir de diversas propiedades en diversas presiones y temperaturas. Encontramos que diversas geometrías describen bien el máximo en densidad arriba de 280K, pero en temperaturas menores la densidad es sistemáticamente más alta que la experimental en la mayoría de los casos, entonces nos concentramos en la temperatura de 240K para ver si podíamos obtener un criterio para bajar la densidad en esa zona y así alcanzar una buena descripción de la curva de máximo en densidad. Descubrimos que en esa temperatura se invertía la densidad al incrementar la  $\epsilon$  de LJ y también al hacer cálculos con diversas cargas notamos ese comportamiento. Fue así que vimos que esto nos ayudaría a tener una densidad mínima si usamos el valor de carga adecuado y además que ese valor nos diera la reproducción de la constante dieléctrica experimental. Esto se ve en la figura 3.1. donde sin duda es un resultado que nos ha permitido avanzar en el entendimiento del agua y su correcta elección de parámetros. La

importancia de este mínimo radica en la definición de las cargas del sistema y la geometría; esto es un tema importante en dinámica molecular, ya que en principio con un cálculo cuántico podríamos fijar las cargas en fase gas , pero esto no garantiza que en una simulación, por ejemplo en fase líquida nos reproduzca la física correcta.

La figura 3.1. representa un paso al entendimiento del agua respecto al comportamiento que define este nuevo valor denominado Momento Dipolar de mínima densidad  $MD_{\min\rho}$ , empezando por el modelo TIP4P que no ajusta el máximo en densidad y como se ve en la figura 3.1, con el momento dipolar y la distancia  $l_{OM}$  que definen al modelo nunca se podrá llegar a ajustar el máximo en densidad y con ese momento dipolar la constante dieléctrica va a ser muy pequeña.

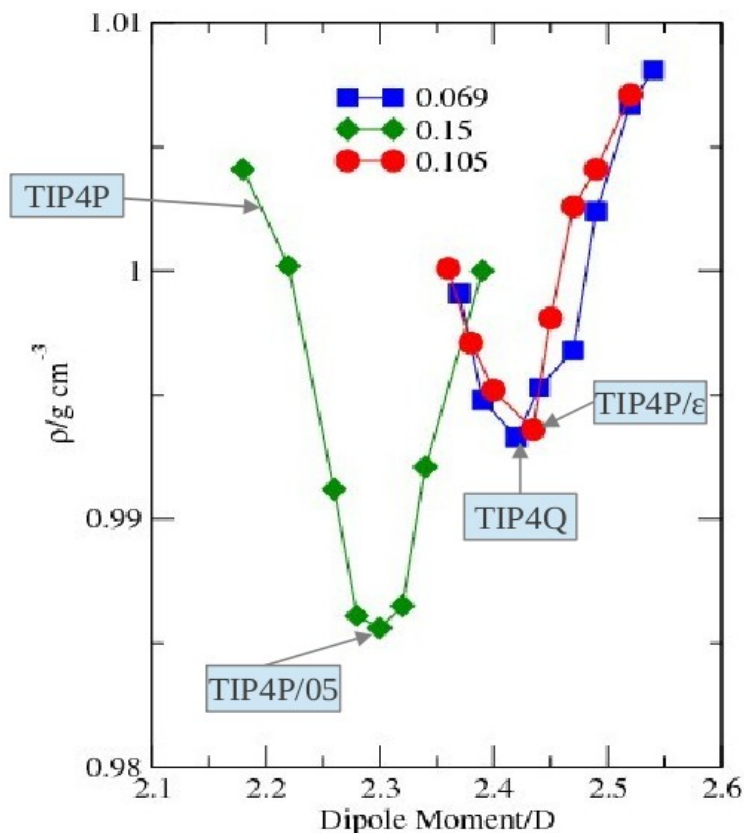


Figura 3.1. Densidad del agua líquida en función del momento dipolar a una temperatura de 240 K y una presión de 1 bar . Se evalúan 3 valores de distancia  $l_{OM}$  . El valor de 0.15 Å corresponde al modelo TIP4P , el valor de 0.069 Å al modelo TIP4Q y el 0.105 Å corresponde al nuevo modelo TIP4P/ε.

En el caso de el modelo TIP4P/2005, al tener un  $l_{OM}$  cercano al TIP4P, vemos que sorprendentemente cae en el mínimo de esa isoterma definida por la distancia  $l_{OM}$  y en este punto estamos en posición de contestar a la pregunta de Vega et al [12] que en su trabajo se cuestionan que por que esos cambios que hicieron en el momento dipolar y el parámetro  $\epsilon$  de LJ, dan tan buenos resultados. Y es por que su momento dipolar con la  $l_{OM}$  que eligieron caen en el  $MD_{minp}$  y como hemos dicho que usando ese valor se va a ajustar el máximo en densidad y una vez que esa propiedad es ajustada todas las demás mejoran, como se ha reportado en su trabajo.

Al hacer el mismo análisis a 240 K en el modelo TIP4Q con un  $l_{OM}=0.069 \text{ \AA}$ , vemos que también la densidad tiene un mínimo, que en este caso por tener carga en el oxígeno su  $l_{OM}$  es más pequeña. Hay que mencionar que en la parametrización del TIP4Q no se hicieron simulaciones a 240 K y 1 bar con variaciones en el momento dipolar.

Una vez que tenemos el  $MD_{minp}$  el siguiente paso es ajustar el modelo modificando los términos del potencial de LJ para que nos den el máximo en densidad. En la figura 3.2. se ve este proceso. Primero se aumenta de manera gradual el parámetro  $\epsilon/k$  de LJ desde 78 K a 93 K en donde la densidad a 240 K alcanza un valor mínimo, después de este valor de  $\epsilon$  la densidad a esa temperatura aumenta. Los resultados a distintas temperaturas se muestran en la Fig. 3.1 con círculos abiertos.

En la tabla 3.1. están los valores de los modelos de 4 sitios que vamos a estudiar en esta parte del trabajo. Podemos ver como en el caso de los que mejor reproducen la constante dieléctrica, su momento dipolar es muy cercano. Algo muy interesante es el valor de sigma , ya guarda en todos los modelos un valor muy cercano.

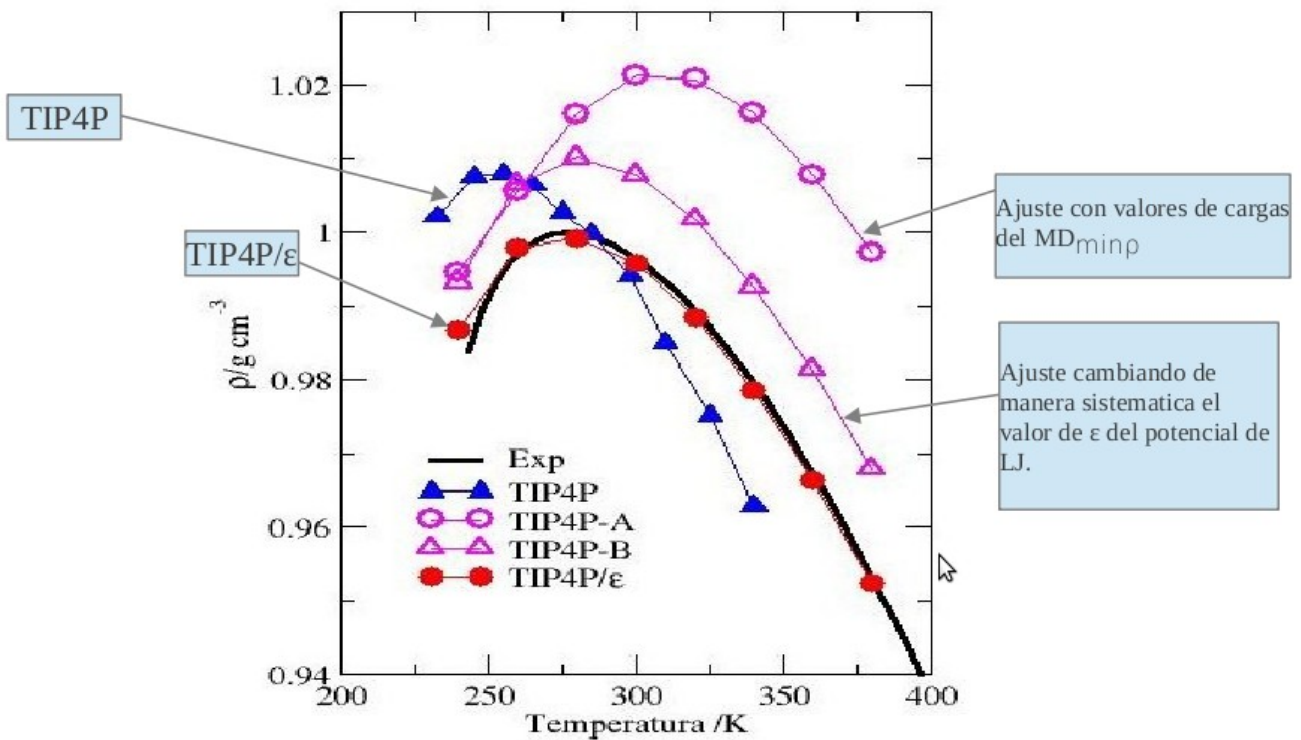


Figura 3.2. Partiendo del modelo TIP4P , el primer ajuste se basa tomando el  $MD_{\min p}$  lo que nos da el modelo TIP4P-A , al cual lo ajustamos cambiando en valor de epsilon de LJ , lo que nos lleva al modelo TIP4P-B y finalmente modificando el valor de sigma de LJ llegamos al modelo TIP4P/ε

Modelo	$\sigma / \text{Å}$	$\epsilon/k / \text{K}$	$q_H / e$	$q_O / e$	$l_{OM} / \text{Å}$	$\mu / \text{D}$	Constante dieléctrica a 298K. Valor exp. = 78.5
TIP4P	3.154	78	0.52	0.0	0.15	2.177	52
TIP4P/05	3.158 9	93.2	0.556 4	0.0	0.154 6	2.305	58
TIP4Q	3.166 6	93.2	0.252	0.5	0.069	2.44	80
TIP4P/ε	3.165	93	0.527	0.0	0.105	2.4345	78.7

Tábla 3.1. Campos de fuerza de los modelos TIP4P y el TIP4Q todos los modelos toman la estructura del modelo original TIP4P ( $r_{OH} = 0.9572$  y  $\theta = 104.52^\circ$ ) y cambian en la distribución de la carga y los parámetros de LJ se ajustan para reproducir los valores experimentales. La carga en el sitio M es  $q_M = -(2q_H + q_O)$ .



Una vez que ajustamos nuestros parámetros al máximo en densidad usando el  $MD_{\min p}$ , calculamos diversas propiedades para demostrar nuestra propuesta. A continuación se presentan los resultados, contrastándolos con los modelos TIP4P/05 y el TIP4Q, que son los mejores modelos rígidos de 4 cuatro sitios reportados.

En la reparametrización del modelo TIP4P, usando como base el  $MD_{\min p}$ , tenemos que ajustando al máximo en densidad, usando los parámetros de LJ para este objetivo, contamos con un solo conjunto que ajusta a esta curva. Esto es debido al comportamiento que hace cada parámetro en el comportamiento de la densidad con respecto a la temperatura. Como se muestra en la figura 3.2. El ajuste por medio del parámetro  $\epsilon$  de LJ, nos lleva a bajar en altas temperaturas la densidad hasta que en bajas temperaturas llega un momento en donde empieza a subir la densidad. En ese momento llega el máximo ajuste, que cierra la curvatura y cambiando el valor de  $\sigma$  de LJ podemos bajar la densidad en todo el rango de temperaturas para llegar al valor óptimo de la curva experimental de máximo en densidad.

Una vez realizado el ajuste al máximo en densidad, calculamos diversas propiedades ya estudiadas del agua.

La importancia del ajuste usando el  $MD_{\min p}$ , radica en el conocimiento de este valor para tener una serie de parámetros óptimos. Si bien todavía falta darle sentido físico al  $MD_{\min p}$ , si podemos confirmar que su hallazgo nos ayudó al entendimiento de otros valores como son la  $\sigma$  y  $\epsilon$  de LJ. Podría no ser esta la última versión de los modelos de 4 sitios, pero si es una que responde a interrogantes de modelos anteriores, en cuanto a los ajustes que hicieron, sin entender el por que esos cambios los llevaron a mejorar modelos ya propuestos.

A continuación se muestra las gráficas de los cálculos de diversas propiedades que se ajustaron naturalmente al reproducir el máximo en densidad experimental del agua.

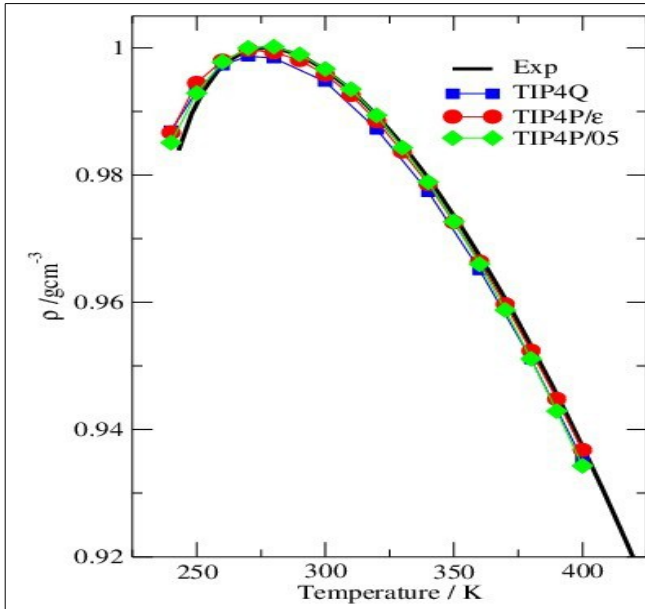


Figura 3.3. Máximo en Densidad , el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

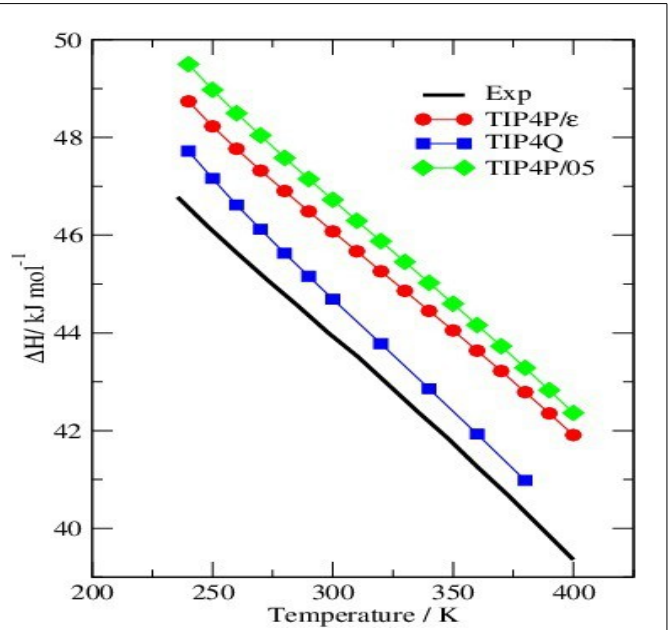


Figura 3.4. Delta H de vaporización , el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs, tomando en cuenta las correcciones propuestas por Horn et. al.[6]

En la figura 3.3. tenemos los resultados del máximo en densidad, calculados a 1 bar usando el colectivo Isotérmico - Isobárico. Podemos decir que los tres modelos son equivalentes, pero vemos que en un análisis más fino el modelo TIP4P/05 tiene una mejor descripción de la curvatura en las temperaturas bajas, lo que ahora sabemos ayuda a describir mejor la fase sólida y la coexistencia líquido - vapor, con ese simple hecho podemos asegurar que un modelos que describa bien la curvatura de máxima densidad va a describir bien la coexistencia liquido vapor, presión de vapor y la fase solida. En la figura 3.4. tenemos los resultados

del cambio de entalpía de vaporización, usando las correcciones descritas anteriormente y fundamentados en la ec.2.37.del capítulo 3. Vemos que el campo de fuerzas TIP4Q describe mejor esta propiedad, seguido del TIP4P/ε y por arriba de los anteriores el TIP4P/05. El hecho de tener una cuarta carga mejora la descripción de esta propiedad.

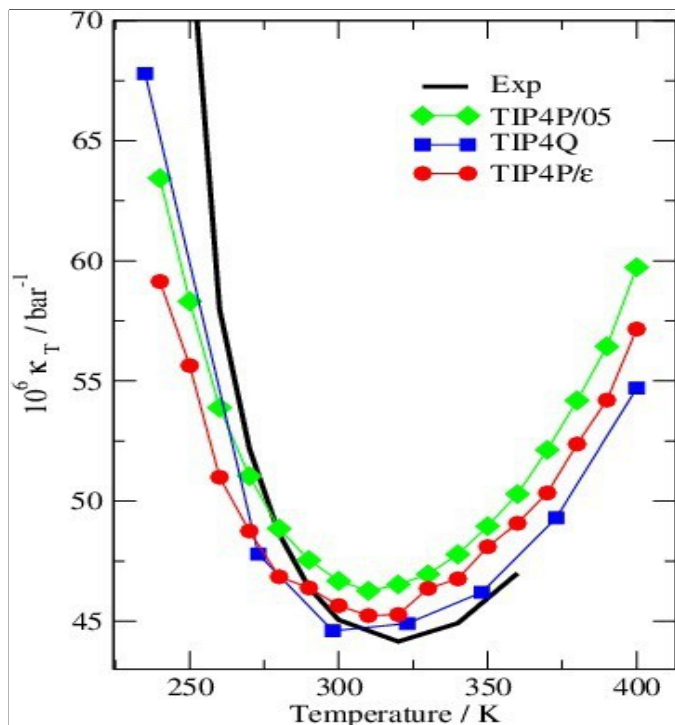


Figura 3.5.Compresión Isotérmica  $K_T$ , el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

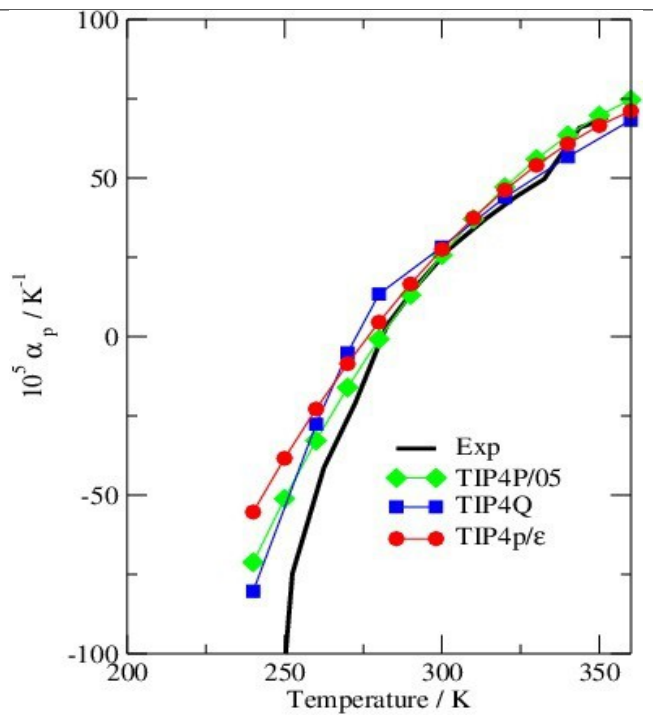


Figura 3.6.Coeficiente de expansión térmica, el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

En la figura 3.5. tenemos la gráfica de la compresibilidad isotérmica a diversas temperaturas y a presión de 1 bar, donde se puede ver que el campo de fuerzas TIP4Q describe mejor esta propiedad, seguido del TIP4P/ε y por arriba de los anteriores el TIP4P/05, notamos que el modelo TIP4Q tiene una muy buena descripción de esta propiedad, aunque el mínimo de la curva esta desplazado a la derecha, describe muy bien la curvatura en comparación con los otros dos modelos. En la figura 3.6. tenemos la gráfica del Coeficiente de expansión térmica, donde vemos que el campo de fuerzas TIP4P/05 describe mejor esta

propiedad, pero los otros dos modelos tienen una muy buena descripción en el líquido.

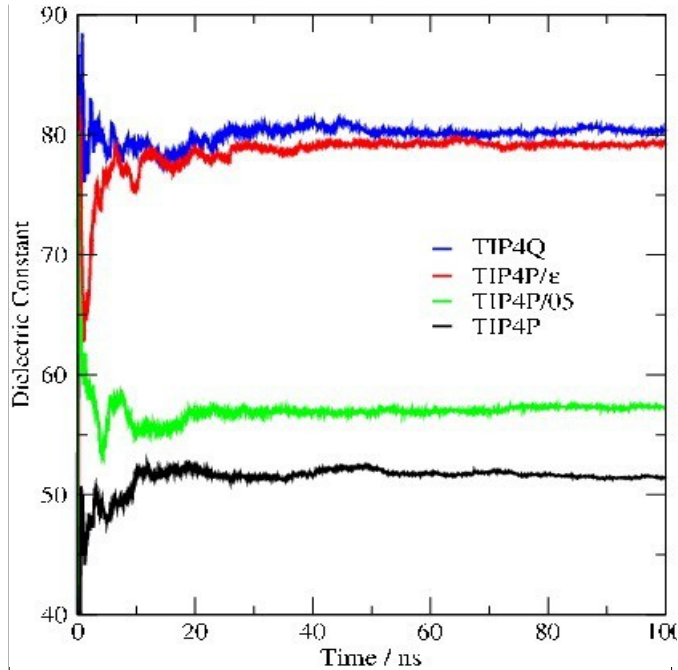


Figura 3.6. Constante Dieléctrica a lo largo del tiempo a 300K , el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

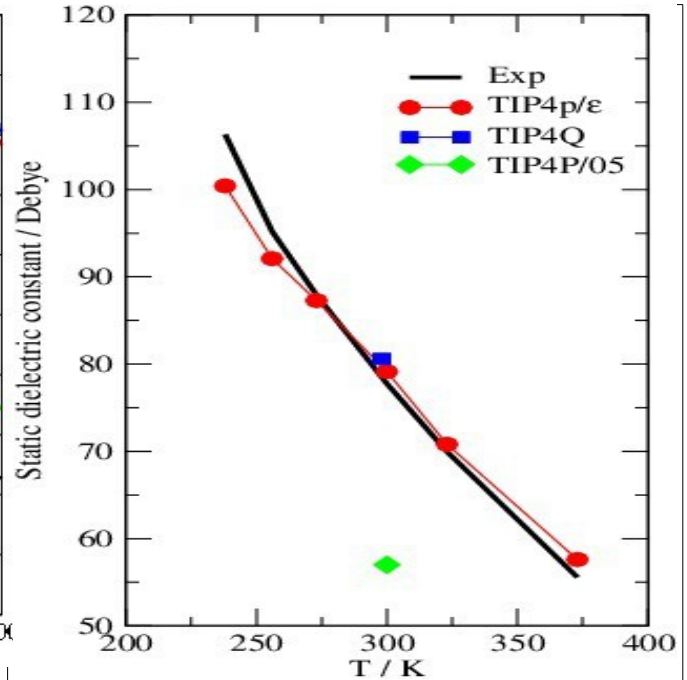


Figura 3.7. Constante Dieléctrica a presión constante 1 bar , el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

En la figura 3.6. tenemos el comportamiento de la constante dieléctrica a través del tiempo, como se puede ver a partir de 40 ns el comportamiento es estable y además está indicado la reproducción que generan los distintos modelos de esta propiedad, dejando la impresión de que el modelo TIP4P/ε es el mejor en reproducirla. El siguiente cálculo fue a través de diversas temperatura a la presión de 1 bar de la constante dielectrica y al compararlo con los valores experimentales, como vemos en la figura 3.7., la reproducción de esta propiedad se conserva a lo largo de la línea isobárica, fortaleciendo la expectativa del modelo.

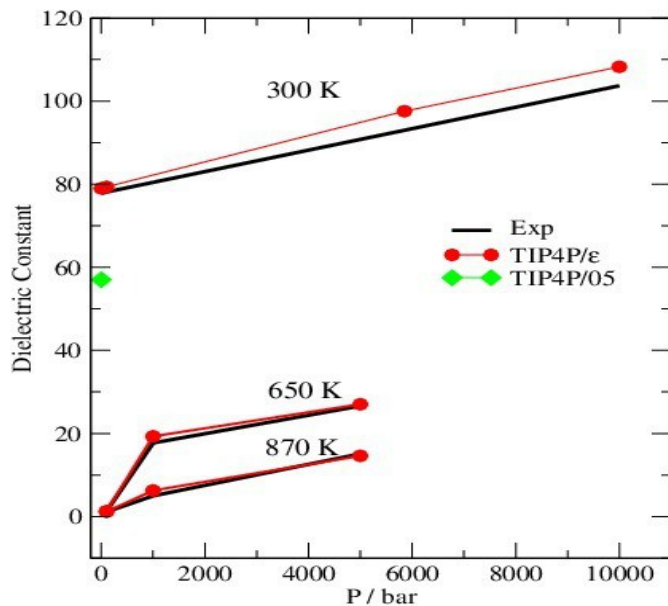


Figura 3.8. Constante Dieléctrica a temperatura constante, el cálculo fue realizado con 500 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

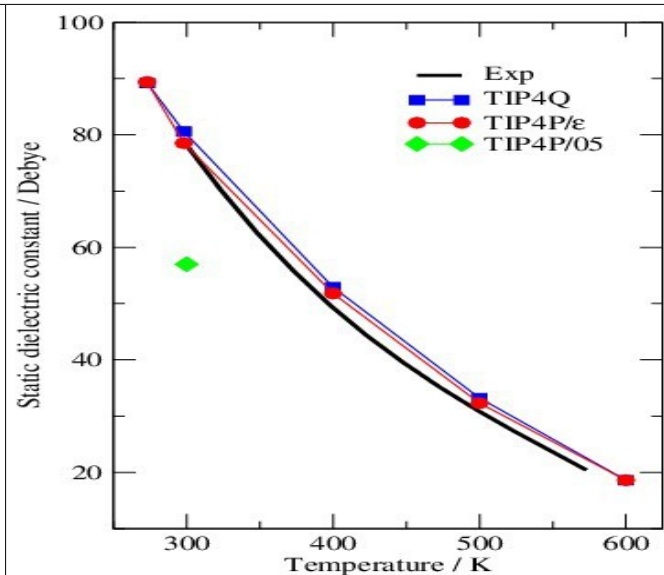


Figura 3.9. Constante Dieléctrica a lo largo de la línea de coexistencia LV, el cálculo fue realizado con 864 moléculas, 50 millones de configuraciones y un tiempo de integración de 2fs.

En las figuras 3.8. y 3.9. vemos una descripción muy certera de la constante dieléctrica en diversos sistemas que siguiendo un cálculo a distintas isothermas localizadas a distintas presiones figura.3.8. , nos da valores muy cercanos a los valores experimentales reportados y finalmente la figura.3.9. que es el cálculo a distintas temperaturas a lo largo de la línea de coexistencia del líquido- vapor, donde vemos se conserva la reproducción de estos valores. Podemos decir que la correcta elección del  $MD_{\min p}$  nos define el valor a diversas presiones y temperaturas de la constante dieléctrica.

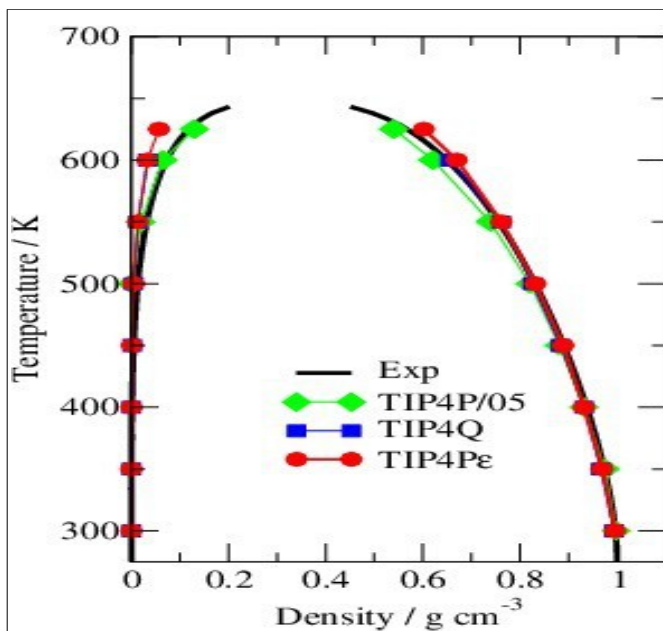


Figura 3.10. Equilibrio líquido Vapor . La simulaciones se realizaron con 5832 moléculas

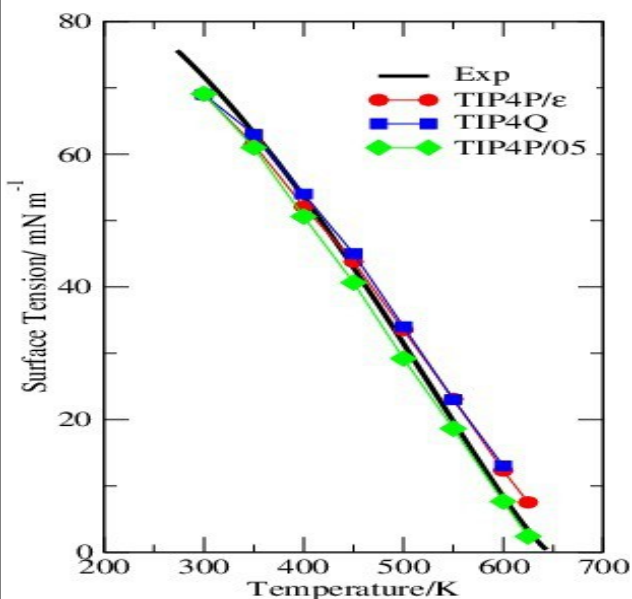


Figura 3.11. Tensión superficial a distintas temperaturas. La simulaciones se realizaron con 5832 moléculas

La figura 3.10. representa la coexistencia líquido vapor de estos tres campos de fuerza con respecto al valor experimental, vemos que el modelo TIP4P/05 describe mejor esta propiedad por que ajusta bien la curvatura del máximo en densidad debido a la elección casual del  $MD_{\min p}$  como valor de ajuste del modelo. Entonces debido a la curvatura del máximo en densidad que describen los modelos con la elección del  $MD_{\min p}$ , podemos apriori decir si van a describir bien esta propiedad. La figura 3.11. muestra la tensión superficial a distintas temperaturas para los tres modelos contrastándolos con el valor experimental, podemos decir que a temperaturas menores a 400K los modelos con mejor descripción de la constante dieléctrica describen bien esta propiedad, pero arriba de 400K el modelo TIP4P/05 describe mejor esta propiedad.

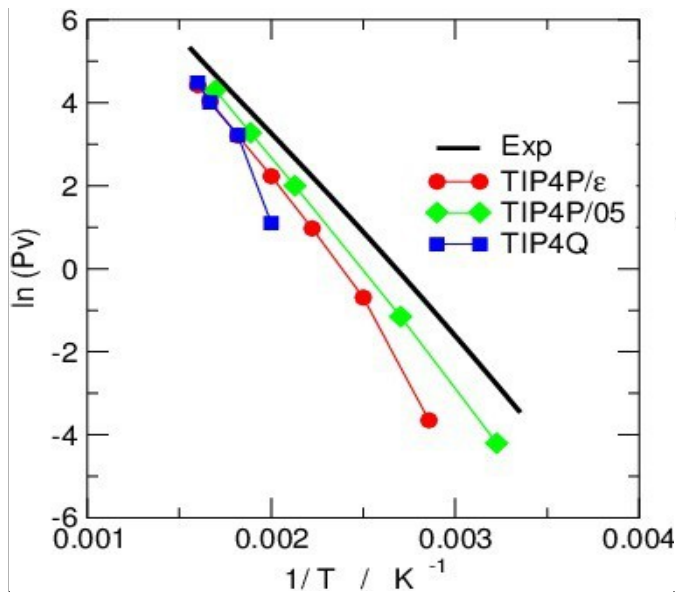


Figura 3.12. Logaritmo de la presión de Vapor en función del inverso de la temperatura . La simulaciones se realizaron con 5832 moléculas

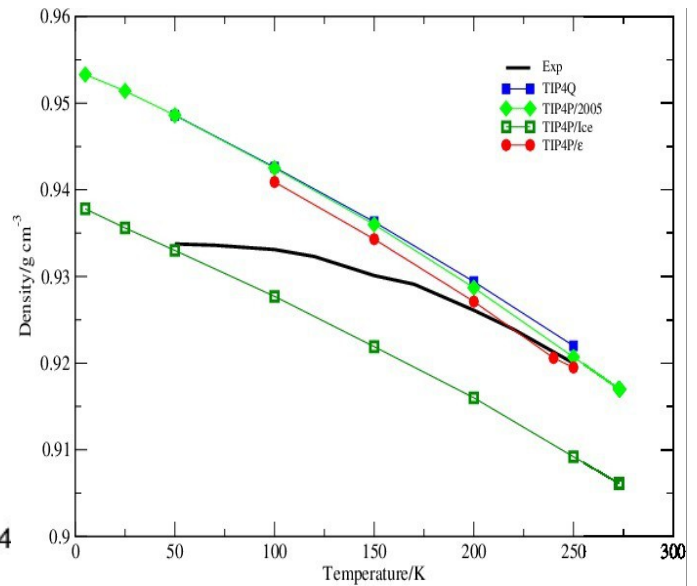


Figura 3.13. Muestra la densidad del hielo Ih en función de la temperatura . La simulaciones se realizaron con 768 moléculas

La presión de vapor es subestimada los tres campos de fuerza como se ve en la figura 3.12. Pero el modelo TIP4P/05 describe mejor los valores experimentales con respecto a la pendiente y que no suben tan rápidamente como el valor experimental a altas temperaturas. Esto es debido a que este modelo reproduce mejor los valores de coexistencia LV. En la figura 3.13. vemos la reproducción de los valores de la densidad del hielo Ih a diversas temperaturas , donde notamos que levemente el modelo TIP4P/ε, reproduce mejor esta propiedad y claramente el modelo TIP4P/Ice , subestima mucho esta propiedad.



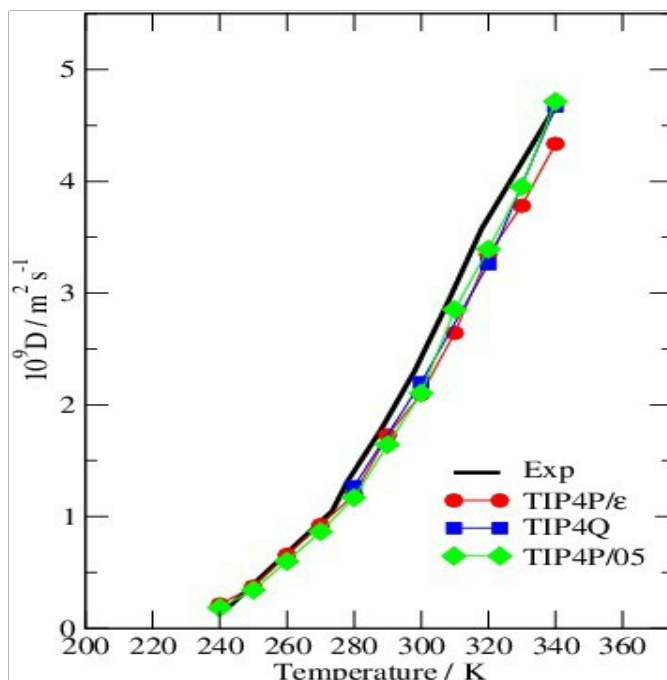


Figura 3.14. Muestra el comportamiento de la Difusión en función de la temperatura. La simulaciones se realizaron con 500 moléculas

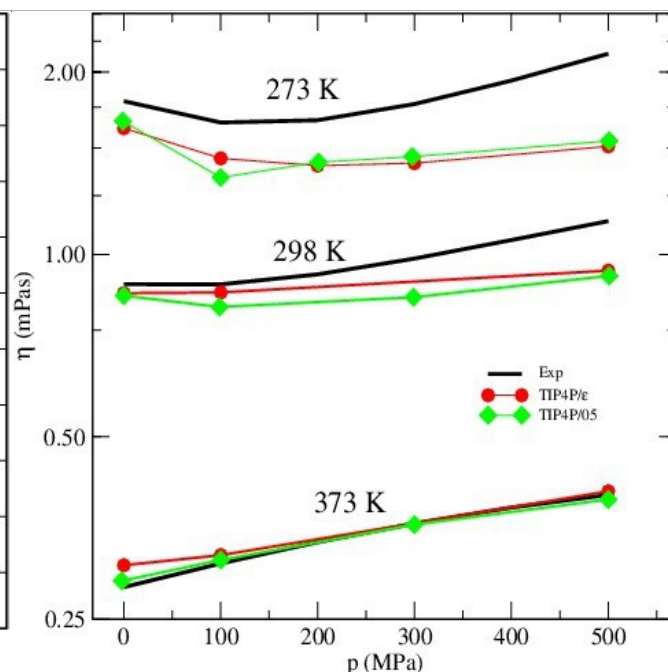


Figura 3.15. Muestra el comportamiento de la Viscosidad en función de la de la presión en distintas isothermas. La simulaciones se realizaron con 500 moléculas

Las propiedades de transporte como la difusión son bien descritas por los 3 campos de fuerza figura 3.14. Y la viscosidad esta bien descrita a temperaturas de 298 K y 373 K figura 3.15. subestimando esta propiedad a 273 K. Aquí podemos defender la hipótesis de que al ajustar el máximo en densidad y definiendo la curvatura de esta anomalía del agua , se puede reproducir con modelos de 4 sitios las propiedades dinámicas del agua.



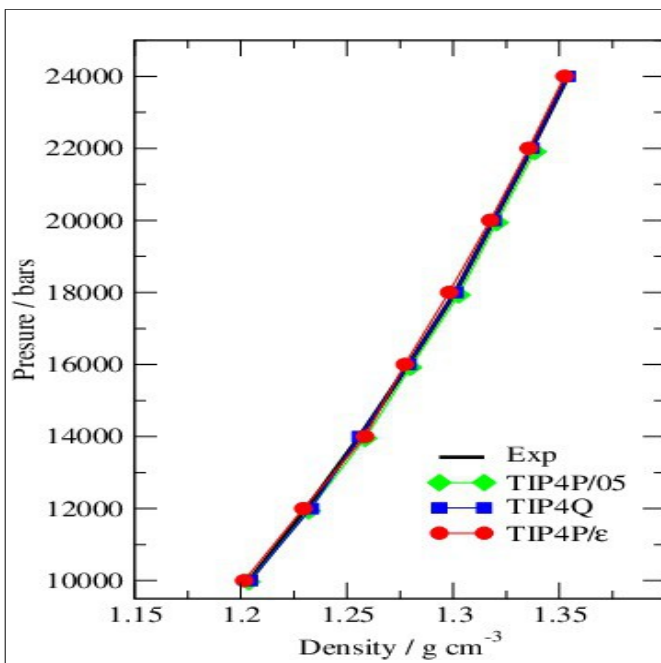


Figura 3.16. Muestra el comportamiento de la ecuación de estado a altas presiones a una temperatura de 373 K. La simulaciones se realizaron con 864 moléculas

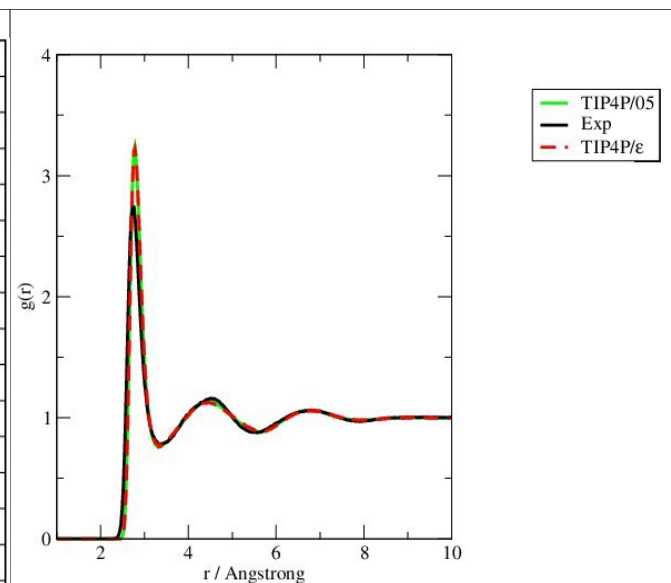


Figura 3.17. Función de distribución radial del par oxígeno oxígeno a una temperatura de 300K y 1 bar. La simulaciones se realizaron con 500 moléculas

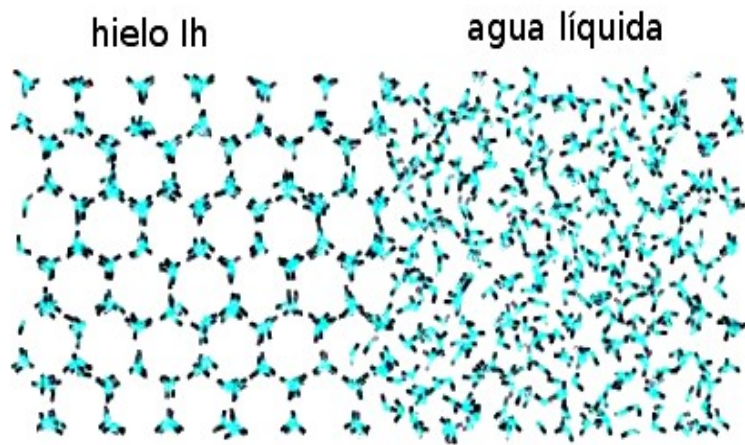
La figura 3.16. muestra la ecuación de estado a altas presiones , donde vemos que los tres modelos aquí graficados reproducen muy bien esta propiedad , sin dejar a duda su comportamiento a altas presiones. La figura 3.17. muestra la función de distribución radial entre los oxígenos a 300 K, donde vemos que los tres modelos reproducen el valor experimental. Es importante comentar que aunque los modelos reproducen los picos experimentales , el primer pico indica que hay una mayor proximidad definida por los picos con respecto al valor experimental, indicando que hay un compactamiento mayor.

La temperatura de fusión de los modelos esta en la tabla 3.1:

Modelo	TIP4P/ $\epsilon$	TIP4P/05	TIP4Q	TIP4P
$T_{\text{fusion}} / \text{K}$	240	250	240	230

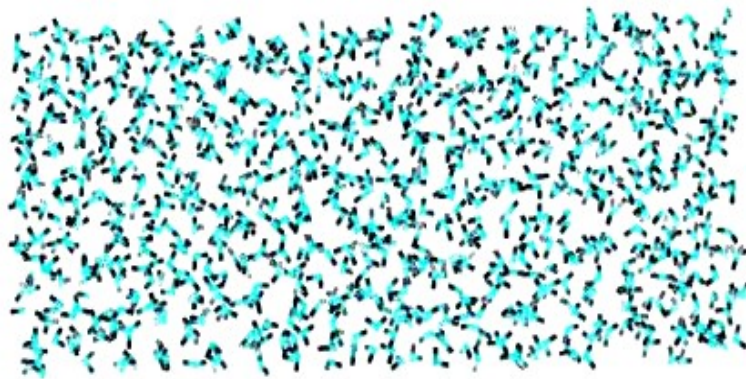
Tabla 3.1. Valor de la temperatura de fusión para modelos con geometría definida por el TIP4P

La temperatura de fusión se calcula por medio de implementar, a partir del cálculo del punto de fusión del hielo Ih. Al tomar una configuración inicial donde hay convivencia directa del agua líquida y el hielo Ih. Utilizamos simulaciones de dinámica molecular con celdas alargadas que contienen agua líquida y hielo Ih en contacto figura 3.17. La implementación se basa en el análisis de la evolución de la energía total a lo largo de las simulaciones NPT a diferentes temperaturas. La temperatura de fusión esta dada por la completa disociación del hielo Ih a dicha temperatura ( $T_{\text{fusión}}$ ). Para su determinación evaluamos la estructura alrededor de donde el hielo Ih se empieza a disolver, antes de esa temperatura el hielo Ih se conserva y va gerando la estructura del solido.



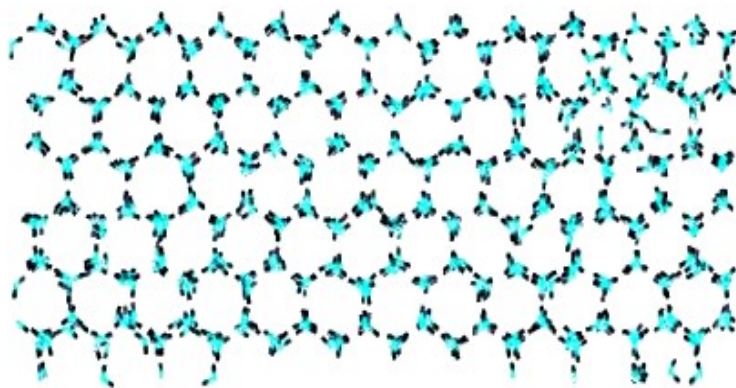
A)

agua líquida



B)

hielo Ih



C)

Figura 3.17. A) muestra la configuración inicial de la interfase sólido - líquido del agua. B) muestra el momento en que se fundió el hielo Ih y solo hay agua líquida. C) Muestra la completa solidificación del agua Ih.

#### 4. Modelos SPC/ $\epsilon$ y SPC/ $\epsilon_1$ .

Una vez que encontramos la metodología de ajuste, usando el  $MD_{\min}$ , hicimos el mismo análisis para ajustar el modelo SPC, así procedimos a hacer el análisis de la densidad en función del momento dipolar y obtuvimos agradablemente que hay un mínimo que ajusta al momento dipolar óptimo para reproducir la constante dieléctrica experimental. Lo cual nos muestra lo importante que el  $MD_{\min}$  es para poder reparametrizar estos modelos.

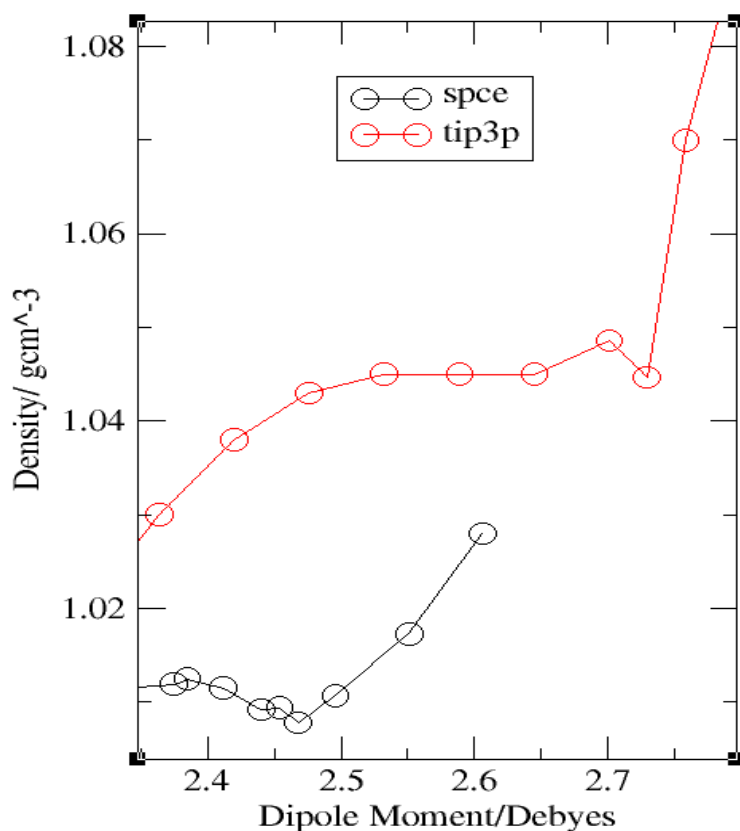


Figura 4.1. Muestra la densidad en función del momento dipolar del modelo SPC , TIP3P y del TIP3P con un ángulo de  $112^\circ$  . Se hace un barrido con respecto al momento dipolar a una temperatura de 240K para encontrar el cambio de densidad y esto nos lleva a localiza en cada caso un mínimo  $MD_{\min}$  , que nos sirve para ajustar al máximo en densidad.

En la figura 4.1. podemos ver la localización del  $MD_{\min\rho}$ , que nos va ayudar a ajustar nuestro potencial al máximo en densidad y de ahí nos llevara a obtener la mayoría de valores experimentales del agua, no siendo este último ajuste definitivo como vamos a ver a continuación. Cosa que si sucede al aplicar esta metodología al modelo de cuatro sitios TIP4P.

Una vez que encontramos el  $MD_{\min\rho}$ , en cada modelo, procedimos a aplicar la metodología ya explicada con respecto a los parámetros de LJ al modelo SPC, que hemos denominado SPC/ $\epsilon$  y SPC/ $\epsilon 1$ , como se muestra en la figura 4.2.

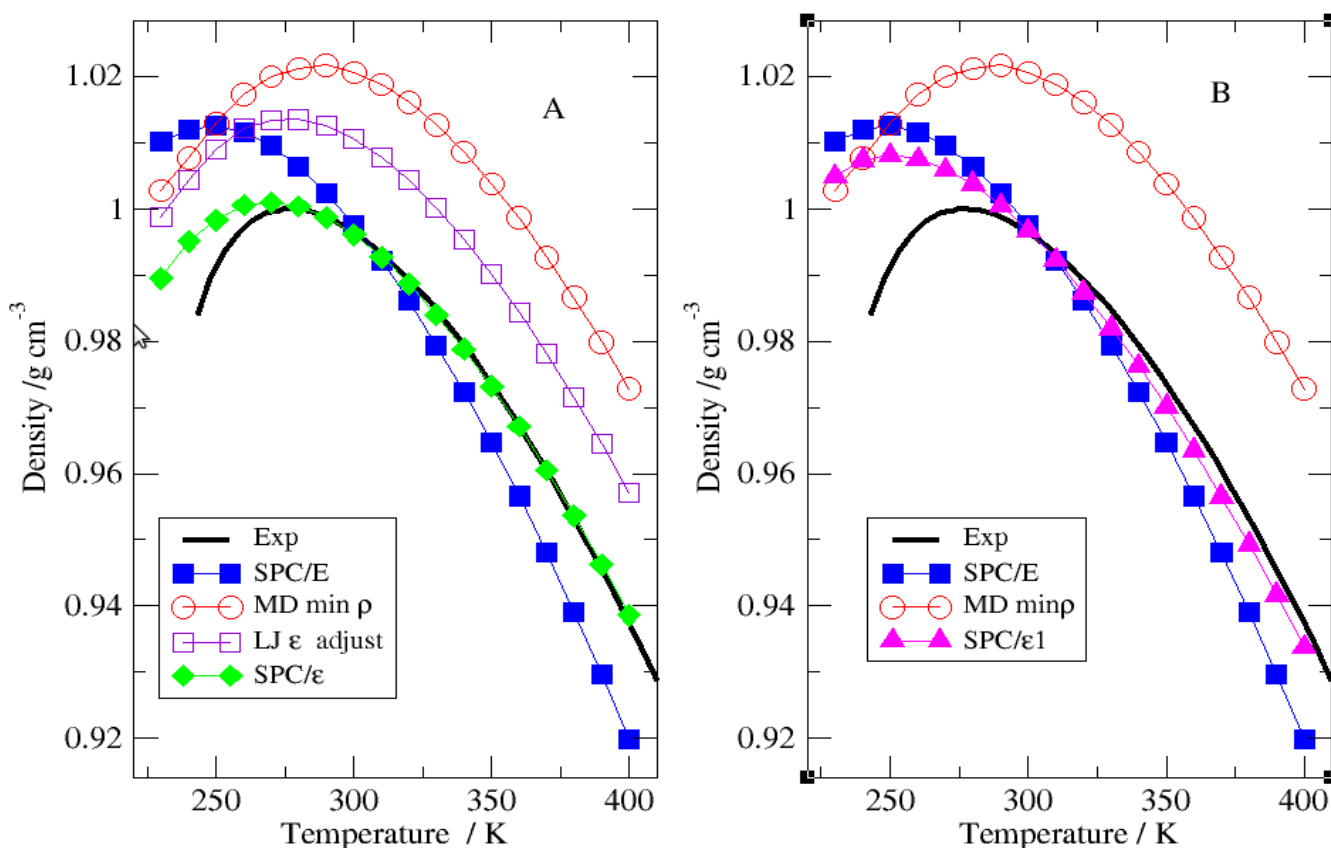


Figura 4.2. La figura A muestra los pasos que llevan a ajustar el modelo al máximo en densidad , la gráfica de círculos rojos es tomando el  $MD_{\min\rho}$  , la gráfica en morado el optimizando el valor de  $\epsilon$  de LJ para después ajustar  $\sigma$  al valor de máxima densidad gráfica del modelo final en diamantes verdes, como se ve en la figura. La figura B es un procedimiento similar , solo que el ajuste se realiza para obtener la difusión.

Debido a que el ajuste al máximo en densidad no da de manera natural las propiedades de transporte como veremos en los siguientes cálculos. Se ajusto un modelo que llamamos SPC/ $\epsilon_1$  el cual si da en principio mejor la difusión y viscosidad, pero no reproduce bien diversas propiedades en fase líquida como el máximo en densidad, el coeficiente de expansión térmica además de que no reproduce la ecuación de estado a altas presiones.

<b>Modelo</b>	<b><math>r_{OH}</math></b>	<b><math>\Theta</math></b>	<b><math>q_H / e</math></b>	<b><math>q_O / e</math></b>	<b><math>\mu / D</math></b>	<b><math>\sigma / A</math></b>	<b><math>\epsilon/k / K</math></b>
<b>TIP3P</b>	0.9572	104.52	0.417	0.834	0.0	3.1506	76.54
<b>SPC/E</b>	1.0	109.45	0.4238	0.8476	2.35	3.166	78.2
<b>SPCE/<math>\epsilon_1</math></b>	1.0	109.45	0.445	0.99	2.467	3.1785	84.9
<b>SPCE/<math>\epsilon</math></b>	1.0	109.45	0.445	0.99	2.467	3.166	98

Tabla 4.1. Campos de fuerza de los modelos SPC/E y TIP3P, así como los nuevos modelos SPCE/ $\epsilon$  y SPCE/ $\epsilon_1$ . Vemos que los nuevos modelos toman la estructura del modelo original SPC y cambian en la distribución de la carga, como ya hemos explicado los parámetros de LJ se ajustan para reproducir los valores experimentales.

Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron con el software GROMACS [10]. Tres tipos de simulaciones se realizan para determinar las propiedades en la fase de líquido, líquido-vapor y equilibrios de fase sólido-líquido. Para el líquido las simulaciones se realizaron utilizando 458 moléculas en el ensamble NPT (número constante de partículas, presión y temperatura) y en el ensamble NVT (número constante de las partículas, volumen y temperatura)

El equilibrio de fase líquido-vapor y las propiedades interfaciales se obtuvieron utilizando sistemas inhomogéneos [11] en el ensamble NVT con 5,832 moléculas. Las simulaciones de hielo lh [12] y la temperatura de fusión [13] del hielo lh se llevaron a cabo utilizando 768 moléculas con el ensamble anisotrópico NPT implementado en GROMACS.

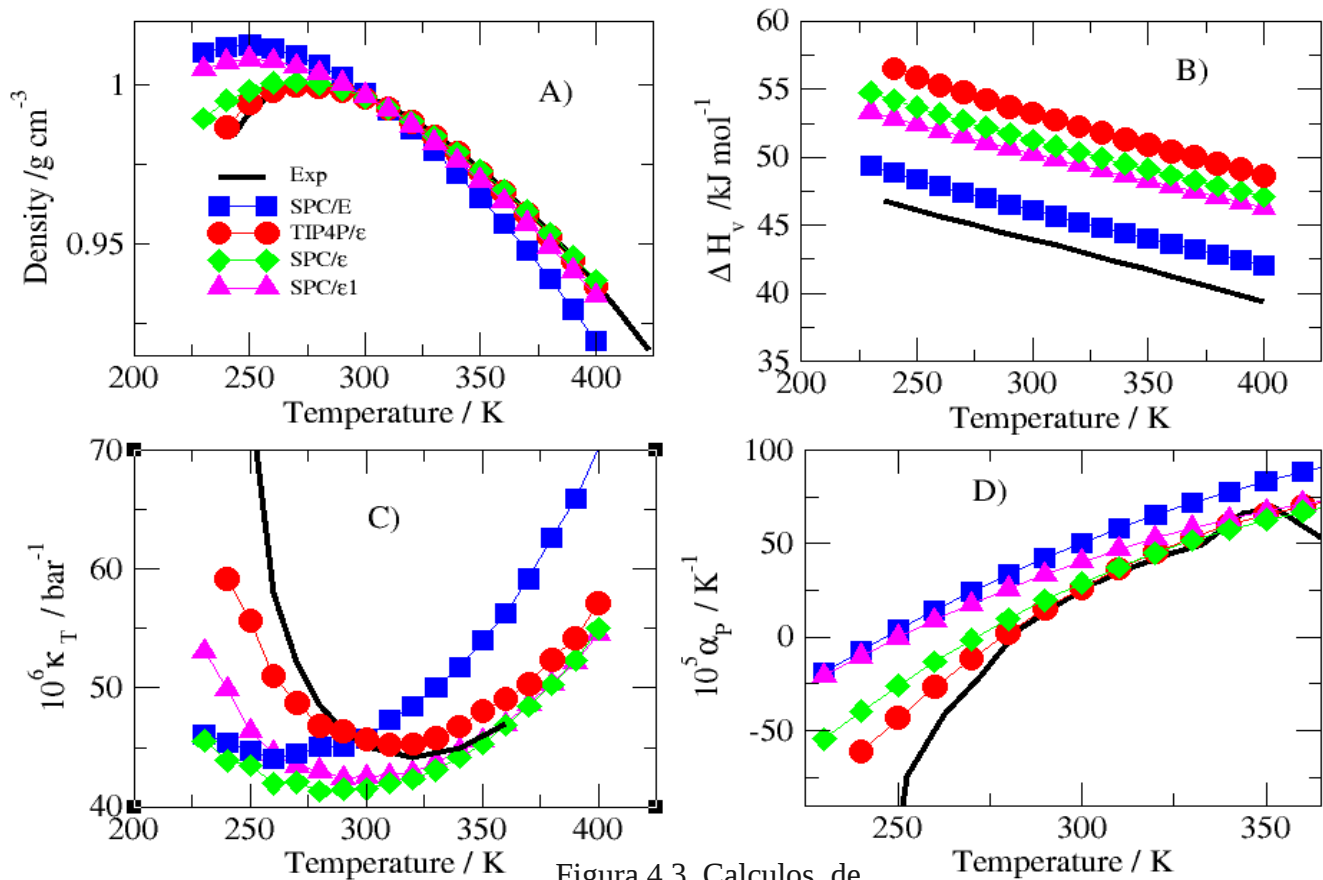


Figura 4.3. Cálculos de propiedades en fase líquida.

En la figura 4.3. tenemos en la sección A, tenemos el cálculo del máximo en densidad para los modelos SPC/ε y SPC/ε<sub>1</sub> comparados con el modelo SPC/E. Notamos que el modelo SPCE/ε ajusta muy bien, dentro de valores mayores a 280K, al máximo en densidad y que el modelo SPC/ε<sub>1</sub> no ajusta bien a esta curva. Es de interés esta análisis por que en modelos de 4 sitios este ajuste hace que las demás propiedades mejoren ampliamente, como es el caso de 3 sitios, pero las propiedades de transporte no mejoran. En la sección B notamos que el mas próximo es el SPC/ε<sub>1</sub> al  $\Delta H$  de vaporización, estos cálculos son sin tomar en cuenta las correcciones que proponen por Horn et. al.[6]. En la sección C, vemos que el cálculo de compresibilidad isotérmica mejora con respecto al modelo original, teniendo mejor valores sobre los 330 K los modelos SPC/ε y SPC/ε<sub>1</sub>. En la sección D vemos nuevamente que el modelo SPC/ε mejora el cálculo y se aproxima mejor a los valores experimentales del coeficiente de expansión térmica.

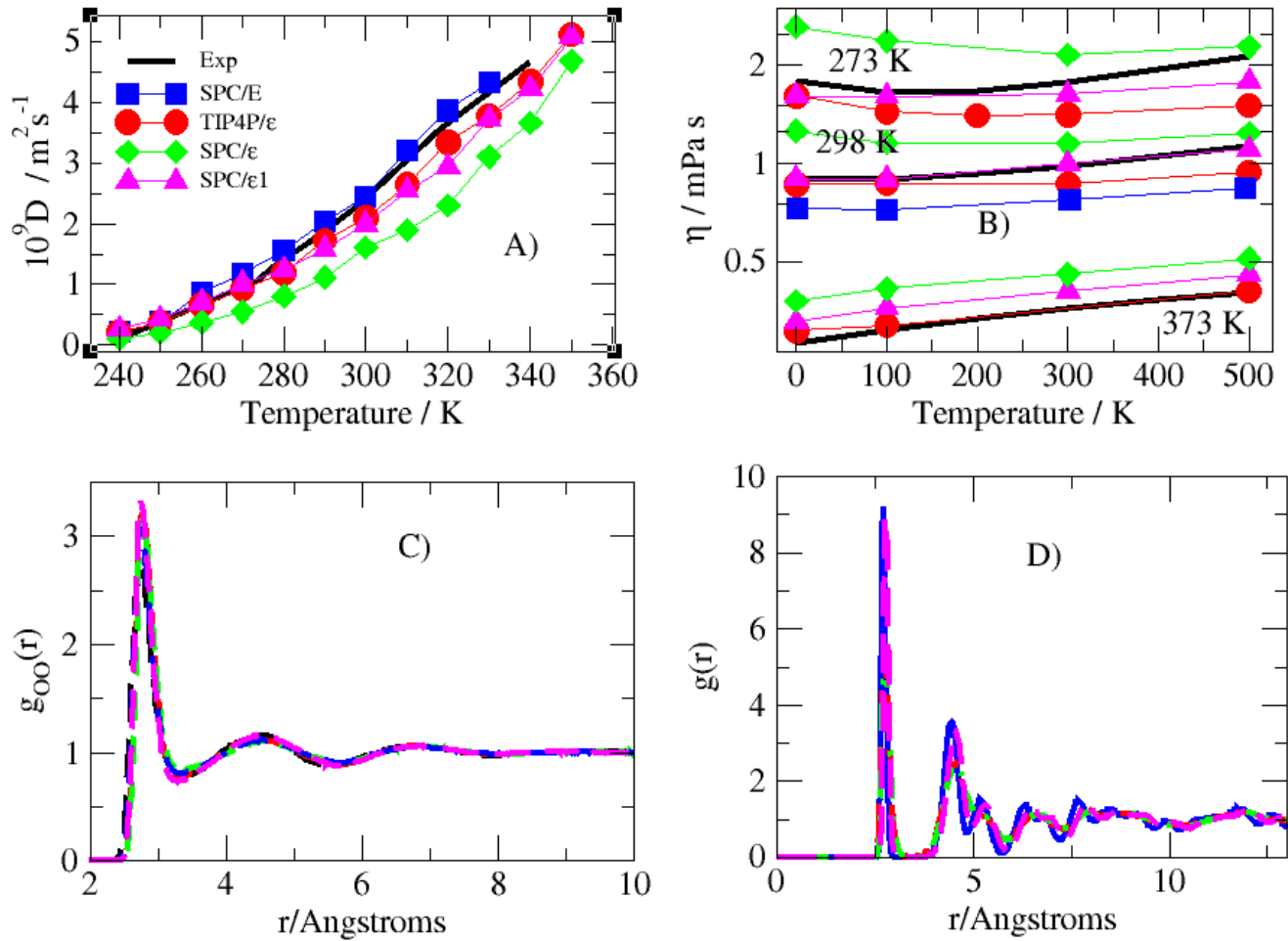


Figura 4.4. Calculos de propiedades de estructura y transporte en fase líquida.

Figura 4.4. En la sección A vemos el cálculo de la Difusión y aquí es donde el modelo SPC/ε<sub>1</sub> es mejor, ya que ajusta a valores muy aceptables y esto se piensa beneficia las simulaciones con mezclas. En la sección B, vemos como igualmente el modelo SPC/ε<sub>1</sub> a temperatura ambiente reproduce el comportamiento experimental de la viscosidad lo cual confirma que reproduce mejor la propiedades de transporte del agua. En las secciones C y D vemos la función de distribución radial de los pares oxígeno - oxígeno en el liquido a 300K y en el hielo Ih a 240K respectivamente, notando que son iguales a los valores experimentales y a los valores de los modelos TIP4P/ε y SPC/ ε.



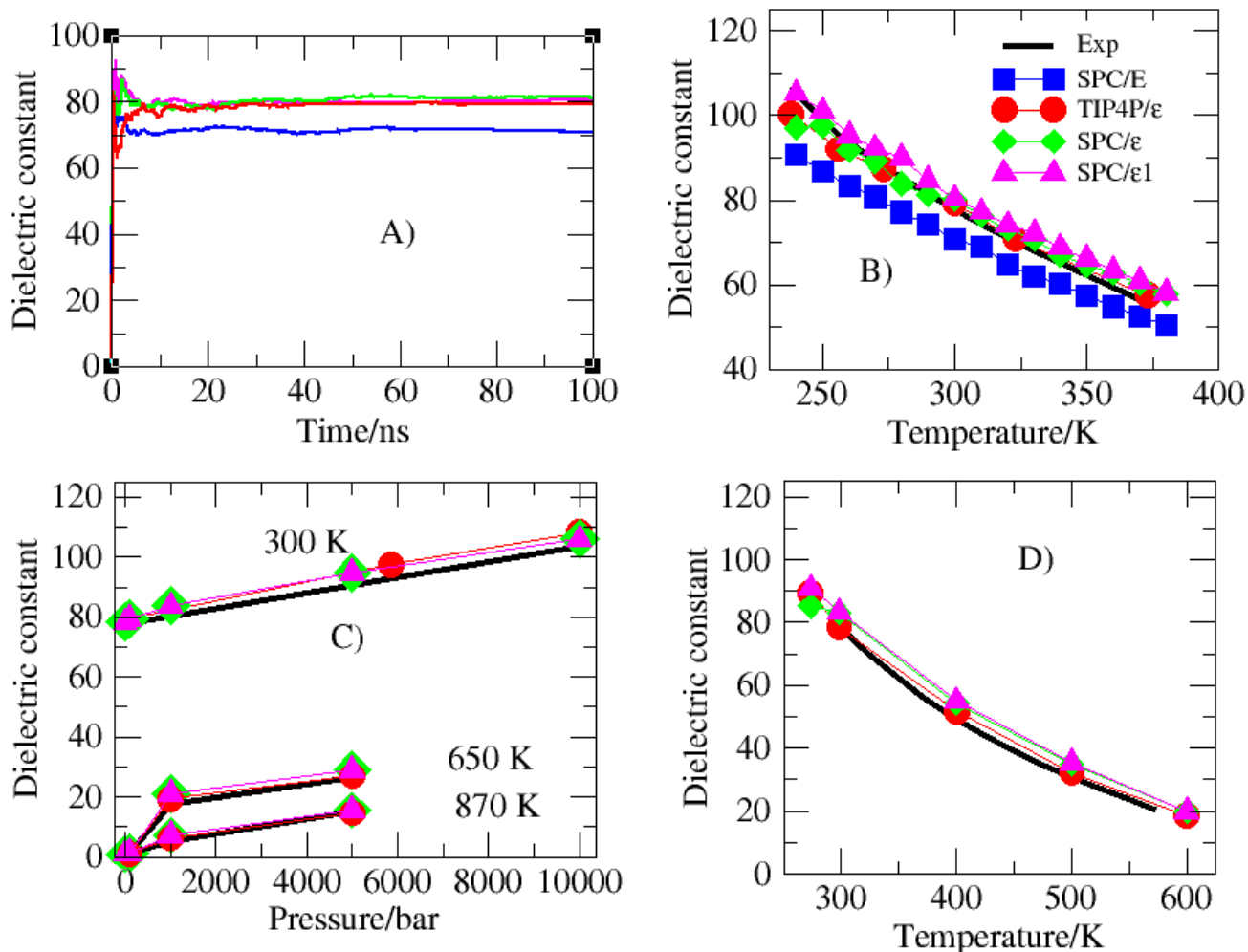


Figura 4.5. Cálculos de la constante dieléctrica a distintas presiones y temperaturas.

Figura 4.5. En la sección A, vemos el comportamiento de la constante dieléctrica CD con respecto al tiempo donde notamos que los nuevos modelos ajustan bien al valor experimental una vez equilibrado el sistema. En la sección B, tenemos el cálculos de la CD a través de la curva de máximo en densidad donde igualmente reproducen los valores experimentales estos nuevos modelos. En la sección C, tenemos el cálculo de la CD con respecto a la presión a temperatura constante. En la sección D están los resultados de la CD a lo largo de la línea de coexistencia LV, donde notamos que se reproduce bien los valores experimentales.

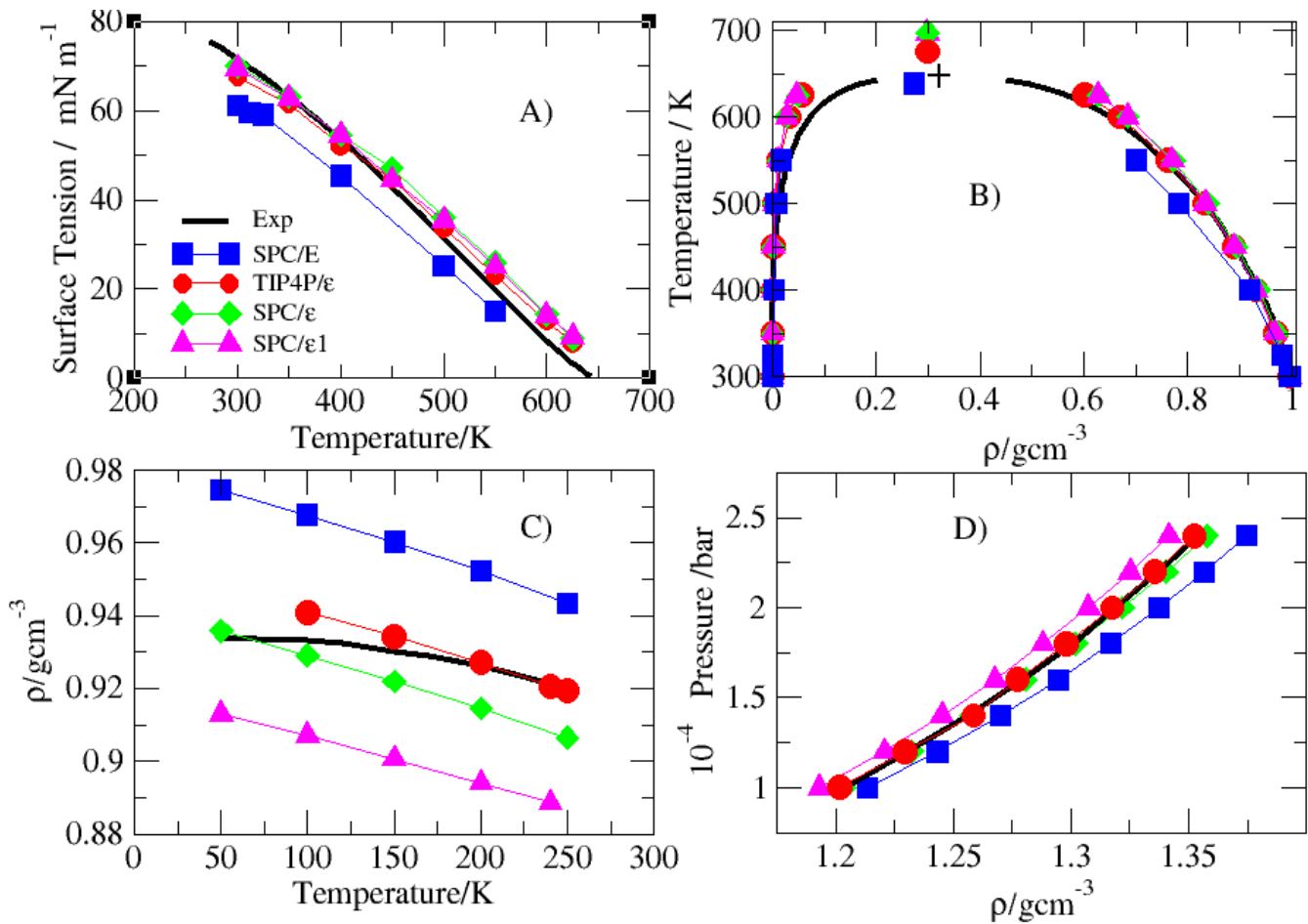


Figura 4.6. Cálculos de la tensión superficial, coexistencia líquido-vapor, y ecuación de estado del hielo Ih y a altas presiones.

En la figura 4.6 La sección A, muestra el cálculo de la tensión superficial y vemos que los nuevos modelos reproducen bien los valores experimentales. En la sección B, tenemos el cálculo de equilibrio líquido-vapor, donde mejoran el valor reportado por el modelo SPC/E, pero quedando por arriba del valor experimental. En la sección C, tenemos el cálculo de la densidad a distintas temperaturas en la región del hielo Ih, donde vemos que los valores de los modelo de 3 sitios están dispersos y no reproducen bien esta propiedad. En la sección D, tenemos el cálculo de la ecuación de estado a altas presiones y vemos que el modelo SPC/ε tiene mejor desempeño al compararlo con los valores experimentales.

## 5. Modelo SPCE/ $\epsilon_1$ H y TIP4P/ $\epsilon$ H

( Campo de fuerzas con interacción del tipo Lenard-Jones en el sitio H )

Si ya tenemos un buen modelo el TIP4P/ $\epsilon$ , que reproduce muy bien diversos valores experimentales del agua y que bajo nuestra gama de modelos es muy competitivo con respecto a los modelos rígidos de 3 y cuatro sitios, por que ajustar otros modelos. Bueno , esto es , porque se ha visto que la interacción del hidrógeno con otras moléculas, usando el potencial de Lenard-Jones [21], puede ser necesaria para estudiar sistemas con iones y/o mezclas. La intención es que una vez que tenemos la metodología para reparametrizar los modelos rígidos del agua de 4 y 3 sitios, hemos hecho esta propuesta de modelos que esperamos ayude a describir fenómenos como el comportamiento de iones en solución acuosa y de esta manera tener un parámetro de comparación extra para estudiar efectos como el de la nucleación de iones en soluciones saturadas. Que como hemos visto estas propuestas no siempre son definitivas y hay que estudiar su importancia.

Modelo	$r_{OH}$	$\Theta$	$q_H / e$	$q_o / e$	$l_{OM} / \text{Å}$	$\mu / D$	$\sigma_o / \text{Å}$	$\epsilon_o / k / K$	$\sigma_H / \text{Å}$	$\epsilon_H / k / K$
TIP4P/ $\epsilon$	0.9572	104.52	0.527	0.0	0.105	2.4345	3.165	93.0	0.0	0.0
TIP4P/ $\epsilon$ H	0.9572	104.52	0.527	0.0	0.105	2.4345	3.1973	80	0.4	20.0
SPC/ $\epsilon_1$	1.0	109.45	0.445	0.99	0.0	2.467	3.166	98	0.0	0.0
SPC/ $\epsilon_1$ H	1.0	109.45	0.445	0.99	0.0	2.467	3.1925	87	0.4	20.0

Tabla 5.1. Campos de fuerza de los modelos SPC/ $\epsilon_1$  y TIP4P/ $\epsilon$  , así como los nuevos modelos SPC/ $\epsilon_1$ H y TIP4P/ $\epsilon$ H. Que contienen interacción tipo Lenard-Jones en el hidrógeno.

Una vez que entendimos como reparametrizar el TIP4P , para obtener un nuevo modelo llamado TIP4P/ $\epsilon$ . El ajuste para reparametrizar el TIP4P /  $\epsilon$ H , es por medio de ajustar la interacción de los parámetros de Lenard-Jones sin cambiar la estructura geométrica del modelo.

Tomando el modelo TIP4P/ $\epsilon$  , le introducimos el parámetro de Lenard-Jones en el hidrógeno con valores previamente propuestos por Alexandre et al [21] y ajustamos con  $\epsilon$  y  $\sigma$  del O para ajustar el máximo en densidad. Lo que nos da muy buenos valores en general y que a continuación se presentan, tabla 5.1. Además también ajustamos el modelo SPC/ $\epsilon_1$ , con la misma idea de estudiar esta interacción en mezclas ya que este modelo si reproduce las propiedades de transporte.

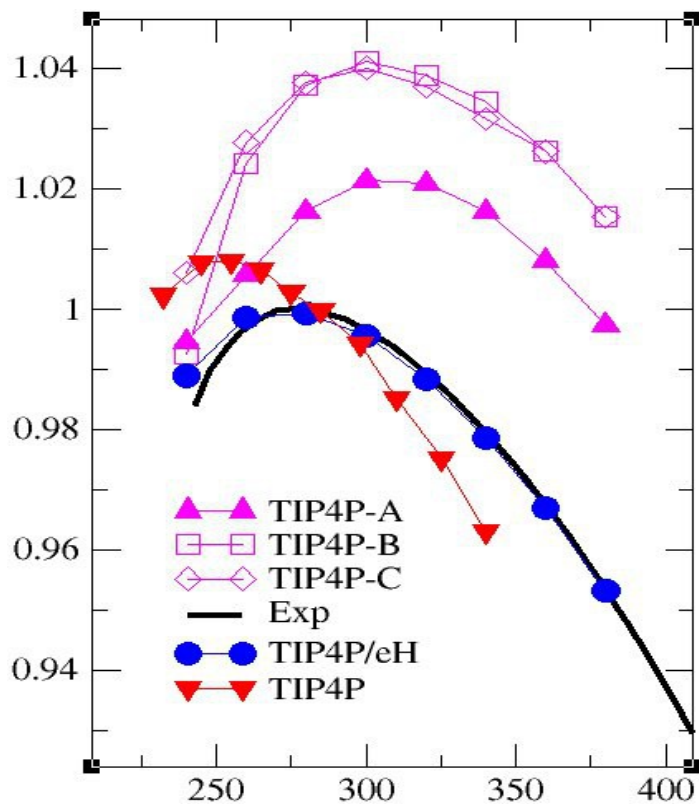


Figura 5.1. Partiendo del modelo TIP4P, el primer ajuste se basa tomando el  $Md_{minp}$  (descrito para un valor de  $l_{OM}=0.105\text{\AA}$ ) lo que nos da el modelo TIP4P-A, introduciendo valores de LJ en el sitio H [21] nos lleva a la curva del TIP4P-B, continuamos el ajuste cambiando el valor de epsilon de LJ en el sitio O, lo que nos lleva a la curva del TIP4P-B y finalmente modificando el valor de sigma de LJ en el sitio O y así llegamos al modelo TIP4P/ $\epsilon$ H.

Así mismo reparametrizamos igualmente el modelo SPC/ $\epsilon_1$ , para tener esta interacción de LJ en el Hidrógeno y lo hemos denominado SPCE/ $\epsilon_1$ H

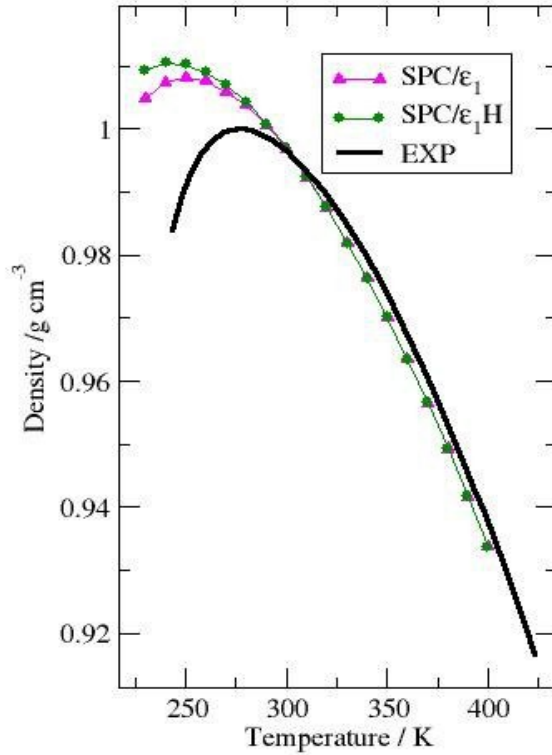


Figura 5.2. Partiendo del modelo SPC , ajustamos las cargas al momento dipolar de mínima densidad . Seguido ponemos valores al Hidrógeno de LJ y ajustamos con sigma y epsilon para que se aproxime a los valores del máximo en densidad, obteniendo el campo de fuerzas SPCE/ $\epsilon_1$ H .

El haber escogido este modelo es para en principio estudiar con iones la interacción de LJ del hidrógeno y estudiar la factibilidad de esta interacción.

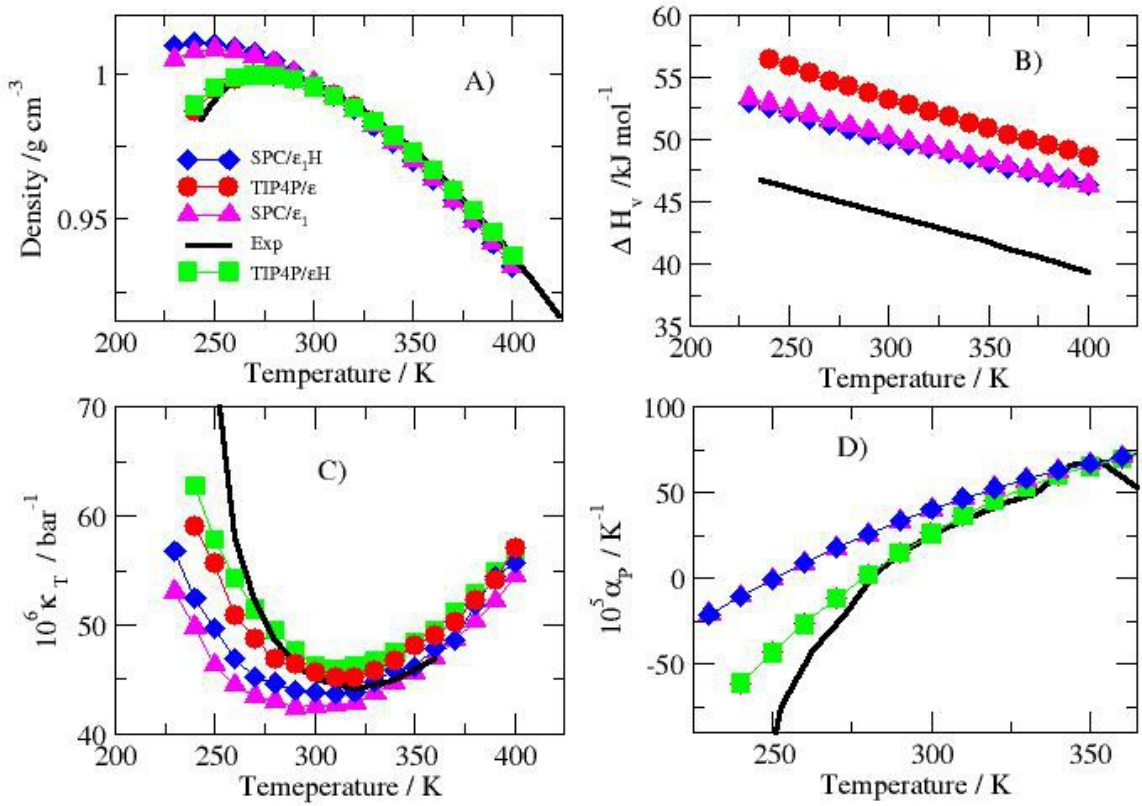


Figura 5.3.

Figura 5.3. La gráfica A, muestra el cálculo del máximo en densidad para los modelos  $\epsilon H$  comparados con sus respectivos modelos sin interacción LJ en el Hidrógeno. Notamos como el efecto de esta nueva interacción no modifica la descripción que ya tenían. En la gráfica B notamos que el cálculo del  $\Delta H$  de vaporización ,sin corrección son iguales en su descripción.. En la gráfica C, vemos que el cálculo de compresibilidad isotérmica mejora con respecto al modelo sin la interacción de LJ en el caso del SPC/ $\epsilon_1 H$  , pero para el caso del modelo TIP4P/ $\epsilon H$  sube los valores respecto al original , alejándolos de los valores experimentales. En la gráfica D vemos nuevamente como la interacción LJ no produjo cambios en la descripción del coeficiente de expansión térmica.

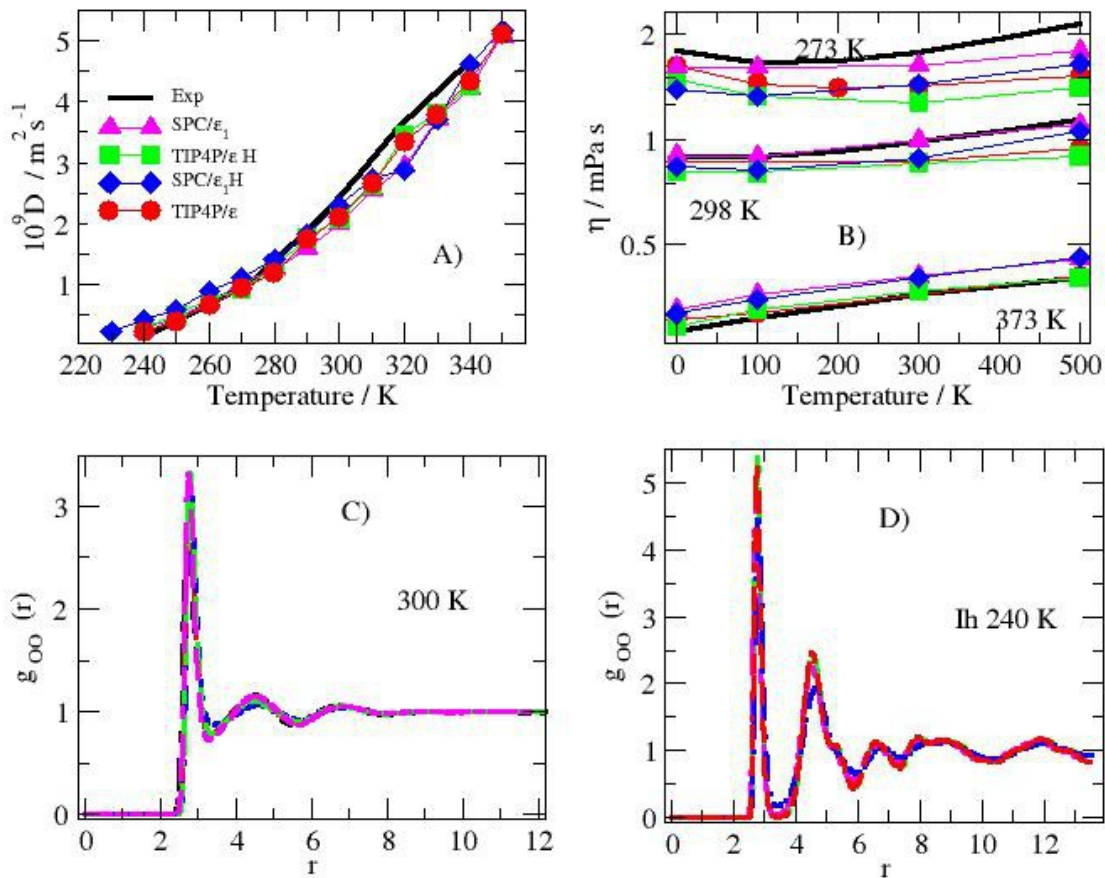


Figura 5.4.

En la figura 5.4. La gráfica A muestra el cálculo de la Difusión en donde no hay cambios en los modelos al agregarles la interacción LJ en el Hidrógeno. En la gráfica B, vemos como si hay un efecto al agregar la interacción LJ en el Hidrógeno a temperatura ambiente y conforme baja la temperatura se acentúa. En las gráficas C y D vemos la función de distribución radial de los pares oxígeno - oxígeno en el liquido a 300K y en el hielo Ih a 240K respectivamente, notando que son iguales a los valores experimentales en todos los modelos.

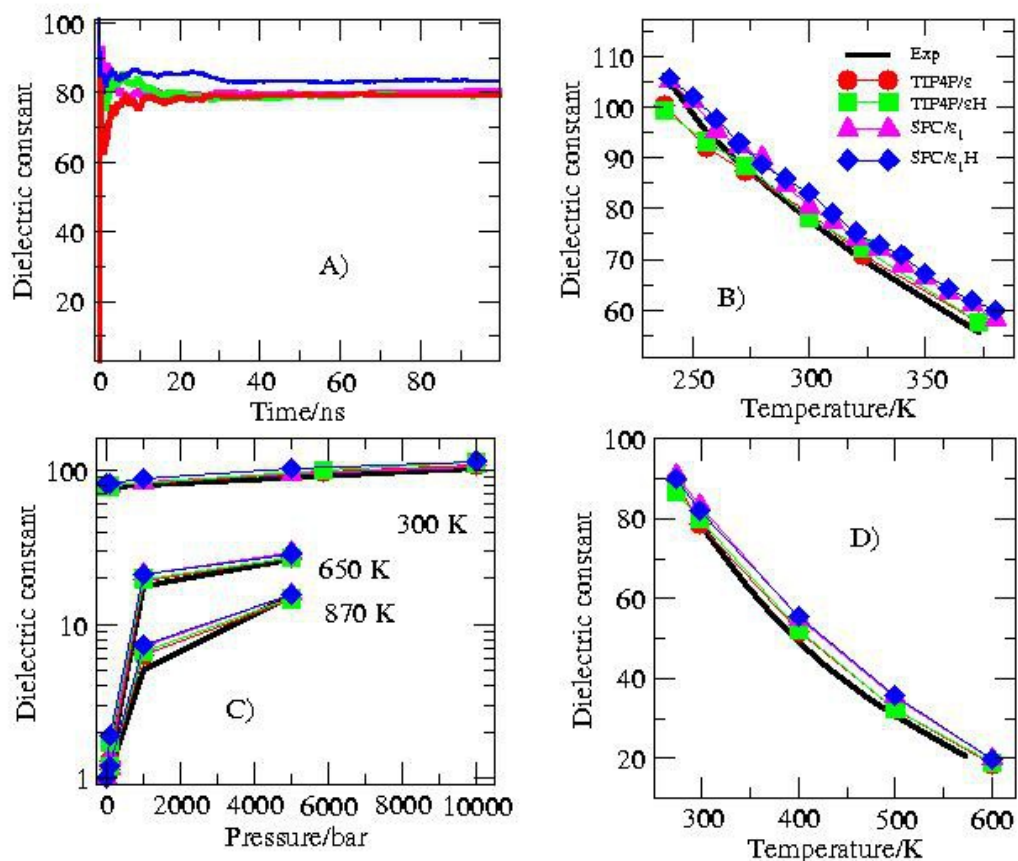


Figura 5.5.

Figura 5.5. En la gráfica A, vemos el comportamiento de la constante dieléctrica CD con respecto al tiempo donde notamos que los nuevos modelos ajustan bien al valor experimental una vez equilibrado el sistema, pero notamos que al incluir la interacción de LJ en el Hidrógeno, hace que suba en 4 unidades el valor de la CD para el modelo SPC/ε<sub>1</sub>H. En la gráfica B, tenemos el cálculos de la CD a través de la curva de máximo en densidad donde igualmente reproducen los valores experimentales estos nuevos modelos. En la gráfica C, tenemos el cálculo de la CD con respecto a la presión a temperatura constante. En la gráfica D están los resultados de la CD a lo largo de la línea de coexistencia LV, donde notamos que se reproduce bien los valores experimentales.



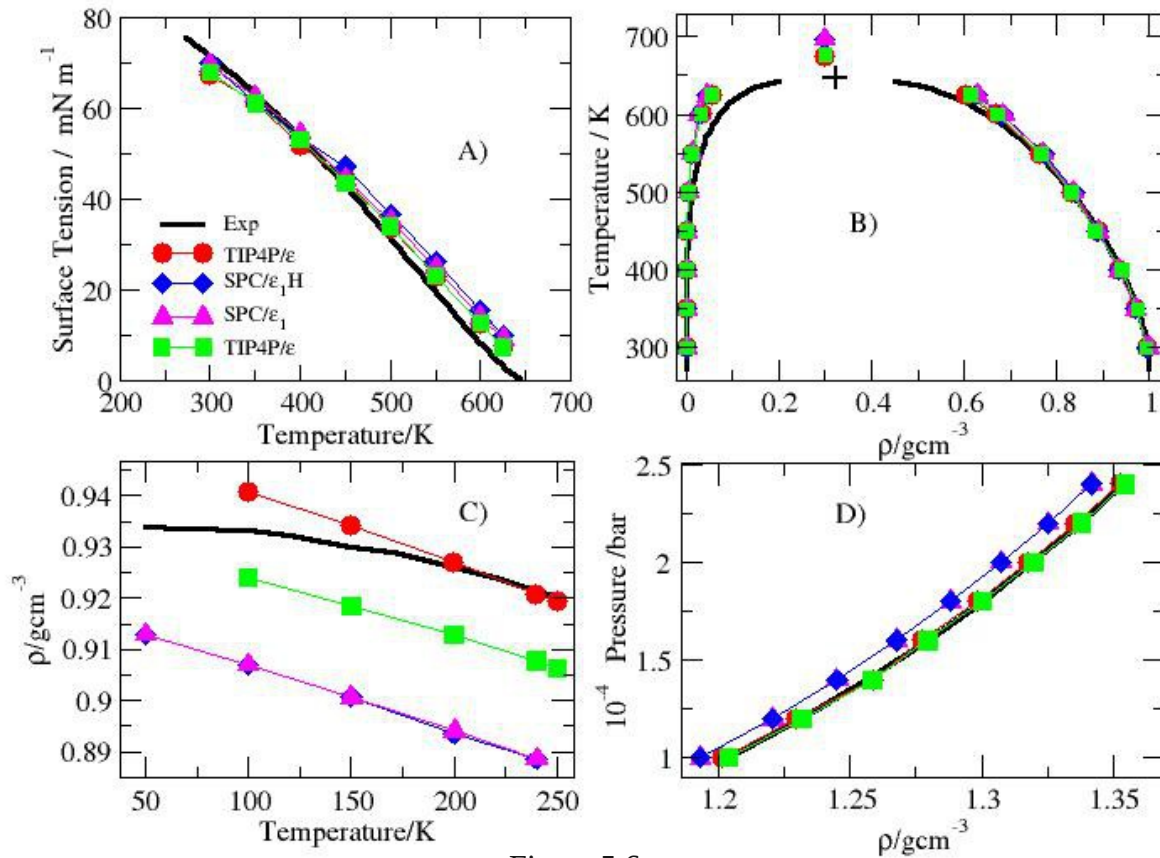


Figura 5.6.

En la figura 5.6. La gráfica A, muestra el cálculo de la tensión superficial y vemos que los nuevos modelos reproducen bien los valores experimentales. En la gráfica B, tenemos el cálculo de Equilibrio liquido Vapor donde los cuatro modelos son equivalentes. En la gráfica C, tenemos el cálculo de la densidad a distintas temperaturas en la región del hielo Ih, donde vemos que los valores de los modelos de 3 sitios están por debajo y no reproducen bien esta propiedad, aunque entre ellos se ajustan muy bien, pero es interesante como la interacción LJ en el Hidrógeno en el caso del modelo de 4 sitios baja, haciendo que no reproduzca bien esta propiedad. En la gráfica D, tenemos el cálculo de la ecuación de estado a altas presiones y vemos que los modelos SPC/ε<sub>1</sub> y SPC/ε<sub>1</sub>H no reproducen bien esta propiedad aunque igualmente entre ellos si ajustan sus valores.

## Conclusiones.

Para el modelo de 4 sitios TIP4P manteniendo fija la distancia  $l_{OM}$  y obteniendo los datos de densidad cambiando las cargas a la temperatura de 240 K, encontramos un momento dipolar cuya densidad es mínima y lo hemos denominado “momento dipolar de mínima densidad ( $MD_{minp}$ )”, Este mínimo se puede ver a esta temperatura y en temperaturas altas se comporta como una línea recta con una pendiente pequeña. Este hallazgo permite ajustar el modelo al máximo en densidad y de ahí de manera natural da la mayoría de las propiedades ya que de esta manera ya se establece la geometría y cargas de la molécula. Cabe mencionar que este mínimo que sirve para este ajuste; no cambia el valor de energía a lo largo de la isoterma y de manera muy interesante solo hay un reacomodo molecular en el sistema que lleva a la obtención de este mínimo. El ajuste óptimo de los modelos rígido del agua se deben al momento dipolar de mínima densidad  $MD_{minp}$ . Como ya se comprobó con los modelos de 4 sitios y de 3 sitios.

El ajuste de los modelos de 4 sitios una vez encontrado el  $MD_{minp}$ , es a través de ajustar la curva de máximo en densidad, esto se logra por medio de la modificación de los parámetros de LJ y una vez realizado esto de manera natural se reproducen la mayoría de las propiedades.

El ajuste de modelos rígidos de 3 sitios se realizó de igual forma al encontrar el  $MD_{minp}$ , pero como se muestra al hacer el ajuste al de máximo en densidad, mejoramos diversas propiedades aunque esto no mejora las propiedades de transporte. En este caso se ajustó un segundo modelo que principalmente diera las propiedades de transporte. Entonces tenemos 2 modelos de 3 sitios que mejoran al modelo base y que están listos para ser evaluados en mezclas para ver su desempeño.

## Bibliografía.

- [1] J. Alejandre, G.A. Chapela, H. Saint-Martin, F. N. Mendoza, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 19728 (2011).
- [2] J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005)
- [3] D. Frenkel, *Lectures Notes on Free Energy Calculations*, en *Computer Simulation in Materials Science*, Edited by M. Meyer and V. Pontikis, Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [4] Neumann, M. *Molec. Phys.* **50**, 841(1983).
- [5] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [6] Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitner, J. W.; Madura, J. D.; Dick, T. J.; Hura, G. L.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **120**, 9665 (2004).
- [7] Vega, C.; Abascal, J. L. F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19663 (2011).
- [8] López-Lemus, J.; Alejandre, *Molec. Phys.* **100**, 2983 (2002).
- [9] D. Brown and S. Neyeret, *Molec. Phys.*, **84**, 577 (1995).
- [10] Van der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A. E., Berendsen, H. J. C. *J. Comp. Chem.* **26**, 1701 (2005).
- [11] Alejandre, J.; Tildesley, D. J.; Chapela, G. A. *J. Chem. Phys.* **102**, 4574 (1995).
- [12] Abascal, J. L. F.; Sanz, E.; Fernández, R. G.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **122**, 234511 (2005).
- [13] Fernández, R. G.; Abascal, J. L. F.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **124**, 144506 (2006).
- [14] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [15] Tuckerman, M. E.; Liu, Y.; Ciccotti, G.; Martyna, G. J. *J. Chem. Phys.* **115**, 1678(2001).
- [16] Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- [17] Alejandre, J.; Chapela, G. A. *J. Chem. Phys.* **132**, 014701(2010).
- [18] Zubillaga R. A.; Labastida A.; Cruz B.; Martínez J. C.; Sánchez, E.; Alejandre, J. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1611 (2013).
- [19] López-Lemus, J.; Alejandre, J. *Molec. Phys.* **100**, 2983 (2002).
- [20] Orea, P.; López-Lemus, J.; Alejandre, J. *J. Chem. Phys.* **123**, 114702 (2005).
- [21] J. Alejandre, G.A. Chapela, F. Bresme y J.P. Hansen, *J. Chem. Phys.* **130**, 174505 (2009).
- [22] Guillot B. *Journal of Molecular Liquids*, **101**, 219 (2002).
- [23] McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*, Harper & Row Publisher New York (1976).

# Capítulo V

## Campos de fuerzas reportados para iones en agua.

### 1. Introducción

Las sales y la solvatación son fundamentales para la química, la biología y la vida. Sales monovalentes tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Cl}^-$  son importantes en la regulación de la homeostasis y potenciales eléctricos de las células, y los iones monovalentes sirven como bloques de construcción importantes de la estructura biomolecular de proteínas estabilizadoras, lípidos y ácidos nucleicos a través de las interacciones ya estudiadas hasta las interacciones que todavía están en proceso de estudio [1-4]. El agua y los iones también modulan la estabilidad biomolecular, la dinámica, y plegado de proteínas [5-8] y los iones son importantes mediadores de la actividad catalítica [9-11]. Para modelar adecuadamente los fenómenos biológicos en el nivel atómico, un tratamiento preciso de los iones y el disolvente se hacen crucial y de gran interés. Esto no es trivial, debido a que las interacciones de sal con sal, agua con sal, y agua con agua son sutiles y representan un equilibrio de las interacciones electrostáticas que son de largo alcance, de las interacciones dipolares, de las interacciones de van der Waals, y de los cambios en entropía, entre otras interacciones son un reto actual. En concentraciones yendo de bajas a saturadas, así como a concentraciones salinas fisiológicas, el cristales de sal se debe disolver en agua. Como se discutirá en mayor detalle a continuación, pero esto no siempre se ve reflejado en los actuales modelos de iones propuestos en simulación. Estos

modelos pueden llevar a conclusiones erróneas sobre la interacción de iones con una biomolécula por ejemplo.

## 2. Estudios de iones en solución acuosa.

Entre los trabajos mas destacados acerca de iones en solución acuosa está el trabajo de In Suk Joung et al [12] que hace un estudio detallado de iones , donde abarca a los siguientes iones alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ) y haluros ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). En este trabajo indican que un buen modelo debe reproducir simultáneamente varias propiedades de los iones, incluyendo su estructura, dinámica de solvatación y además las interacciones de estos iones en el cristal y en solución, así como las interacciones de los iones con otras moléculas. El objetivo era llegar al estudiar el tratamiento de aditivo para ver si se puede crear así una metodología para desarrollar modelos de iones. La metodología aplicada es general y se puede extender a otros iones y también para modelos de campos de fuerza polarizables. Para validar y optimizar los parámetros, se calcularon las energías libres de hidratación de los iones solvatados, energías reticulares o de red (**lattice energy LE**) y las constantes reticulares o de red (**lattice constant LC**) de cristales de sal de haluro alcalino. Este es el primer esfuerzo que analiza de manera sistemática a través del potencial de Lennard-Jones (la profundidad del pozo y el radio) así como el equilibrio de propiedades (LE y LC) en todas las combinaciones de pares de los iones alcalinos y los haluros. La optimización de toda la serie monovalente evita desviaciones sistemáticas. Los parámetros de iones desarrollados, optimizados y caracterizados se desarrollaron para ser usados con campos de fuerza del agua mas comúnmente utilizados, específicamente TIP3P, TIP4PEW y SPC / E. Además de reproducir bien la solución y las propiedades del cristal, los nuevos parámetros de iones sí reproducen las energías de enlace de los iones de agua y los radios de la primer capa de hidratación. Además de lo anterior hacen un trabajo muy importante en la recopilación de modelos propuestos con anterioridad, como se muestra en la tabla 1.1.

Fuente	propiedades objetivo	reglas de combinacion	campo de fuerza	limite	iones	modelo de agua
ins unk	Eion-water, dion-water, $\Delta G_{\text{hydration}}$ , lattice energy, lattice spacing	Lorentz-Berthelot	nonpolarizable	PBC/Ewald	Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, F-, Cl-, Br-, I-	TIP3P, TIP4PEW, SPC/E
Jensen and Jorgensen	$\Delta G_{\text{hydration}}$ , water RDF	geometric	nonpolarizable	SBC	Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, F-, Cl-, Br-, I-, NH4+	TIP4P
Åqvist	$\Delta G_{\text{hydration}}$	geometric	nonpolarizable	SBC	Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+	SPC, TIP3P
Lamoureux and Roux	Eion-water, dion-water, $\Delta G_{\text{hydration}}$	Lorentz-Berthelot	polarizable	SBC	Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, F-, Cl-, Br-, I-	SWM4-DP
Beglov and Roux	$\Delta G_{\text{hydration}}$ , water RDF	Lorentz-Berthelot	nonpolarizable	SBC	Na+, K+	TIP3P
Roux	$\Delta G_{\text{hydration}}$	Lorentz-Berthelot	polarizable	SBC	Cl-	TIP3P
Smith and Dang	Eion-water, water RDF	Lorentz-Berthelot	polarizable	PBC/Ewald	Na+, Cl-	RPOL
Dang	Eion-water, water RDF	Lorentz-Berthelot	polarizable	PBC/Ewald	Li+, F-	POL1
Dang	Eion-water, water RDF	Lorentz-Berthelot	nonpolarizable	PBC/Ewald	Cs+	SPC/E
Teleman and Ahlstrom	Eion-water, water RDF	Lorentz-Berthelot	nonpolarizable	PBC/Ewald	Na+, K+, Rb+, Cl-	SPC/E
Dang and Garrett	Eion-water, water RDF	Lorentz-Berthelot	geometric	PBC/(Ewald?)	I-	SPC/E, RPOL
Alejandro and Harsen	hydrogen-bond strength	Lorentz-Berthelot	nonpolarizable	PBC/Ewald	Na+, Cl-	SPC/E
Lopes and Padua	Born-Huggins - Mayer form (Fumi/Tosi data)	geometric	nonpolarizable	PBC/Ewald	Br-, Cl-	N/A
Lenart et al.	Huggins-Mayer potential (Fumi/Tosi data)	N/A	N/A	Implicit water	Na+, K+, Cl-	N/A
Teleman and Ahlstrom	Kirkwood-Slater formula	N/A	nonpolarizable	N/A	Ca2+	SPC
Weerasinghe and Smith	Kirkwood-Slater formula	Lorentz-Berthelot (w/ exception)	nonpolarizable	PBC/Ewald	Na+, Cl-	SPC(E), TIP3P
Straatman and Berendsen	HF-SCF energy	N/A	nonpolarizable	PBC	Na+, K+, F-	SPC
Sremaniak et al.	Heinzinger	unknown	nonpolarizable / polarizable	SBC	Br-	POL1, SPC/E
Peslherbe et al.	HF-SCF energy	N/A	nonpolarizable / polarizable	N/A	I-	TIP4P, polarizable OP CS

Tabla 1.1. Recopilación de modelos de iones junto con modelos de agua y propiedades objetivo de estudio.

Como se ve en la tabla 1.1. un gran problema es el desacuerdo considerable entre muchos de los valores calculados y medidos, tales como  $\Delta G$  de hidratación, el número de coordinación, y el primer pico de las funciones de distribución radial de los muchos conjuntos diferentes de parámetros de iones disponibles.

Una de sus conclusiones es que los campos de fuerza para los iones dependen de la elección específica del modelo de agua. A pesar de que los cambios en la energía libre de hidratación de los iones con diferentes modelos de agua es pequeña, a través de ajustar toda la serie de iones a un modelo, esto conduce a la acumulación de errores y pobre representación de la interacción de los iones entre si y la interacción de iones con agua.

Otro trabajo que nos resulta interesante es el trabajo realizado por Sun et al [13] donde hacen un estudio de haluros de sodio, que son abundantes en los aerosoles, e indican que afectan la propiedad óptica de los aerosoles y son activos en reacciones heterogéneas que causan el agotamiento del ozono y lluvia ácida. Propiedades interfaciales, incluyendo la tensión superficial y la distribución aniones de haluro, son temas cruciales en el estudio de los aerosoles. Es importante este estudio por que los campos de fuerza que proponen no describen bien la solubilidad. En solución diluida llegan a crear cúmulos muy grandes y esto hace que no sean buenos potenciales para describir el fenómeno de la nucleación, ni mucho menos la solubilidad en condiciones diluidas.

La formación de cristales de NaCl en agua ha sido estudiada en muchas simulaciones de dinámica molecular. Se han estudiado soluciones iónicas a temperatura ambiente en diversas concentraciones usando los modelos del agua como son el SPC/E y el TIP4P/2005 y en el caso de NaCl usando diversos campos de fuerzas[14]. Muchos campos de fuerzas de NaCl puro fallan en la reproducción de la densidad experimental del cristal, y en la disociación en solución a condiciones saturadas, mientras otros forman cúmulos a bajas temperaturas.

Se han propuesto diversos campos de fuerzas para el NaCl, que reproduce el diagrama de fase experimental en las regiones de sólido, líquido y vapor. Pero estos campos de fuerzas sobrestiman la solubilidad del NaCl en agua en condiciones de saturación cuando se usa las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot para los potenciales de ion-agua. Si tomamos en cuenta que estas reglas de combinación son adecuadas para describir la interacción de corto alcance, entonces una hipótesis es que la formación de cúmulos grandes de iones y en general la interacción de iones con el agua puede ser descrita mejor al definir una interacción de corto alcance entre el Cl-H que amortigüe su interacción, un método que casi no se usa en la simulación de soluciones iónicas, ya que se supone que los hidrógenos están dentro de la esfera de átomos de mayor tamaño. En el trabajo de nuestro grupo [14] se propone un modelo de agua con interacción del tipo Lennard-Jones en el hidrógeno que hace que describa mejor la física de la interacción del agua en especial el hidrógeno con los iones. Una conclusión de este trabajo es: “ Es esencial incluir la interacción Lennard-Jones que es de corto alcance entre sitios h del agua y los iones en orden de impulsar la formación de cristales de NaCl bajo condiciones de saturación experimental , con independencia del modelo de agua”. Lo que es importante en este trabajo es que se reparametriza el NaCl para reproducir el diagrama de fase experimental en las regiones sólida, líquida y vapor, tabla 2.1. y figura 2.1.

Estudiamos con los modelos de agua TIP4P/05 y el TIP4P/ε la solubilidad del agua con NaCl y analizamos que pasa al haber mejorado la constante dieléctrica. Tomamos los campos de fuerza del NaCl propuestos por nuestro grupo [14] ,

$\sigma_{\text{Na-Na}}$	$\epsilon_{\text{Na-Na}}$	$\sigma_{\text{Cl-Cl}}$	$\epsilon_{\text{Cl-Cl}}$	$\rho$ sólido	$r_{\text{MAX}}$	$U_c$
2.54	0.196	4.1	0.628	2.16	2.73	-815.5

Tabla 2.1. Parámetros de Lennard-Jones para el NaCl. Las unidades de  $\sigma$  son Å , de  $\epsilon$  son  $\text{kJ mol}^{-1}$  , las de  $\rho$  en  $\text{g cm}^{-3}$  , la de  $r_{\text{MAX}}$  es Å y la energía potencial por ion  $U_k$  es  $\text{kJ mol}^{-1}$  [14].



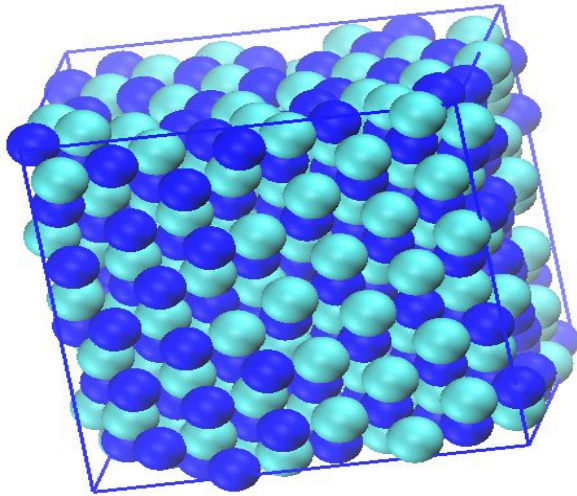


Figura 2.1. Representación gráfica del cristal de NaCl a 300K , usando los parámetros desarrollados por nuestro grupo [14]

### 3. Detalles de las simulaciones

Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron en el colectivo isotérmico - isobárico. Con 864 moléculas en total y dependiendo la concentración cambia el número de iones con respecto al agua, apéndice V. El tiempo de integración es 2fs, se corrieron 100 millones de configuraciones, por cada concentración usando el programa de GROMACS. Esto se realizó así para generar el cálculo de propiedades como la constante dieléctrica que hemos visto se necesita guardar cada 500 configuraciones y hacer corridas largas para generar una buena estadística. Se guardó cada configuración las posiciones y velocidades para calcular las propiedades de transporte como la viscosidad, difusión y conductividad y se corrieron 20 millones de configuraciones que garantizan para estas propiedades buena estadística.

Se usó el barostato de Berensend con un  $\tau_p = 0.2$  ps y un termostato de

berensend con un  $\tau_T = 0.1$  ps. Todas las simulaciones se realizaron a 300K y 1 bar de temperatura y presión respectivamente. El cálculo de cúmulos se realizó por medio del algoritmo de Sevik et al [15], apéndice IV. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [16].

#### 4. Resultados

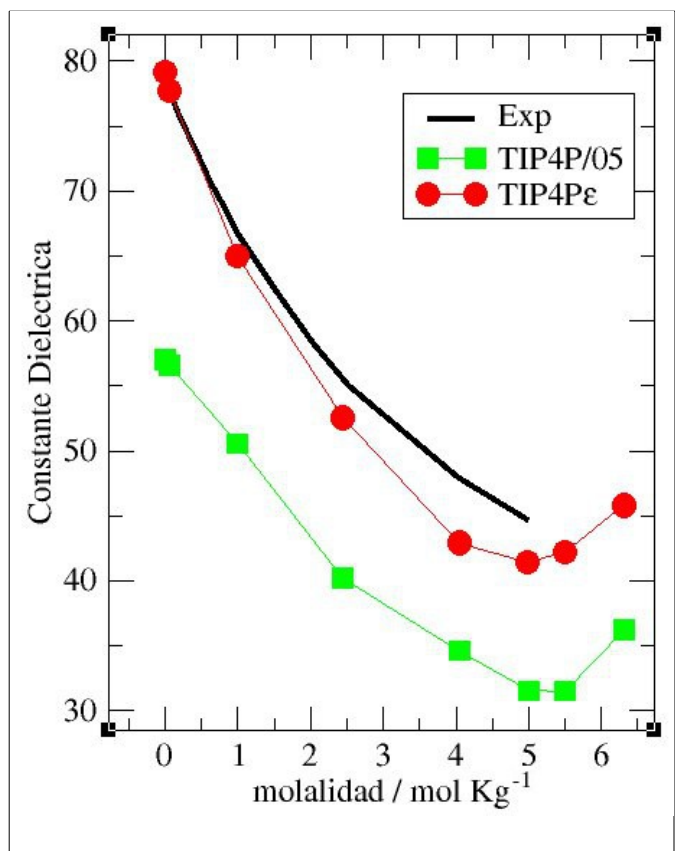


Figura 4.1. Muestra el comportamiento de la constante dieléctrica en distintas concentraciones de NaCl en agua. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [16]

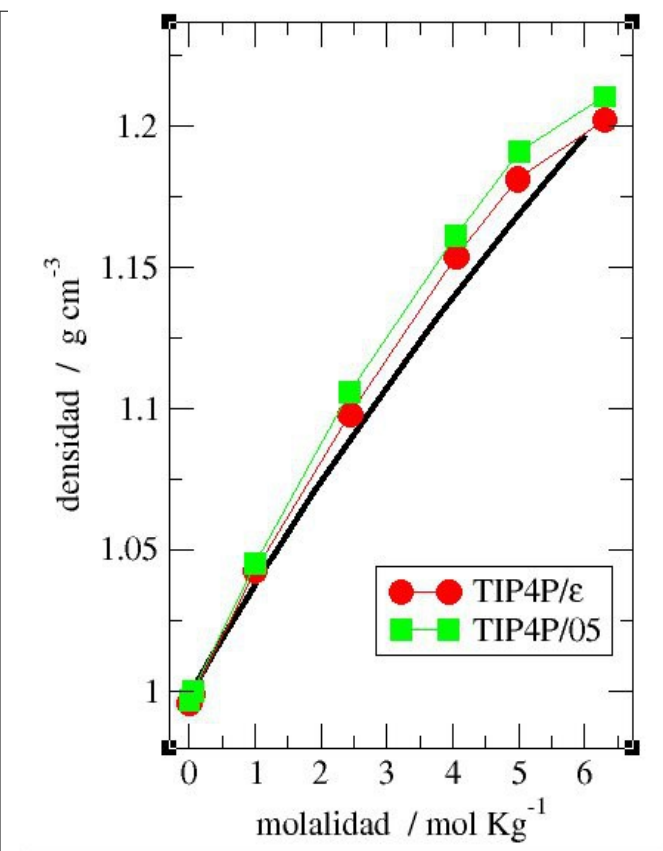


Figura 4.2. Muestra el comportamiento de la densidad en distintas concentraciones de NaCl en agua.

Podemos ver en las figuras 4.1. y en la figura 4.2. que hay una mejora al usar el modelo TIP4P/ε, respecto al TIP4P/05. El reproducir la constante dieléctrica en agua líquida nos reproduce mejor esta propiedad con NaCl a distintas

concentraciones y describe mejor la densidad a distintas concentraciones. Esto no permite pensar que al reparametrizar los iones respecto a esta propiedad, se puede obtener un conjunto de parámetros que en solución describan mejor la interacción del agua con iones.

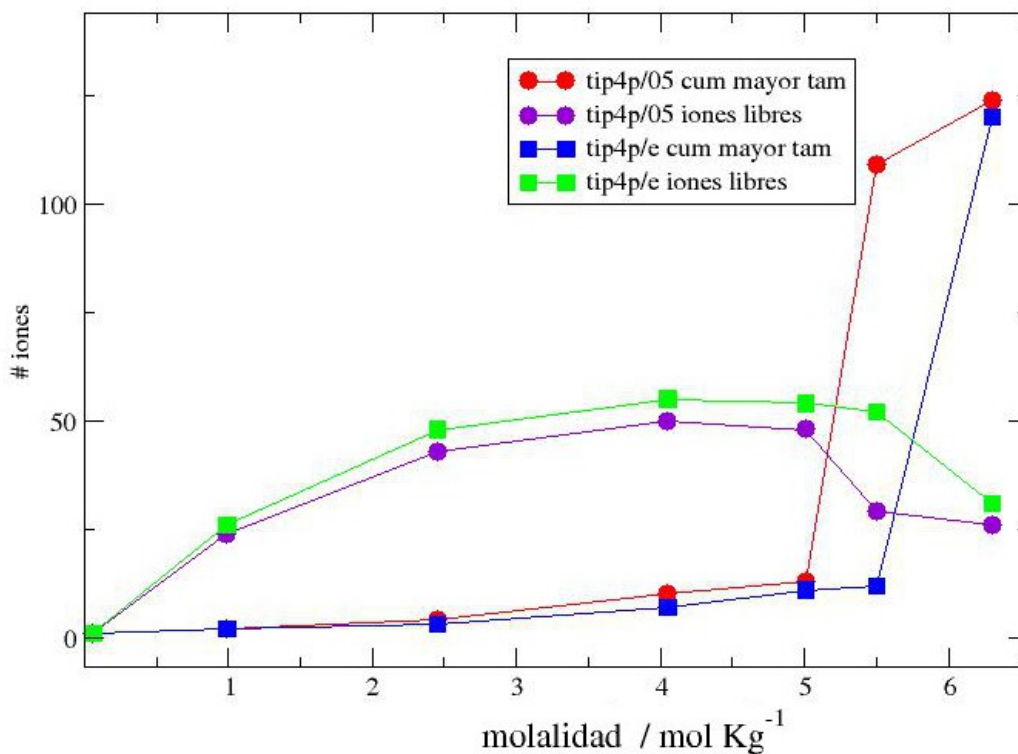


Figura 4.3. Muestra como se van formando un cumulo de mayor tamaño respecto al incremento en la concentración.

En la figura 4.3. podemos ver una comparación usando el modelo de iones propuesto por nuestro grupo [14], y dos modelos de agua el TIP4P/05 y el TIP4P/ε, a distintas concentraciones, donde analizamos el numero de iones libres en la solución y el cumulo de mayor tamaño que se forman, ver [15]. En este momento podemos ver que en este aspecto el TIP4P/ε representa mejor la física de los iones

en agua, ya que en una solución diluida 5.5 no ha formado cúmulos grandes que indiquen la presencia de nucleación, mientras el modelo TIP4P/05 ya formo un cúmulo grande que indica la presencia de una nucleación.

En la figura 4.4. tenemos el seguimiento de dos simulaciones, una usando el modelo del agua TIP4P/05 y la otra usando el modelo del agua TIP4P/  $\epsilon$ , ambas son evaluadas con NaCl a una concentración molal de 5.5 mol/kg usando el modelo de iones de nuestro grupo [14].

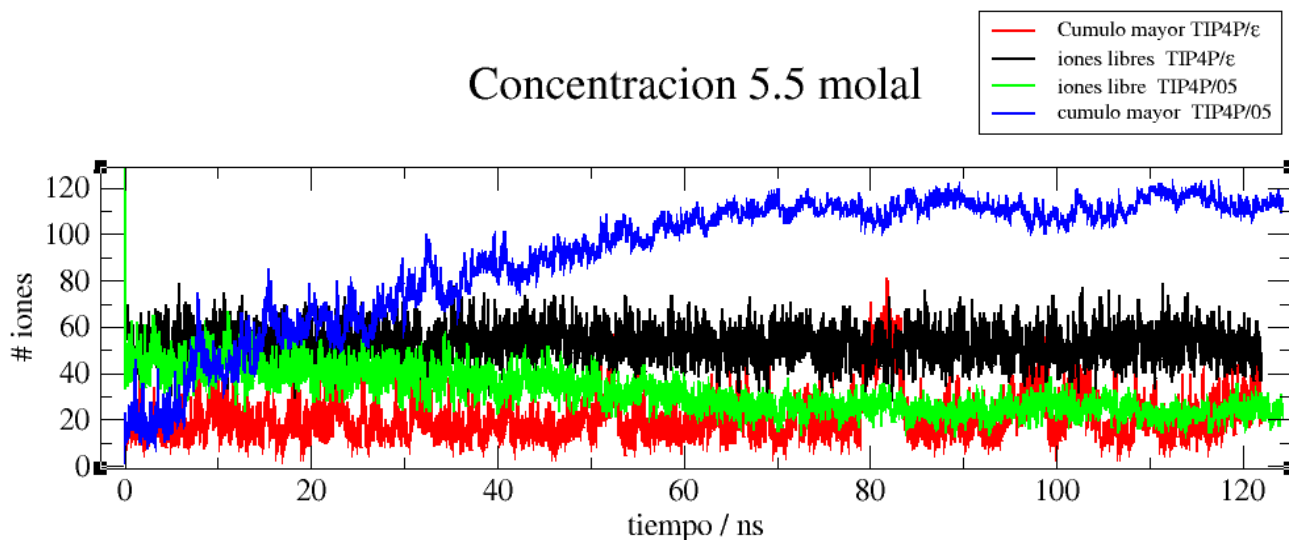


Figura 4.4. Muestra dos simulaciones de soluciones diluidas 5.5 molal usando el modelos de iones de nuestro grupo [14] y dos modelos de agua.

Vemos que en este caso el modelo TIP4P/05 no describe bien el comportamiento con este modelo de iones, ya que forma cúmulos muy grandes que están ya en proceso de nuclear ya que alcanzan el radio crítico y además lo hace muy rápido. Ese es un comportamiento que no describe la física y química del sistema NaCl en agua a una concentración 5.5 molal. El modelo del agua TIP4P/ε si representa a esta concentración un comportamiento mas cercano a la naturaleza del agua con NaCl a esta concentración.

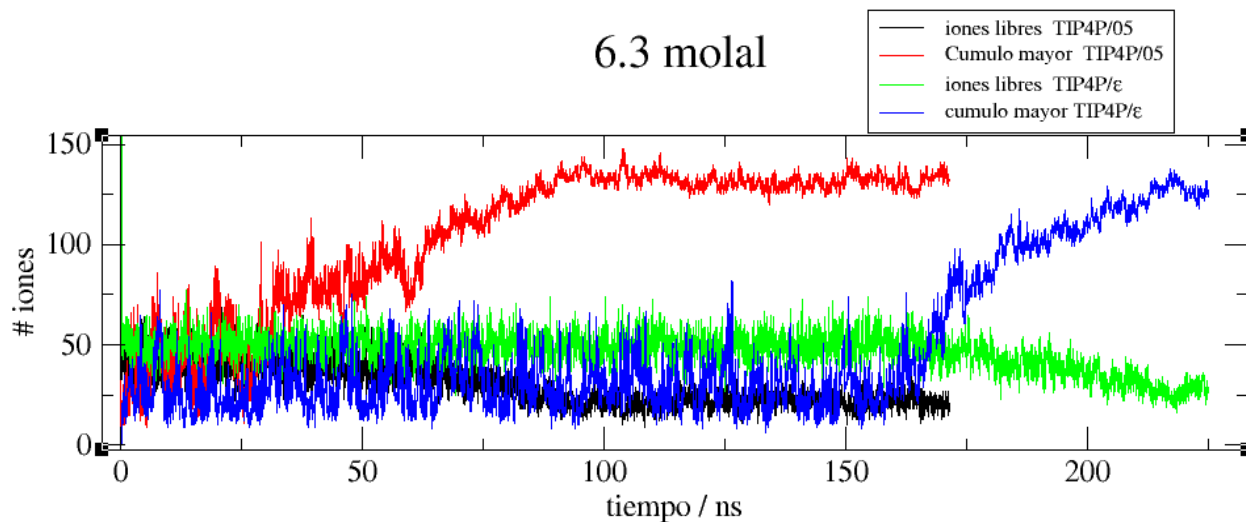


Figura 4.5. Muestra dos simulaciones de soluciones concentradas 6.3 molal usando el modelos de iones de nuestro grupo[14] y dos modelos de agua.

En la figura 4.5. se puede ver que en este caso el modelo TIP4P/05 el NaCl forma cúmulos grandes muy rápido, lo que nos indica que en concentraciones menores va a formar cúmulos grandes. El modelo del agua TIP4P/ε hace que el NaCl precipite a un tiempo mayor, lo que nos da indicios que describe mejor al menos en este aspecto al fisicoquímica del NaCl en agua. Un aspecto importante es el número de iones libres, desde el comienzo el TIP4P/ε con NaCl muestra una cantidad mayor con respecto al TIP4P/05 con NaCl, esto nos hace pensar que la interacción del NaCl a esta concentración es más grande con el agua, ya que los iones libres están solvatados y su distancia entre ellos es mayor y no alcanzan a interaccionar entre ellos.

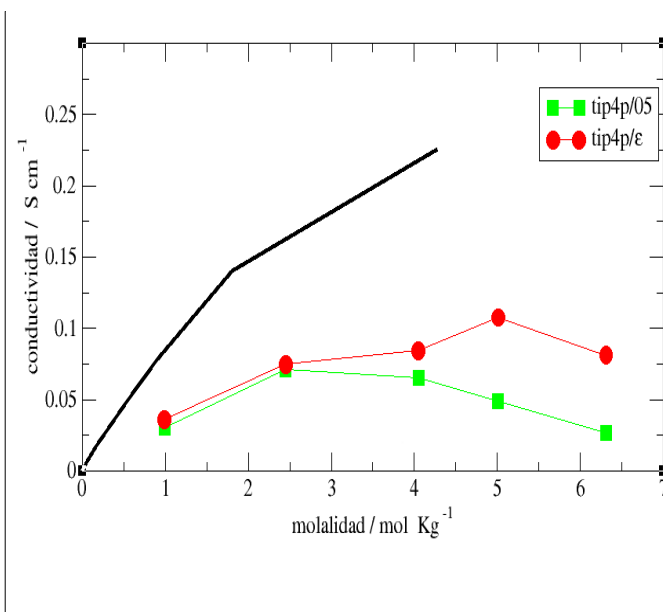


Figura 4.4. Conductividad en función de la concentración de NaCl en agua. Usando los modelos TIP4p/05 y el TIP4P/ε

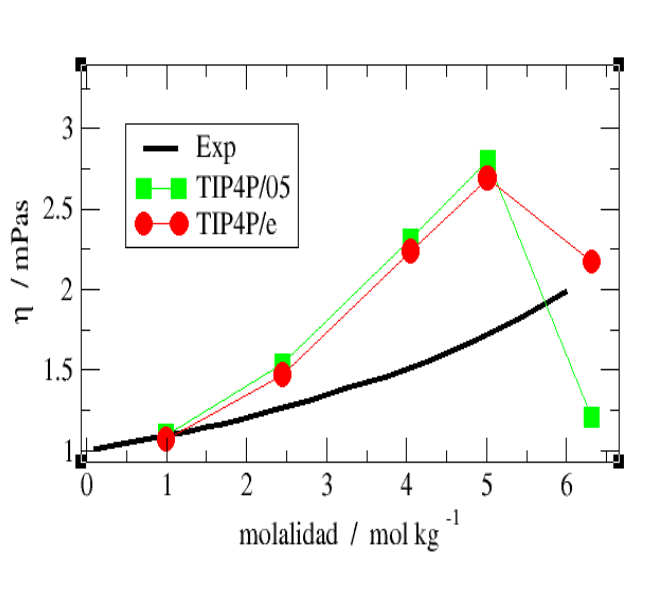


Figura 4.5. Viscosidad en función de la concentración de NaCl en agua. Usando los modelos TIP4p/05 y el TIP4P/ε

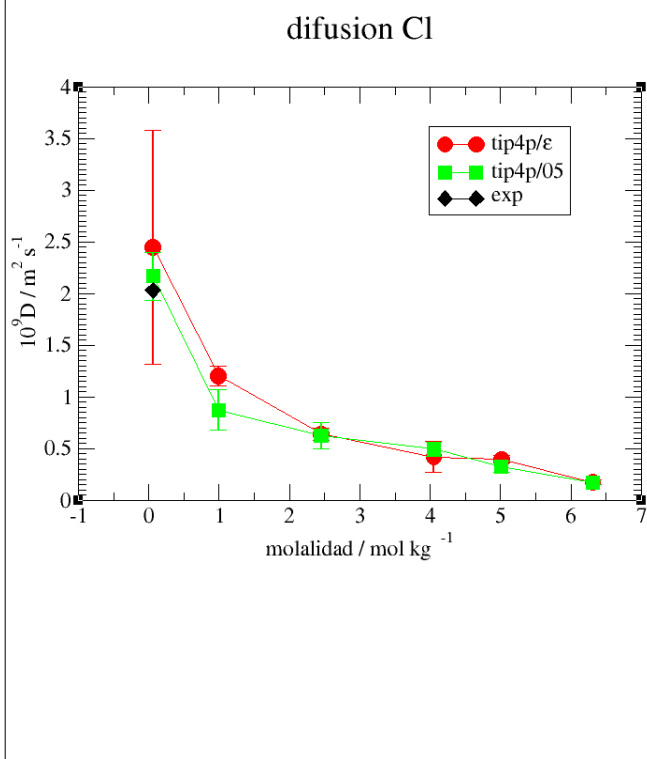


Figura 4.6. Difusión de Cl en función de la concentración de NaCl en agua. Usando los modelos TIP4p/05 y el TIP4P/ε

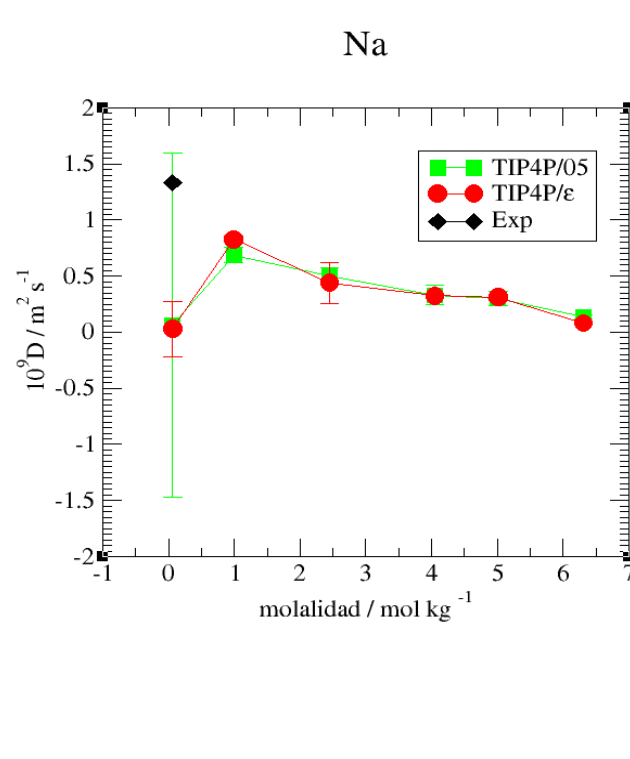


Figura 4.7. Difusión de Na en función de la concentración de NaCl en agua. Usando los modelos TIP4p/05 y el TIP4P/ε

El cálculo de la viscosidad fue realizado con el mismo método descrito en el capítulo anterior y el cálculo de la conductividad eléctrica se realizó usando la relación Green-Kubo. ec.4.1.

$$\sigma = \frac{e^2}{3VkT} \int \langle j(t)j(0) \rangle dt \quad \text{Ec.4.1.}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica,  $V$  el el volumen de la celda de simulación,  $k$  es la constante de Boltzman,  $e$  es la carga del electrón,  $T$  es la temperatura y  $j$  es la función de auto-correlación de la corriente eléctrica dada por:

$$j(t) = \sum_i^N Z_i v_i(t) \quad \text{Ec.4.2.}$$

Donde la sumatoria es sobre todos los iones en la solución,  $Z_i$  es la valencia del ion  $i$  y  $v_i(t)$  es la velocidad instantánea al tiempo  $t$ .

Podemos ver que en las propiedades de transporte todavía hay una diferencia con respecto a los datos experimentales, estos son otros parámetros que nos ayudarán a definir mejores parámetros para representar los iones en solución, en un trabajo posterior.

## Conclusiones.

Vemos que el entendimiento de iones, todavía es un área abierta y que poder reproducir su comportamiento por medio de dinámica molecular es todavía un campo fértil.

La principal diferencia entre los modelos TIP4P/05 y el TIP4P/ε es la capacidad de reproducir la constante dieléctrica a diversas temperaturas y presiones. Así que el ajuste del modelo TIP4P, con respecto a la constante dieléctrica ayuda a describir mejor la interacción con iones, como es el caso del NaCl. El modelo de iones que usamos en esta sección, no fueron propuestos en general para los modelos de cuatro sitios del agua (TIP4P). Pero aun así tienen un comportamiento aceptable en ciertas propiedades, como la densidad a diversas concentraciones y la solubilidad. Pero dejando el camino abierto para el cálculo de las propiedades de transporte.

Mientras que la posibilidad para modelar la solubilidad, el comportamiento de iones en agua a distintas concentraciones y la nucleación de iones en agua es muy amplio. Hay desafíos técnicos específicos para el modelado de estos procesos, la cuestión clave son las escalas de tiempo que pueden ser estudiadas por simulaciones de dinámica molecular convencionales, ya que al ser fenómenos que no pueden ser estudiados aun por métodos experimentales, resulta todavía ser un reto su descripción.



## Bibliografía.

- [1] Sinibaldi, F.; Howes, B. D.; Smulevich, G.; Ciaccio, C.; Coletta, M.; Santucci, R. J. *Biol. Inorg. Chem.* **8**, 663 (2003).
- [2] Auffinger, P.; Bielecki, L.; Westhof, E. *Structure* **12**, 379 (2004).
- [3] Klein, D. J.; Moore, P. B.; Steitz, T. A. *RNA* **10**, 1366 (2004).
- [4] Sissi, C.; Chemello, A.; Noble, C. G.; Maxwell, A.; Palumbo, M. J. *Mol. Biol.* **353**, 1152 (2005).
- [5] Stellwagen, E.; Dong, Q.; Stellwagen, N. C. *Biopolymers* **78**, 62 (2005).
- [6] Sinibaldi, F.; Piro, M. C.; Coletta, M.; Santucci, R. *FEBS J.* **273**, 5347 (2006).
- [7] Cano, S.; Caravaca, J. M.; Martin, M.; Daban, J. R. *Eur. Biophys. J.* **35**, 495 (2006).
- [8] Vieregg, J.; Cheng, W.; Bustamante, C.; Tinoco, I., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14966 (2007).
- [9] Di Cera, E. *J. Biol. Chem.* **281**, 1305 (2006).
- [10] Roychowdhury-Saha, M.; Burke, D. H. *RNA* **13**, 841 (2007).
- [11] Schwartz, P. A.; Frey, P. A. *Biochem.* **46**, 7293 (2007).
- [12] I.S.Joung, E.C.Thomas, J. *Phys. Chem. B* **112**, 9020 (2008).
- [13] L.Sun, L. Xin, H. Thomas, T. Yaoqua, L.Caroline,A, Hnas. *J. Phys. Chem. B* **116**, 3198 (2012).
- [14] J. Alejandro, G.A. Chapela, F, Bresme y J.P. Hansen, *J Chem. Phys* **130**,174505 (2009).
- [15] E.M.Sevik. P.A.Monson, J.M.Ottino, *J. Chem Phys* **.88**, 1198 (1988).
- [16] D.R.Lide, *Hand Book of Chemistry and Physics*, 84th edition (2004)

# Capítulo VI

## Fenómeno de nucleación.

### 1. Introducción.

La nucleación y la eventual cristalización de sales es un fenómeno de gran interés. Es muy importante en los procesos de separación en la industria, como la separación de sales en la industria del petróleo, así como en la industria minera para la separación en vetas de minerales. Pero también es un factor importante en los procesos que ocurren en la naturaleza, como es la formación de cristales en cavernas por medio de la filtración o formación de cristales en nubes y a diferentes escalas de tiempo. El proceso de cristalización consiste en dos pasos, la nucleación y el crecimiento. Si la nucleación es lenta comparada con el tiempo que le toma a un cristal crecer a un tamaño comparable con el recipiente donde está contenido, se formarán una gran cantidad de pequeños cristales (un ejemplo es la sal de roca). Cuando la nucleación es rápida, el sólido resultante será formado como un polvo fino. Es importante predecir la velocidad de nucleación de una sal y entender los factores que influyen en la nucleación. En nuestro trabajo queremos demostrar que, con métodos de dinámica molecular (DM) y con los campos de fuerzas actuales es posible determinar la velocidad de nucleación de iones en solución. Con lo cual se abre el camino para predecir la cinética de nucleación de muchas sustancias iónicas. Hay estudios de DM reportados en la literatura sobre la nucleación de NaCl en la transición líquido-sólido (1) y de NaCl

en soluciones supercríticas (2). La descripción por medio de DM del proceso de nucleación de sales en agua a temperatura ambiente requiere de potenciales de interacción que sean capaces de predecir la precipitación en soluciones saturadas. En trabajos recientes (3) y (4) se ha mostrado que muchos potenciales de interacción no producen precipitados a concentraciones saturadas (esa es la razón por la cual se hizo el estudio a condiciones supercríticas) y que en otros la sal precipita aún en soluciones diluidas. Para describir correctamente la solubilidad del NaCl en agua se propuso un nuevo modelo del agua y de NaCl, en ese estudio (4) se mostró que los iones están disueltos a bajas concentraciones de sal y que forman cúmulos hasta llegar a precipitar a concentraciones saturadas.

## 2.-El fenómeno físico

Para describir el proceso de nucleación primero analizamos el equilibrio entre dos fases, un líquido con su vapor, donde sabemos que a temperatura constante, la presión y el potencial químico son iguales en ambas fases.

Partiendo de la ecuación de estado de Van der Waals,

$$\left(P+a\frac{n^2}{v^2}\right)(v-nb)=nRT \quad Ec.2.1.$$

Donde P es la presión, n el número de moléculas , V el volumen, R la constante del gas ideal , T la temperatura , a y b los parámetros de Van der Waals. Para estudiar la separación de fases tenemos que la ec(2.1) es cúbica en el volumen,

$$Av^3+Bv^2+Cv+D=0 \quad Ec \ 2.2.$$

La cual tiene tres raíces, en la región de dos fases, sólo dos raíces tienen sentido

físico y una que no lo tiene por que su compresibilidad isotérmica,  $\kappa_{\text{exp}}$ , es menor a cero.

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left( \frac{\delta v}{\delta P} \right)_T \text{ Ec 2.3.}$$

Graficando la ecuación (2.3.) a diferentes presiones y volúmenes, para un gas real , tenemos la figura (2.1.),

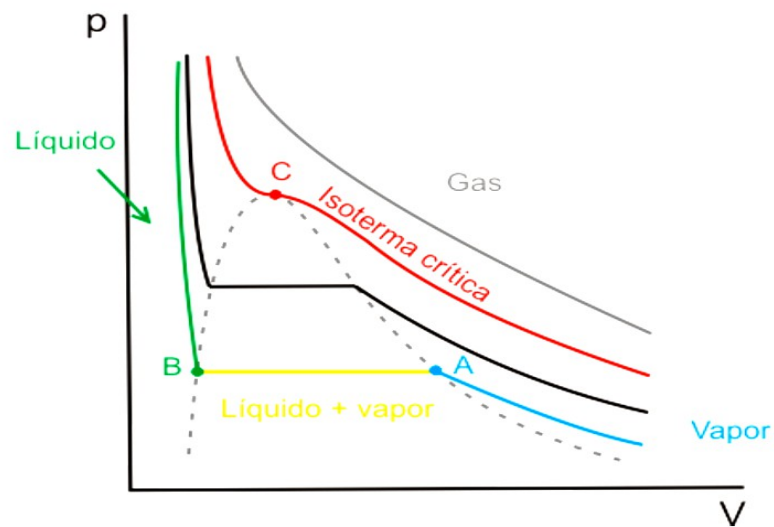


Figura 2.1. Se han representado las denominadas isotermas de Andrews. Dichas isotermas fueron medidas experimentalmente, y representan la presión en función del volumen a distintas temperaturas.

La isoterma representada en rojo se denomina **isoterma crítica** (y su temperatura, la **temperatura crítica**). Esta isoterma separa dos comportamientos: cuando una sustancia se encuentra a una temperatura superior a su temperatura crítica, siempre está en estado gaseoso, por muy alta que sea la presión. Por el contrario, cuando está a una temperatura inferior a la crítica, puede estar en estado sólido, líquido o vapor (en la figura (2.1.) se han representado solamente las zonas de líquido y vapor).

Los puntos representados con las letras A y B corresponden respectivamente a los

estados denominados **vapor saturado** y **líquido saturado**. Ambos están sobre una curva (representada en línea punteada) denominada **curva de saturación**. Por debajo de ella, todos los estados son una mezcla de líquido y vapor.

En la figura también se observa que la zona de las isothermas que se encuentra por debajo de la curva de saturación es una recta horizontal. Por tanto, cuando el cambio de fase líquido - vapor se produce a presión constante, se produce también a temperatura constante. En este proceso se crea la nucleación (en este caso se crean cúmulos de líquido en el gas).

Graficando la ecuación (2.2) para una isoterma con temperatura menor a la crítica tenemos la figura 2.2.,

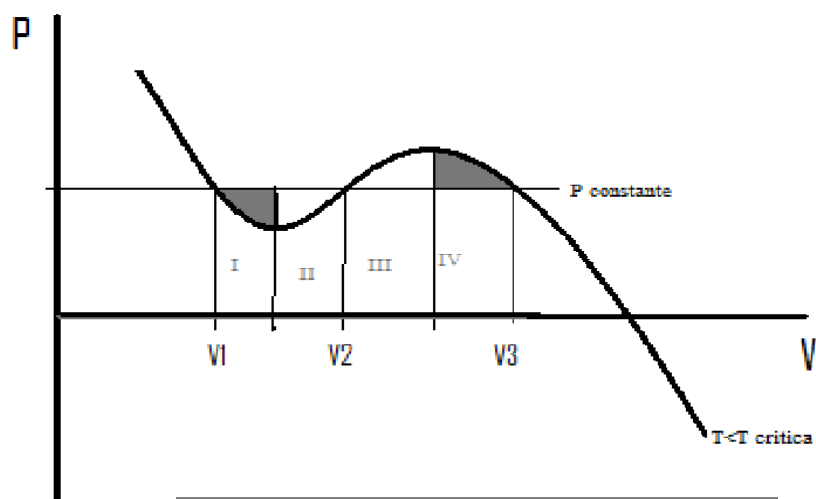


Figura 2.2. Gráfica de la ecuación 1.2.2. para temperaturas menores a la temperatura crítica.

El área gris en la figura (2.2.) se define como una zona metaestable y el área que limita la presión entre el mínimo y el máximo en las zonas II y III es la zona de inestabilidad.

Si tenemos un sistema cerrado y a temperatura constante en equilibrio podemos decir que el cambio de energía libre es cero por los cambios de volumen ( $dV$ ) dentro de la zona entre  $V1$  y  $V3$ , es decir

$$PdV=0 \text{ Ec 2.4.}$$

Y si integramos tenemos:

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV + \int_{V_2}^{V_3} PdV = 0 \quad \text{Ec. 2.5.}$$

Donde podemos elegir la presión tal que el área definida por las integrales sea área I igual al área II, entonces podemos decir que la presión es la presión de vapor y que los potenciales químicos son iguales.

Lo que nos ayuda a trazar la gráfica (figura 2.3.) en función de la temperatura,

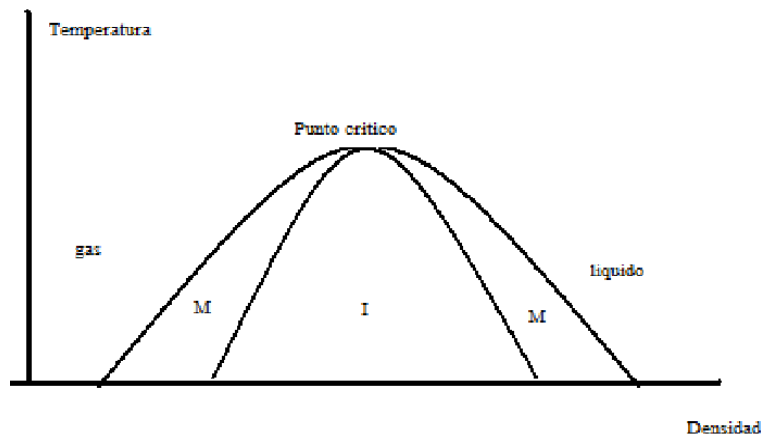


Figura 2.3. Gráfica que nos representa la temperatura en función de la densidad, que no divide las fases del líquido y el vapor con zonas 2 zonas definidas por M (zona metaestable) y I (zona de inestabilidad). La curva interior es llamada espinodal

La figura 2.3. nos ayuda a describir mejor la zona de meta-estabilidad que es donde podemos estudiar el fenómeno de la nucleación. Teóricamente se puede estudiar por la Teoría Clásica de Nucleación.

### 3.-Estudios previos

Hay estudios enfocados a comprender el fenómeno de nucleación desde el área experimental y teórica.

Experimentalmente, por medio de dispersión dinámica de luz, se ha comprobado la formación de cúmulos en soluciones no saturadas de NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y citrato de sodio sal común usada para inducir la cristalización [5]. En ese estudio encontraron dos tipos de agregados iónicos, unos más pequeños que corresponden a la mezcla de iones solvatados y otros más grandes que corresponde a los cúmulos moleculares, los cuales se pueden remover por medio de filtración. Para entender la nucleación de sales se requiere conocer la morfología de los cúmulos y la interacción entre los iones. Estos factores no se pueden medir experimentalmente.

Desde el área experimental se han hecho estudios con coloides, los coloides sirven bien como modelo atómico ya que tienen un diagrama de fase similar, que muestran la formación de cúmulos y el crecimiento de cristales. En este estudio Realizado por Gasser (13) y su grupo, estudian la cristalización de suspensiones coloidales concentradas, por medio de microscopia conofocal de muestreo laser, obteniendo imágenes en 3 dimensiones que les sirvieron para identificar y dar seguimiento a la formación de cúmulos y a analizar el crecimiento. Los datos que obtuvieron son medibles y así pueden seguir la evolución, con lo cual identificaron el núcleo crítico, la velocidad de nucleación y midieron la tensión superficial entre el líquido y la fase que va nucleando.

Empiezan su experimento desde un estado metaestable, siguen su evolución, determinado la dependencia del tamaño de la probabilidad de crecimiento  $P_c$  y de la probabilidad de agrupamiento  $P_a$  . en el tamaño crítico  $P_c=P_a$ , así que graficaron la diferencia  $P_c-P_a$  en función del Radio crítico  $R_c$  y el numero de

partícula M, como se ve en la figura 3.1.

Encontrando así un tamaño crítico  $M_c$ , y a su vez encuentran la tensión superficial como función del área y del numero de cúmulos, que aproximan a una recta . Y obtiene así la pendiente , como se ve en la figura 3.2.

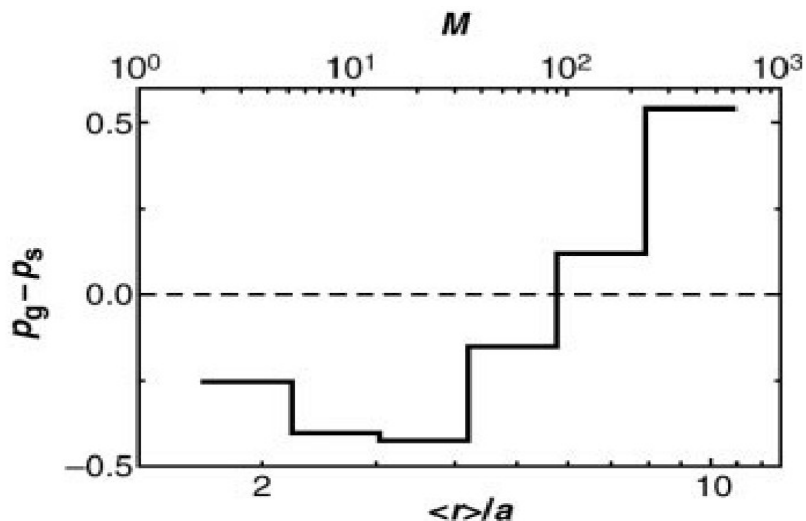


Figura 3.1. La probabilidad de que crezca  $P_g$  y de que se estén agrupando  $P_s$ , son graficadas en función del radio normalizado con respecto al área  $\langle r \rangle/a$  y el numero de partícula en el cristal  $M$ . Figura tomada de Gasser (13)

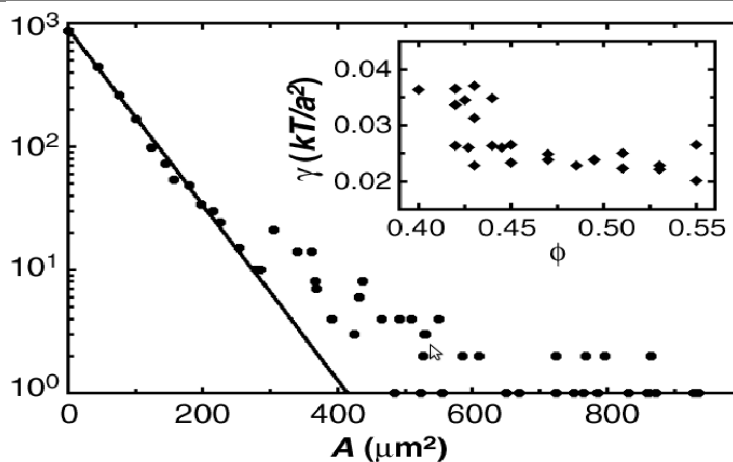


Figura 3.2. Numero de cúmulos  $N(A)$  "círculos" se grafican en función de la superficie del cumulo  $A$  que se aproxima a una elipse ( $\Phi=0.445$ ). desde el ajuste a una línea continua que tiene como  $N(A)=cte*\exp[-A\gamma/(k_B T)]$ , donde la tensión superficial se calcula como  $\gamma=0.026 k_B T/a^2$  función Figura tomada de Gasser (13)



Y usando la teoría clásica de nucleación encuentran  $\Delta\mu$  , a partir de :

$$R_C = \frac{2}{\rho_B |\Delta\mu|} \quad E_C \text{ 3.1.}$$

Lo que al analizar la energía libre a ese radio critico les da como resultado una diferencia con respecto a la TCN lo que les lleva a concluir que para mejorar la TCN hay que utilizar un modelo elíptico de la fase que se está formando.

$$\Delta G(R_C) \neq \Delta G_{TCN} \quad E_C \text{ 3.2.}$$

Desde el área de simulación hay un estudio reciente de la nucleación gas-líquido en dos dimensiones (14) donde usan potenciales de interacción de Lennard-Jones, que nos ayuda a analizar como los potenciales que hay tiene deficiencias al ser usado en otras temperaturas ya que en este trabajo se hace el análisis en vapor sobre saturado, ya que en condiciones estándares esos potenciales no hacen que se produzca la nucleación.

En este trabajo calculan la barrera energética de la nucleación, la tensión lineal y la densidad de bulto de las fases en equilibrio líquido-vapor, así también analizan el tamaño y forma del núcleo critico . Como en el caso del estudio con coloides encuentran que tienen una discrepancia con la TCN, y concluyen también que una forma elíptica da mejor resultado a los resultados que ellos encuentran simulando el sistema.

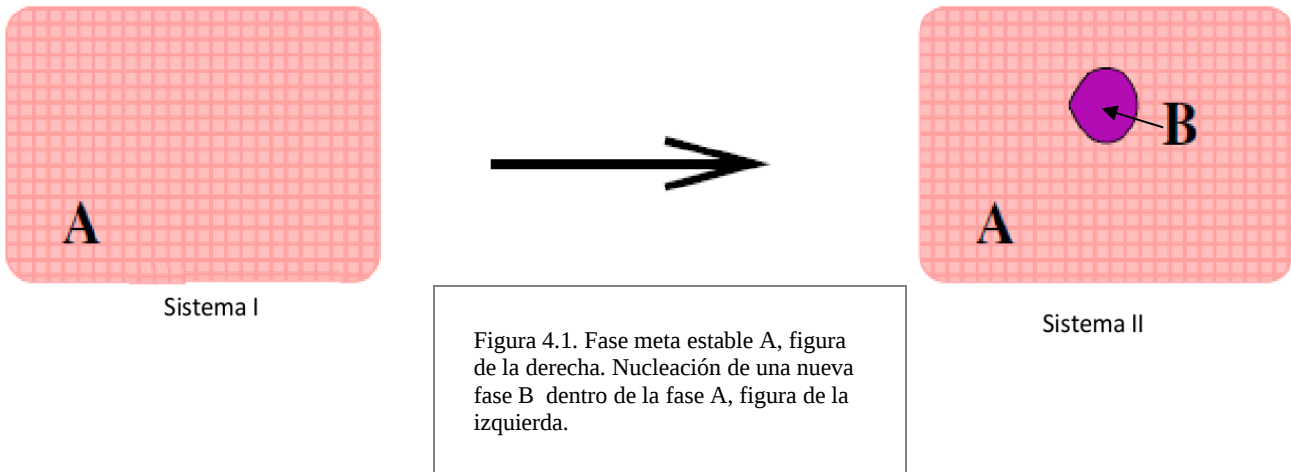
En estos casos medir el tamaño y la forma de los cúmulos es muy complicado, así como obtener el radio critico, la barrera de nucleación y la tensión superficial de un cristal iónico en solución. Los métodos de simulación son una herramienta poderosa para entender este fenómeno de nucleación de iones en agua.

## 4.-Teoría Clásica de Nucleación. TCN

La teoría más usada para estudiar la nucleación es la teoría clásica de nucleación (TCN). TCN es comúnmente usada para predecir la velocidad de nucleación y estimar el tamaño de la barrera de nucleación.

Soluciones o fases líquidas pueden ser a menudo enfriadas cerca de su temperatura de congelamiento. La razón es que la formación de pequeños núcleos de fase cristalina estable es un proceso activado que puede ser extremadamente lento. Se intuye el por que la nucleación cristalina es un proceso activado. Esto es, por que hay una barrera de energía libre en la fase primaria meta estable (líquido) de la fase cristalina estable. El punto es que una vez que se inicia la formación de un núcleo cristalino pequeño, esto cuesta energía libre. Pero una vez que el núcleo del cristal excede el tamaño crítico, esta energía libre disminuye tanto como creció. La velocidad a la cual se forma el núcleo cristalino depende en gran medida del incremento de la energía libre crítica, la cual se requiere para la formación de un núcleo crítico. La teoría clásica de nucleación TNC, es comúnmente usada para estimar el tamaño de la barrera de nucleación y de cómo predecir la velocidad de nucleación del cristal. De acuerdo con la TCN la energía libre total de cristalización que se forma en una solución sobresaturada o en una fase líquida contiene dos términos: el primero es un bulto, término que expresa la razón del porque un sólido es más estable que un fluido supersaturado. Este término es negativo y proporcional al volumen de la cristalización. El segundo es la superficie, este término se refiere a la suma de la energía libre que costó la creación de la interfase líquido-sólido. Este término es positivo y proporcional al área superficial de la cristalización.

Vamos a considerar una fase meta estable A, por ejemplo el vapor, en condiciones termodinámicas donde la fase B (líquida) es una fase estable. Como vemos en la siguiente figura 4.1. el cumulo de fase B empieza a crecer en la fase A.



Consideraciones:

- 1.-El gas está en estado metaestable (Sistema I de la figura 4.1.)
- 2.-La fase B es esférica con radio R (Sistema II de la figura 4.1.)
- 3.-El líquido es incompresible

Tenemos en cada sistema una energía libre  $G_I$  y  $G_{II}$ , donde:

$$\Delta G = G_{II} - G_I = G_{A+B}^{II} - G_A^I \quad Ec \ 4.1.$$

A temperatura constante, tenemos:

$$T^I = T^{II} \quad Ec \ 4.2.$$

y definimos

$$P^I = P_A^{II} = P \quad Ec \ 4.3.$$

, así como

$$\mu_A^{\text{II}} = \mu^{\text{I}} \quad \text{Ec 4.4.}$$

siendo

$$N_A \gg N_B \quad \text{Ec 4.5.}$$

Lo que nos da:

$$\Delta G = (P^{\text{I}} - P_B^{\text{II}})V_B^{\text{II}} + A\gamma + (\mu_B^{\text{II}} - \mu_A^{\text{II}})N_B^{\text{II}} \quad \text{Ec 4.6.}$$

Donde A es el área de la superficie de la fase B en crecimiento,  $\gamma$  es la tensión superficial entre las fases A y B,  $N$  (II de B) es el número de moléculas de la fase B,  $\mu$ (II de B) y  $\mu$ (II de A) son los potenciales químicos en el sistema II,  $V$ (II de B) es el volumen de la fase B en el sistema II y  $P^{\text{I}}$ ,  $P$ (II de B) son las presiones en la fase A y B en el sistema II .

Además la tensión superficial de una esfera con radio infinito  $\gamma_\infty$  y la densidad de la fase B es el número de partículas que la forman entre su volumen, que es esférico.

Lo que nos define la siguiente ecuación (4.7.)

$$\Delta G(R) = \gamma_\infty 4\pi R^2 - \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B |\Delta\mu| \quad \text{Ec 4.7.}$$

La que nos define un primer término que nos dice las condiciones de la interfase y un segundo término que nos dice las condiciones de bulto.

$$|\Delta\mu| = |\mu_B^{\text{II}}(P_A) - \mu_A^{\text{II}}(P_A)| \quad \text{EC 4.8.}$$

donde :

$$\mu_B^{\text{II}} \neq \mu_A^{\text{II}} \quad \text{EC 4.9.}$$

porque no están en equilibrio las fases. Graficando la ecuación 4.6. nos da la siguiente figura (4.2.),

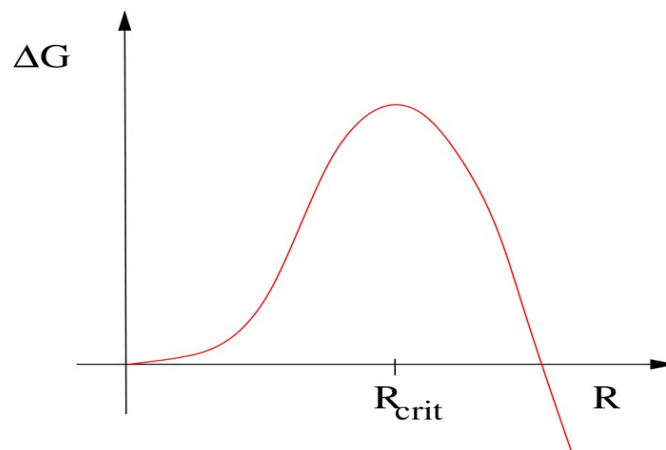


Figura 4.2. Cambio de la energía libre de Gibbs en función del radio de la nueva fase en nucleación.

Al derivar la ecuación 4.6., nos lleva a obtener el máximo de la función que nos define el radio crítico  $R_c$ .

$$R_C = \frac{2\gamma_\infty}{\rho_B |\Delta\mu|} \quad \text{EC 4.10.}$$

Y sustituyendo en la ecuación 4.6 tenemos:

$$\Delta G(R_C)_{critica} = \frac{16}{3} \frac{\gamma_{\infty}^3}{(\rho_B |\Delta\mu|)^2} \quad Ec \ 4.11.$$

Lo que nos deja como reto para realizar el estudio de Simulación computacional del proceso de nucleación de iones en soluciones acuosas, la siguiente pregunta:

1.-¿Cómo determinamos  $\Delta G (R_C)$  critica ?

Respuesta = necesitamos  $\gamma_{\infty}$ ,  $\rho_B$  y  $\Delta\mu$

El reto es: ¿Cómo obtenerlos?

## 5.-Métodos computacionales para el estudio de la nucleación.

La simulación computacional es una gran herramienta para entender el mundo nano y microscópico, donde sucede el fenómeno de la nucleación. Sin embargo, para observar que pasa durante este proceso con simulaciones de fuerza bruta en escalas de tiempo razonables y que estas escalas sean pequeñas, dado una condición del sistema, se sabe que deberíamos poner al sistema en sobre saturación. Esto lo podemos comprobar en un fluido con Lennard-Jones, donde la nucleación se puede observar que sucede, al sobre enfriarlo al 50% del punto de fusión [21]. Si reducimos la super-saturación del sistema, la barrera de nucleación crece y la probabilidad de detectar la nucleación se vuelve muy baja. Por esto las simulaciones a fuerza bruta se vuelven costosas en tiempo de computo y hasta imposible de llegar a un resultado. El sistema se quedará en equilibrio y rara vez saltará a otro en tiempo corto. La Nucleación es un evento raro al observarlo en la naturaleza. Esta descripción la podemos definir en dos términos que nos pueden ayudar a describir la cinética de este proceso. La idea básica de este planteamiento surge de la Teoría de Estados de Transición de Eyring (TST). [22, 23]

La primera etapa en la descripción es la definición de un parámetro  $Q$  que mide el progreso del sistema en la fase inicial A al estado final B.  $Q$  se define de tal

manera que para  $Q < Q^*$ , el sistema está en la cercanía del estado A, mientras que para  $Q > Q^*$  el sistema está más probable en el estado B.

La superficie de transición es la colección de todos los puntos en el espacio configuracional donde la probabilidad de evolucionar a un estado A o B es 0.5. Si  $Q$  es una coordenada de reacción relevante, el Estado Transición **ET** puede ser visto como el cuello de botella para el evento raro, y la hiper-superficie de menor probabilidad entre A y B. Idealmente, el ET corresponde a la hiper-superficie definida en  $Q = Q^*$ . Sin embargo, en la práctica, la superficie  $Q = Q^*$  proporciona sólo una aproximación al verdadero Estado de Transición.

Si se conoce la ubicación de la superficie del ET, es posible formular "dos etapas", para calcular la tasa de probabilidad del evento raro en estudio. Tal cálculo implica los siguientes pasos:

1.-El cálculo del trabajo reversible ( $\Delta W(Q)$ ) requerido para mover el sistema de A a un ET (que se encuentra en  $Q^*$ ), permite estimar la probabilidad de que en equilibrio, las fluctuaciones lleven espontáneamente a el sistema hasta el final del ET.

Como hemos mostrado anteriormente, el trabajo reversible al crecer una nueva fase de tamaño de  $Q^*$  en la fase metaestable, es proporcional al incremento de la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ . Como se ve en la Ec.5.1.,

$$P(Q^*) = e^{-\beta \Delta G(Q^*)} \quad \text{Ec.5.1.}$$

Por lo tanto, para localizar la superficie divisoria  $Q^*$  en la parte superior de la barrera de energía libre de  $\Delta G$  de  $Q$ , que separa los dos estados, se considera que hay una velocidad límite para la transición de fase.

2.- Una vez que el sistema está en el ET, y que es posible calcular la frecuencia de los pasos exitosos de las trayectorias que comienzan desde la superficie de transición (de este cálculo se obtiene la tasa de cruce). La combinación de los

pasos 1 y 2, nos dan la medida de la velocidad del evento raro, ec.5.2.:

$$R=k(Q^*)P(Q^*) \text{ Ec.5.2.}$$

Esto demuestra que la constante de velocidad está dada por el producto de dos términos: la probabilidad de estar en la cima de la barrera de energía libre y de la velocidad a la que se cruza.

El método de Bennett-Chandler [23] se basa en este procedimiento de dos pasos. Como se explica en referencia [23], la tasa calculada cuando  $t \rightarrow 0$  corresponde a la Teoría de Estados de Transición, que es una aproximación de la constante de velocidad. La Teoría de Estados de Transición también asume que las trayectorias en  $Q^*$  en dirección B siempre van a terminar en el estado B (la misma suposición para el estado A), suposición que es correcta si nunca "vuelven a cruzar" las trayectorias que comenzaron en la parte superior de la barrera. Sin embargo, este no es el caso en los procesos difusivos que cruzan barrera de la energía libre, como la nucleación del cristal.

En el esquema de Bennett-Chandler [23]  $P(Q^*)$  se puede calcular por medio de la Técnica de muestreo "Umbrella Sampling" [24, 25]. Los inconvenientes de este método es que computacionalmente es muy exigente, y que su éxito depende en gran medida de la elección del parámetro  $Q$ . Si es mal elegido, el sistema tomará muestras la parte incorrecta del espacio de fases, que no sólo ocultara el mecanismo de la transición, sino que también impiden el cálculo de la constante de velocidad. Por lo tanto, se necesita una buena aproximación inicial para seleccionar una coordenada de reacción relevante para el proceso de nucleación en estudio. La información sobre la reacción : esto requiere *a priori* una aproximación del mecanismo de reacción, algo que es particularmente difícil de obtener para los sistemas complejos altamente dimensionales.

Es importante introducir el concepto de "parámetro de orden", que se utiliza ampliamente en el capítulo VII. El parámetro de orden es la variable que identifica



al "conjunto de atracciones moleculares" A, B y en principio, no el mecanismo dinámico de la reacción. Un ejemplo es que figura 5.1. tiene el siguiente esquema: en la parte superior se representa el espacio de fase proyectado en dos parámetros de orden  $Q$  y  $Q'$ , donde  $Q$  se utiliza para definir las atracciones que hay en A y B; en la parte inferior, la energía libre en función de  $Q$ . La parte izquierda del dibujo muestra una caso de que el parámetro de orden  $Q$  es una buena coordenada de reacción, ya que el estado de transición coincide con  $Q^*$ . Sin embargo, esto no sucede en el lado derecho, donde  $Q$  claramente distingue el estado A del estado B, pero el ET no corresponde a  $Q^*$ . Por otra parte, se desprende del lado derecho de la figura 5.1, que es otro parámetro de orden  $Q$  más importante para describir la transición de A a B.

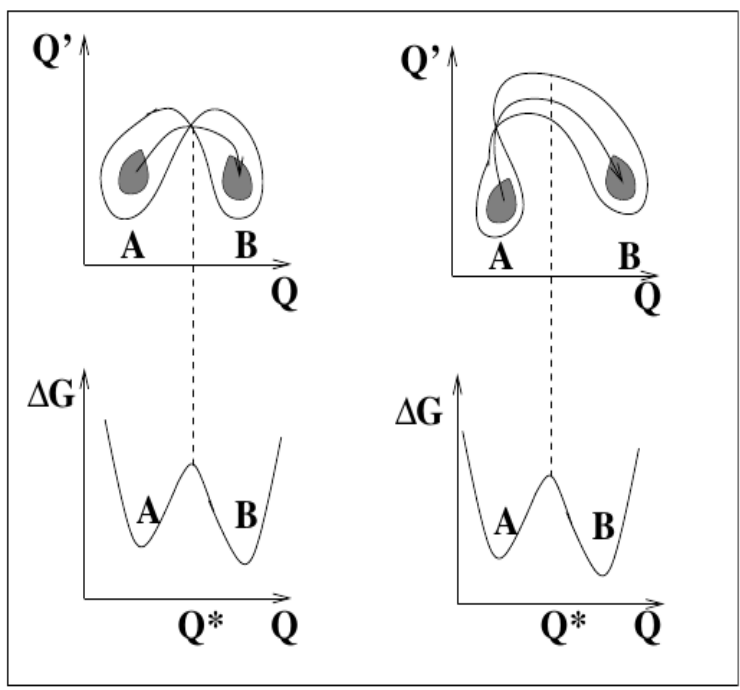


Figura 5.1. En la parte superior, el espacio de fase es definido por dos parámetros de orden  $Q$  y  $Q'$ , A y B son los estados fundamentales; en la parte de abajo se ve la energía libre en función de  $Q$ . En la figura de la izquierda podemos ver que es una buena coordenada de reacción ya que se sitúa justo en el punto óptimo de la transición, lo que en la figura de la derecha no pasa, ya que se sitúa dentro de una región que le será muy difícil pasar al otro estado. figura de la referencia [44]

El cálculo de la distribución de las probabilidades para las configuraciones que pertenecen al conjunto en la superficie del estado de transición, permite comprender la importancia de los parámetros de orden elegidos. En una transición de A a B la probabilidad es la se puede calcular de las trayectorias que inician a partir de una configuración en el espacio de fase A elegido al azar y que alcanzará el estado B. Así, la transición de estados de superficie consiste en el conjunto de configuraciones de tal manera que  $P_A = P_B \sim 1/2$ . Una buena prueba para asegurarse de que los parámetros de orden describen así la transición, es medir la distribución de  $P_B$ , y verificar si se trata de una función de distribución delta que alcanza un máximo de 1/2. inicialmente introducido por Du et al. [26], se ha dilucidado aún más por Bolhuis et al. [27].

Como ya se ha mencionado, el método de Bennett-Chandler se basa en gran medida de una buena selección de Q. EL Muestreo de Ruta de Transición TPS por sus siglas en Ingles (Transition Path Sampling ) [28, 29, 30] ha sido desarrollado para aliviar este problema. Este esquema genera un conjunto de trayectorias entre el estado inicial y final utilizando Monte Carlo se muestrea en el espacio de la trayectoria. TPS sólo requiere un parámetro para distinguir tanto el estado inicial como el estado final; este parámetro de orden no tiene que ser una verdadera coordenada de reacción. TPS por lo tanto hace que sea posible calcular la constante de velocidad sin conocimiento previo del mecanismo de reacción. Sin embargo, este método requiere el conocimiento del estado estacionario distribución de espacio de fase, que es necesario para la etapa de aceptación / rechazo en el esquema de MonteCarlo, y no permite el cálculo directo de la barrera de energía libre que separa los dos estados.

El principal inconveniente de TPS es que el cálculo de la constante de velocidad consume mucho tiempo. Moroni, van Erp y Bolhuis desarrollaron una aproximación eficiente para TPS, llamado Muestreo de la Transición Interfaz TIS por sus siglas en Ingles(Transition Interface Sampling) [31, 32, 33]. Este método se basa en el cálculo de las probabilidades de cruce de una serie de interfaces (o hiper-superficies) situadas entre el estado inicial y final. Los mismos autores también derivan una variante de este método, llamado Ruta Parcial TIS, PPTIS por

sus siglas en Ingles (Partial Path TIS ) [34], lo que supone la pérdida de las correlaciones de tiempo en los trayectos de transición a una distancia de dos interfaces. Después de demostrar que los cálculos PPTIS produjeron no sólo la velocidad de nucleación, sino también la barrera de energía libre [36], Moroni y colaboradores utilizaron este método para estudiar la nucleación de cristales a partir de un fluido de Lennard Jones moderadamente sobreenfriada [37]. Un método similar al PPTIS es el método “Mile-Stoning” de Faradjian y Elber [38], que también emplea una serie de interfaces para calcular constantes de velocidad, y también asume que la probabilidad de cruce de la interfaz no depende de la historia completa de la ruta. Un método de cadena también ha sido desarrollado por Vanden-Eijnden y compañeros de trabajo [39, 40], que se puede utilizar para calcular trayectorias de energía libre mínima y la probabilidad de las trayectorias reactivas.

Por ultimo , en los últimos años se ha desarrollado una técnica de simulación que fue desarrollada por Allen y sus colaboradores, el **metodo de “atajo”** FFS por sus siglas en ingles (Forward Flux Sampling ) [6, 7, 8]. Esta técnica permite calcular la velocidad de nucleación y las rutas de transición para los eventos raros en sistemas de equilibrio y no equilibrio por medio de dinámica estocástica. Entre los algoritmos mencionados anteriormente, TPS, (PP) TIS, mile- stoning y el método de cadena (string) sólo se aplican a sistemas que obedecen un detallado balance microscópico. Por lo tanto se limitan a sistemas que se encuentran en equilibrio termodinámico. Considerando que el método del “atajo” se puede aplicar tanto en sistemas en equilibrio y no equilibrio con dinámica estocástica. Así como TIS, PPTIS y mile-stoning, utiliza una serie de interfaces para calcular la constante de velocidad. Sin embargo a diferencia de PPTIS y mile- stoning , el “atajo” (FFS) no hace la suposición Markoviana de la distribución de rutas en las interfaces ya que son independientes de la historia de los caminos. Es importante destacar que, el parámetro de orden utilizado para definir la localización de las interfaces no tiene que ser la coordenada de reacción.

## Conclusiones.

En este capítulo hemos brevemente descrito como se ha abordado el estudio de la nucleación, estableciendo de manera general el interés de este fenómeno. Estudiando iones en agua en solución saturada, tenemos el límite natural para el inicio de la nucleación. La creación de un núcleo implica la formación de una interfase en los límites del nuevo estado. Se gasta cierta energía para formar esta interfase, basada en la energía de superficie de cada estado. Si un hipotético núcleo es demasiado pequeño, la energía que se liberaría al formarse su volumen no sería suficiente para crear su superficie, y no se produciría nucleación. El tamaño crítico del núcleo se puede expresar mediante su radio, y cuando  $r=r_c$  ( $r$  crítico) entonces se produce nucleación. Al irse haciendo más favorable el cambio de estado, la formación de un cierto volumen de núcleo libera la suficiente energía para formar una superficie cada vez más grande, permitiendo que sean viables los cúmulos que a su vez generaran la nucleación.

Hemos hecho una revisión de los métodos computacionales que existen actualmente para el estudio de estados de transición y que se pueden aplicar al estudio de la nucleación. El método del “atajo” permite calcular la velocidad de nucleación y las rutas de transición para los eventos raros en sistemas de equilibrio y no equilibrio por medio de dinámica estocástica, razón por la que nos enfocamos a usarlo en este trabajo.

Entre los diversos retos para realizar este estudio, resaltan los campos de fuerza de iones y de agua que existen en este momento que como vimos no describen con su interacción los valores experimentales individualmente y más aun los modelos todavía no reproducen las características en solución acuosa. Entonces el tener un método para el estudio de la velocidad de nucleación de iones en agua es muy útil como parámetro extra al reparametrizar estos campos de fuerza.

## Bibliografía.

- [1] Chantal Valeriani, numerical Studies of nucleation pathway of ordered and disordered phases. Thesis del Instituto física atómica y molecular. Holanda (2007).
- [2] Istok G. at hugal and Igor M. Svishchev J. Phys. Chem. B. **113**, 14681 (2009)
- [3] J. Alejandro, J.P. Hansen. Phys. Rev. E. **76**, 061505 (2007).
- [4] J. Alejandro, G.A. Chapela, F. Bresme y J.P. Hansen, J Chem. Phys **130**, 174505 (2009)
- [5] Yannis Georgalis, Andrzej M. Kierzek, y Wolfram Saenger, J.Phys.Chem.B **104**, 3405 (2000).
- [6] R. J. Allen, P. B. Warren, and P. R. ten Wolde, Phys.Rev.Lett.**94**, 018104 (2005).
- [7] R. J. Allen, D. Frenkel, and P. R. ten Wolde, Phys.Rev.Lett.**124**, 024102 (2006).
- [8] R. J. Allen, D. Frenkel, and P. R. ten Wolde, Phys.Rev.Lett.**124**, 194111 (2006).
- [9] M. P. Tosi y F. G. Fumi, J. Phys. Chem. Solids **25**, 45 (1964).
- [10] J. Huang, X. Zhu, and L. S. Bartell, J. Phys. Chem. A **102**, 2708 (1998).
- [11] D. Frenkel and B. Smit, understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications, Academic Press , Boston (1996 1st Ed) (2002 2nd Ed).
- [12] R. Lopez, tesis de Doctorado UAM1 (2007).
- [13] U. Gasser, Eric R. Weeks, Andrew Schofeld, P. Pusey, D. A. Weitz. SCIE CE mag **292**, 258 (2001).
- [14] Mantu Santra, Suman Chakrabarty, and Biman Bagchi. J. Chem Phys. **129** , 234704 (2008).
- [15] E.M. Sevik. P.A. Monson, J.M. Ottino, J. Chem Phys. **88**, 1198 (1988).
- [16] J. L. F. Abascal and C. Vega, J. Chem. Phys. **123**, 234505 (2005).
- [17] D.H. Powell, G.W. eilson y J.E. Enderby. J. Phys.: Condens. Matter **5**, 5723 (1993).
- [18] C. Valeriani, E. Sanz y D. Frenkel. J Chem Phys **122**, 194501 (2005).
- [19] J. P. Hansen y I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 3rd ed. Academic, Amsterdam, (2006).
- [20] P.H.K. de Jong y G.W. eilson , J. Phys. Chem. **105**, 12 (1996).
- [21] W.C. Swope and H.C. Andersen , Phys. Rev. B. **41** , 7042 (1990).
- [22] D.W. Oxtoby , J. Chem. Phys. **58**, 4684 (1973).
- [23] D. Chandler, J. Chem. Phys. **68**, 2959 (1978) ; C. H. Bennett, *Algorithms for Chemical Computations* , ACS Symposium, Series No.46, American Chemical Society, Washington

D.C.(1977).

[24] J. S. van Duijneveld and D. Frenkel, J. Chem . Phys. **96**, 4655 (1992).

[25] G.M. Torrie and J. P. Valleau , Chem. Phys. Lett. **94**, 018104 (2005).

[26] R. Du, V. Pande, A. Y. Grosberg, T. Tanake, and E. S. Shakhnovich, J. Chem . Phys. **108**, 334 (1998).

[27]P. G. Bolhuis, C. Dellago, and D. Chandler, Proc. Nat. Ac. Of Science **97**, 5877 (2000).

[28]L. R. Pratt, J. Chem . Phys. **85**, 5045 (1986).

[29]C. Dellago, P. G.Bolhuis, and P.L. Geissler, Adv. Chem. Phys. **123**, 1 (2002).

[30]C. Dellago, and P. L. Geissler, Ann. Rev. Phys. Chem. **53**, 291 (2002).

[31]D. Moroni Efficient sampling of rare event pathways, University of Amsterdam (2005). [http : //www.science.uva.nl/ moroni/thesis.html](http://www.science.uva.nl/moroni/thesis.html).

[32] T. S. van Erp and P. G. Bolhuis, J Chem. Phys. **205**, 157 (2005).

[33] D. Moroni, T. S. van Erp, and P. G. Bolhuis, physica A **340**, 395 (2004).

[34]D. Moroni, P. G. Bolhuis, and T. S. van Erp, J Chem. Phys. **120**, 4055 (2004).

[35] D. Moroni, T. S. van Erp, and P. G. Bolhuis, Phys. Rev. E **71**, 056709 (2005).

[36] D. Moroni, P. R. ten Wolde, and P. G. Bolhuis,Phys. Rev. Lett. **94**, 235703 (2005).

[37] A. K. Faradjian and R. Elber, J Chem. Phys. **120**, 10880 (2004).

[38] W. E. W. Ren and E. Vanden-Eijnden, Phys. Rev. B **66**, 052301 (2002).

[39] L. Maragliano, A. Fischer, and E. Vanden-Eijnden,J Chem. Phys. **125**, 024106 (2006).

[40] E. A. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, and R. Kapral, Chem. Phys. Lett. **156**, 472 (1989).

# Capítulo VII

## Velocidad de nucleación de los iones en agua.

### 1. Introducción

El estudio de iones en solución acuosa, desde la solubilidad a diversas concentraciones, la movilidad y la formación de uno o diversos cúmulos, llegando a nuclear en una solución saturada y hasta el crecimiento de un cristal son parte fundamental para el estudio y entendimiento de estos sistemas que todavía no son entendidos y descritos en la actualidad. El entendimiento de la nucleación desde un mundo físico inanimado hasta componentes estructurales que forman parte de nuestra vida diaria, como son procesos biológicos, es un tema que sigue abierto. En la figura 1.1 se ve un cúmulo que se va formando hasta que crece a un tamaño de radio crítico que vence la energía libre de Gibbs y empieza a nuclear. No es de sorprenderse que hay un inmenso interés alrededor de este campo para llegar a un entendimiento del fenómeno que nos permita controlar y optimizar el proceso y sus consecuencias, además de predecir sus alcances. Por eso un punto importante es el entendimiento del proceso de nucleación de un cristal, ya que desde ahí se determina su estructura y las propiedades del producto resultante. A pesar de todo el interés que despierta, todavía el mecanismo de nucleación no es bien entendido y es un problema fundamental [1]. La dificultad esencial es que el fenómeno de nucleación se desarrolla en una escala atómica no accesible hoy en día a métodos experimentales para su estudio. La situación ya no es tan inhóspita debido a la simulación computacional, basada en las interacciones atómicas nos puede proporcionar una solución molecular con el valor de comprender la

estructura, dinámica y la termodinámica. Como puede ser la barrera de la energía libre de nucleación.

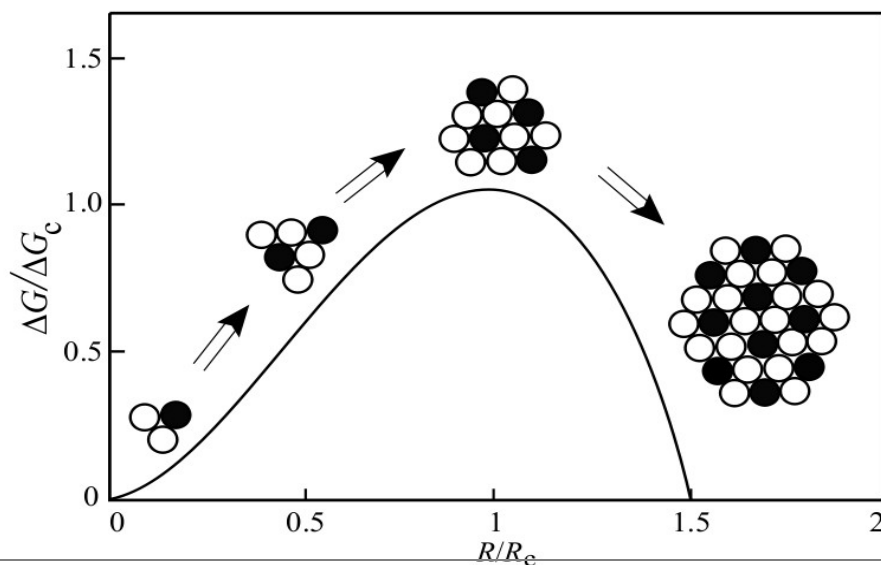


Figura 1.1. Muestra el trabajo de formación de agrupación (o cambio en la energía libre de Gibbs,  $G$ ) en función del tamaño de cúmulo ( $R$  es el radio de la agrupación). La nucleación es el proceso de formación de cúmulos supercríticos con tamaños  $R > R_c$  capaces de un crecimiento más determinista. En los cálculos, se supone, de acuerdo con el enfoque clásico que las propiedades a granel y de la superficie son las mismas que las propiedades respectivas en la fase macroscópica de reciente evolución.

El rol de la dinámica molecular como herramienta tiene gran potencial para el estudio y caracterización de la nucleación en sistemas simples y complejos. El proceso de la formación de un cúmulo, pasando por la nucleación y hasta el crecimiento de un cristal, desde el entender de la naturaleza (la formación es un evento raro mientras que el crecimiento es en una escala de tiempo de micro segundos), es un reto en el estado actual de la técnica de la dinámica molecular. Vamos a iniciar por una revisión de las principales técnicas identificando su potencial y a su vez la limitación para este estudio. Entonces nos enfocaremos en los avances recientes en la metodología e inventiva para enfrentar estos problemas los cuales son hasta ahora fuera de la dinámica molecular. El problema



fundamental de la formación y estabilidad de un núcleo en formación es un tema actual en nanocristales, que es una aplicación para el estudio aquí descrito.

Debido a su papel crucial en el inicio del proceso de la cristalización, la nucleación determina muchas propiedades de la fase cristalina emergente. La nucleación determina la forma polimórfica, y si un cierto polimorfo es deseado, las condiciones de que nucleará más rápido que el de los otros polimorfos posibles, es la que se debería de buscar. Si la nucleación es rápida, muchos cristales se forman casi simultáneamente. Su crecimiento agota el medio de soluto y puede dar lugar a la terminación de nucleación en las últimas etapas de cristalización. Por lo tanto, la mayoría de los cristales crecen a tamaños aproximadamente iguales. Al contrario, si la nucleación es lenta y menos cristales nuclean en un tiempo, la sobresaturación en la solución cae lentamente, la nucleación de nuevos cristales continúa y se crea una población de cristales de diversas formas y tamaños. En última instancia, si la nucleación es obstaculizada en muchas partes del recipiente de crecimiento y en unos pocos puntos se permite que suceda, los cristales sólo nuclearán en estos puntos y crecerán grandes antes de que se agote la solución de nutrientes. Por lo tanto, el control de nucleación es un medio para controlar el tamaño, distribución de tamaño, polimorfismo, y otras propiedades de los cristales figura 1.2.

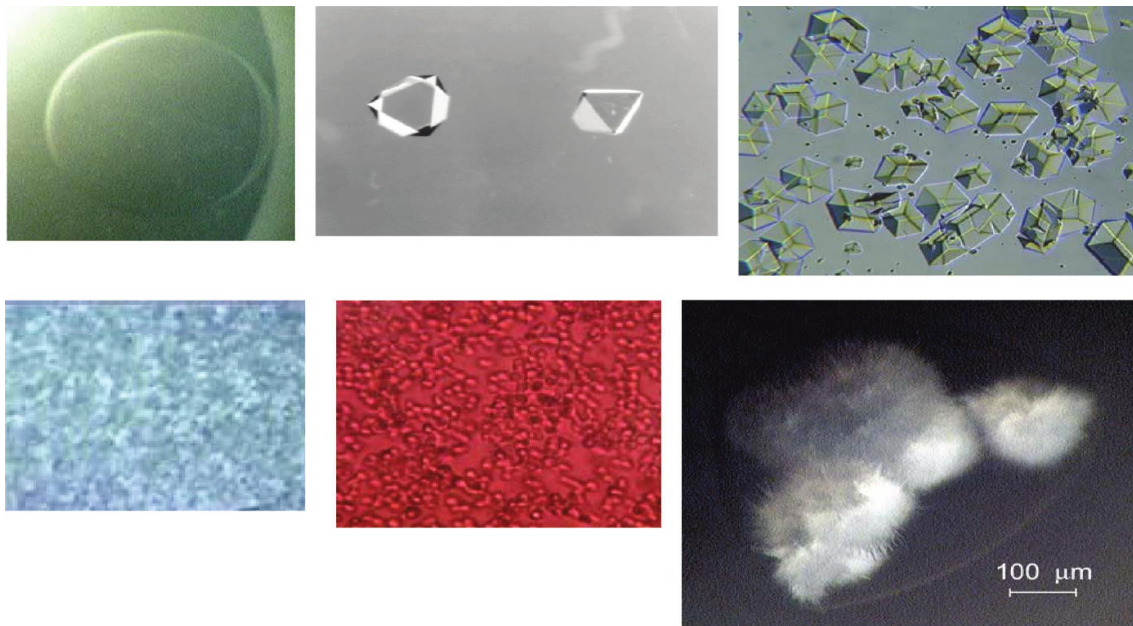


Figura 1.2. La nucleación determina en gran medida el resultado de la cristalización. Ejemplos de cristales de proteínas y otras fases condensadas se ilustran en esta figura, en la parte superior izquierda, el fracaso de nucleación, donde no hay cristales u otra fase condensada que se genere en una solución de lisozima sobresaturada, en la siguiente la nucleación de dos cristales de apoferritina, que crecen a un tamaño relativamente grande, la nucleación de numerosos cristales de insulina en la parte superior derecha que tienen una amplia distribución de tamaño; cristales aciculares de lisozima en la parte inferior izquierda; gotitas de líquido denso en una solución de hemoglobina A (parte inferior central), y, en la parte inferior izquierda, forma cúmulos grandes amorfos en una solución de lisozima sobresaturada. Barra de escala se muestra en el panel inferior derecho.

Al explorar el proceso de nucleación usando simulación molecular obtenemos un entendimiento de la mecánica de formación a nivel atómico y además nos posibilita la capacidad de poder estimar cantidades cinéticas y termodinámicas del proceso. Sin embargo, mientras la ventana para modelar los potenciales de interacción de los elementos que intervienen en la simulación son muy amplios, hay retos técnicos muy puntuales para modelarlos. En general los eventos raros, como lo es la nucleación, son difíciles de simular en fuerza bruta ya que al ser eventos raros, su posible formación es muy tardada. El estudio se hace accesible usando dinámica molecular convencional inspirada por el número de avances. Se puede abordar el problema que está considerado fuera del alcance de la simulación, esto es, hay nuevos métodos, algoritmos, que nos permiten abordar

el estudio de la nucleación, como el método de “atajo”, aquí usado. Mientras una comprensión y características generales pueden ser abordadas por modelos en general más eficientes, hay nuevos métodos que nos permiten allanar el camino para tener parámetros más precisos, que nos representen el proceso de la nucleación, cristalización y crecimiento.

Los avances recientes en la comprensión de la nucleación de cristales en solución, sirven para desarrollar materiales que son sintetizados por el crecimiento de cristales o capas epitaxiales a partir de masas fundidas o vapor de fases. La cristalización a partir de una solución subyace en una amplia gama de actividades industriales, de laboratorio y procesos fisiológicos.

Soluciones simples son usadas para desarrollar cristales de sales inorgánicas o materiales orgánicos-inorgánicos mixtos que son usados en aplicaciones de óptica no lineal [2] y para otras aplicaciones en electrónica y óptico-electrónica, productos químicos y productos intermedios de producción son obtenidos por la formación de cúmulos grandes en forma de cristales en cantidades de miles-de-toneladas.

Otra área que se basa en el crecimiento de cristales a partir de una solución es la farmacia: la velocidad lenta de disolución de cristal se utiliza para lograr la liberación sostenida de medicamentos: pequeñas moléculas orgánicas [3] o proteínas como la insulina [3-7]. Si la dosis administrada se compone de unos pocos cristales equidimensionales, las tasas de liberación de medicamentos estables pueden ser mantenidas durante períodos más largos que para las dosis de compuestos cristalinos más pequeños. La formación de cristales de proteínas y agregados ordenados en forma de cristal como subyace en varias humanos son condiciones patológicas. Un ejemplo es la cristalización de hemoglobina C y la polimerización de la hemoglobina S que causan, deformidad en células y estas a su vez propician enfermedades [8-11]. La formación de cristales en la lente del ojo genera la patología de varias formas de cataratas [12-13]. Un ejemplo único de cristalización benigna de proteínas en los seres humanos y otros mamíferos es el formación de cristales romboédricos de la insulina en los islotes de Langerhans en

las pancreas[14]. Tradicionalmente, los cristales de proteínas se han utilizado para la determinación de la estructura atómica de moléculas de proteína por cristalografía de rayos X, este método contribuye ~ 87% de todas las estructuras resueltas de las proteínas, con determinaciones realizadas por espectroscopia nuclear de resonancia magnética (RMN) [15] .

La teoría clásica de nucleación representa todavía el marco principal para la comprensión del fenómeno de la nucleación. Hemos visto anteriormente que hay diversos estudios que infieren que la teoría mejora si toma en cuenta una forma diferente a una esfera, cosa que experimentalmente es difícil de seguir, aunque hay estudios que sugieren que se puede hacer, al menos con proteínas.

## **2. Método del Atajo (FFS por sus siglas en ingles).**

Una vez que finalmente tenemos los elementos que queremos estudiar y conocemos que obstáculos debemos afrontar, notamos que una parte importante para estudiar este fenómeno de la nucleación es reproducirla en tiempos cortos y con una buena exactitud, esto es, tener un método que nos lleve a obtener este estado o no, ya que aunque no llegáramos a nuclear una nueva fase, esa información también es importante para caracterizar nuestro sistema. Como hemos visto el fenómeno de nucleación es raro, y se puede dar en tiempos muy grandes ya sean computacionales o en la naturaleza , y cuando se da es muy rápido.

Entonces a parte de campos de fuerzas de agua y iones necesitamos métodos que nos permitan estudiar este fenómeno de manera sistemática y en tiempos cortos para poder predecir bien la formación de cúmulos en solución acuosa, hasta su posible nucleación y la formación de un cristal.

Como vimos al final del capítulo 6, un buen método para este caso es el FFS, que nosotros llamamos en español el método del atajo. El método del “atajo” es una aplicación que se lleva a cabo en una simulación computacional, nos ayuda a seguir un camino rápido llevando el sistema de un estado meta estable [16, 17,



b) Al definir  $Q$ , nosotros definimos que el sistema está en el estado A (disuelto) siempre que  $Q < \lambda_0$ , donde  $\lambda_0$  es el estado límite inferior, y definimos que estará en el estado B (cristal) siempre que  $Q > \lambda_n$ , donde  $\lambda_n$  es el límite superior del estado B.

La descripción técnica de lo anterior es:

1.- Colocamos aleatoriamente las partículas en el espacio fase. Con esto definimos las condiciones de nuestra simulación. (definimos potenciales de interacción, modelo del agua y de los iones, colectivo “ en este caso NPT”, número de partículas, temperatura, presión, radio de corte, tiempo de integración, número de configuraciones, entre otros).

2.- Hacemos una corrida de fuerza Bruta, con la intención de encontrar la lambda cero, que es el limite inferior donde nuestro sistema de iones esta disuelto y que además nos da el tiempo para calcular la velocidad de nucleación. (figura 2.2. )

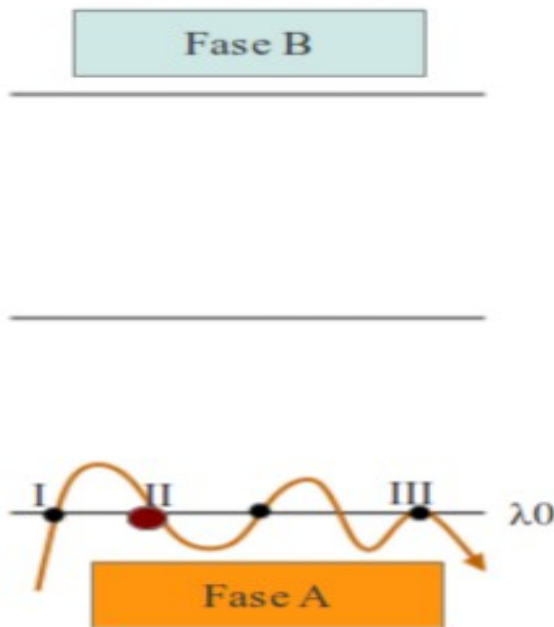


Figura 2.2. En esta figura podemos ver un área amarilla que representa a nuestros iones en solución acuosa en una configuración inicial, que al realizar un corrida el cumulo de mayor tamaño oscila sin llegar a  $\lambda_1$ . Esto es para obtener una configuración donde iniciara la corrida del las trayectorias.

3.-Una vez ejecutado el paso 2, tenemos una serie de puntos donde el parámetro de orden llegó a ese nivel  $\lambda_0$ , estos punto pueden ser de la siguiente forma:

I.- Llegó desde un nivel inferior a este nivel de lambda cero

II.-llegó de un nivel superior a este nivel lambda cero

III.-permaneció en este nivel de lambda cero

En cada uno de estos casos guardamos la configuración correspondiente.

Hemos visto que la probabilidad de que avance desde el estado A al estado B es mayor si tomamos una configuración del inciso I.

c) Ya que las transiciones de A a B, y viceversa, son raras, la mayor parte del tiempo Q tampoco será más pequeño que  $\lambda_0$ , o más grande que  $\lambda_n$ . La idea clave del método del “atajo” es usar una serie de hipersuperficies en el espacio fase, también llamadas “interfases”, cada una identificada por un valor del parámetro de orden para llevar al sistema del estado A a un estado B como una manera de “atajo”.

1.- Una vez que tenemos estas  $\lambda_0$ , debemos de proponer ciertos niveles  $\lambda_i$  que el sistema vaya alcanzando hasta llegar al estado B.

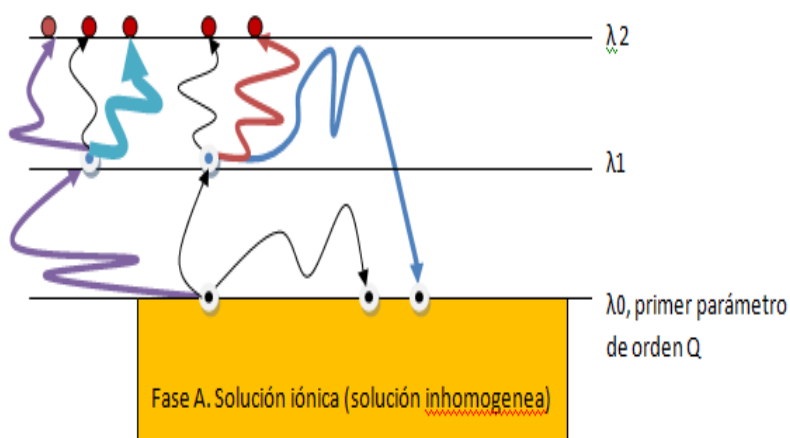


Figura 2.3.. En esta figura podemos ver las trayectorias que sigue una vez aplicado el método.

2.- Tomando un punto del inciso I del paso 3 de b, iniciamos corridas secuenciales que cambian la velocidad de las partículas. De ahí una vez que alcanzan el siguiente nivel  $\lambda_i$  se genera otra serie de corridas secuenciales. Así sucesivamente hasta alcanzar el estado B o regresarse al estado A.

d) Repitiendo la misma operación para los interfaces subsecuentes, uno tiene para cada interfaz  $i$  una estimación de la probabilidad  $P(\lambda_i | \lambda_{i+1})$ , que es la probabilidad de tener una trayectoria que llegue a la interfase B que viene desde A. Figura 2.4.

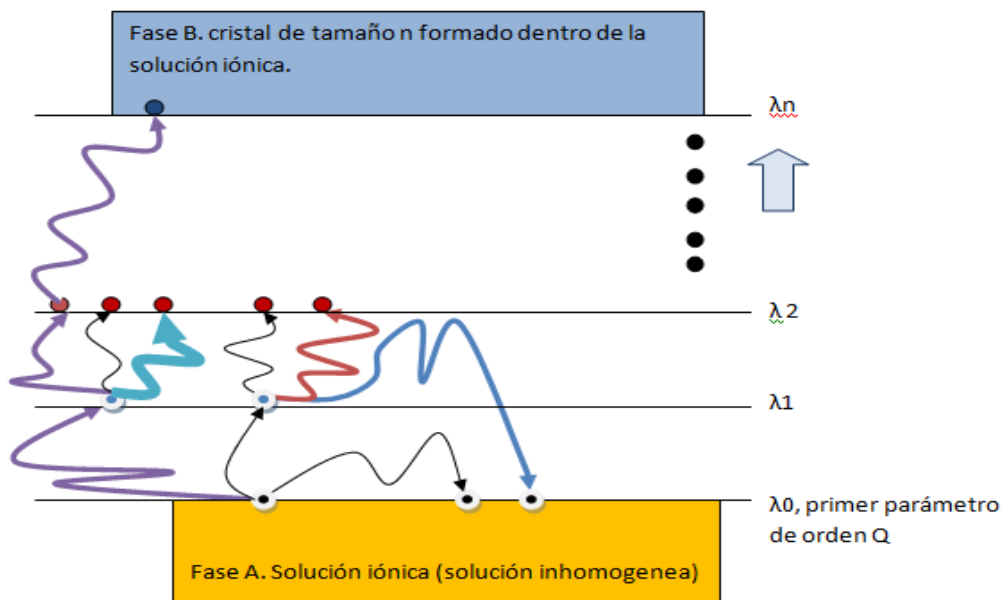


Figura 2.4. En esta figura podemos ver una trayectoria que alcanza la fase B (nucleación).



La aplicación del método del “atajo” implica:

1.-Definir el parámetro de orden  $Q$  a seguir.

Este parámetro lo definimos por medio del cúmulo de mayor tamaño, que se formara eventualmente avance la simulación ya que al principio las moléculas están ordenadas aleatoriamente.

2.-Definir en el espacio fase las condiciones a cambiar para continuar la dinámica de manera estocástica.

Esto se hizo por medio de cambiar la velocidad de las partículas en la dinámica cuando el tamaño del cúmulo alcanza el siguiente valor del parámetro de orden.

3.-Al alcanzar el cúmulo de mayor tamaño el valor de  $\lambda_i$ , debemos detener la dinámica y generar  $n$  distintas trayectorias cambiando la velocidad de las partículas para que lleguen al siguiente valor de  $\lambda$  o se regresen al origen que tiene valor  $\lambda_0$ .

Esto lo logramos monitoreando el parámetro de orden.

4.-El paso 3 se debe hacer sucesivamente hasta que los iones lleguen a la cristalización.

Entonces, hay que hacer el seguimiento de cada trayectoria y cada vez que el tamaño del cúmulo alcanza el siguiente valor de  $\lambda_i$  hay que generar nuevas trayectorias. Esto es un reto grande ya que al generar una dinámica como esta se tiene que hacer, por ejemplo para un lance de 3 trayectorias sucesivas con nueve valores de  $\lambda$  se tendrían 6mil trayectorias que tendrían que analizarse. Esto lo logramos automatizar por medio de un procedimiento en Linux con el cual a partir de una semilla (directorio inicial) generamos la dinámica de cada trayectoria desde el estado inicial, cuando los iones están disueltos, hasta que los iones alcanzan la formación de cúmulos grandes. El procedimiento toma en cuenta los casos en que el sistema se regresa al estado inicial.

5.-Se debe analizar y seguir todas las trayectorias, ya que el método así se define.

Esto lo hemos logrado con otro procedimiento en Linux que permite seguir cada

una de las trayectorias y al final nos indica el camino que siguió el parámetro de orden, puede ser por su tamaño o por su energía.

El método de FFS, indica que la velocidad de nucleación es calculada como un producto de dos términos: el flujo en que las trayectorias estocásticas que comienzan en el estado inicial cruzan su límite  $\lambda_0$ , tiempos en que la probabilidad que estas trayectorias pueden alcanzar el estado final de la transición. La velocidad de nucleación R puede ser obtenido por la ecuación 2.1.:

$$R = \Phi_{A \rightarrow 0} \cdot P_{0 \rightarrow B} = \Phi_{A \rightarrow 0} \cdot \prod_{i=0}^{n-1} P_{i \rightarrow i+1} \quad \text{ec.2.1.}$$

Aquí  $\Phi_{A \rightarrow 0}$ , es el estado-estacionario de trayectorias que cruzan el estado A límite inferior, el cual es el número de cruces de  $\lambda_0$  por unidad de tiempo y volumen ( $N_{A \rightarrow 0}$ ), y  $N_{0 \rightarrow B}$  es la probabilidad total de estas trayectorias, al principio en la primer interfaz y así sucesivamente a través de la lambdas i hasta que se logre alcanzar el estado final B.

En la práctica el flujo se puede calcular a partir de una primer corrida en bruto, donde obtenemos  $\lambda_0$ . Como se ve en la ec 2.2.

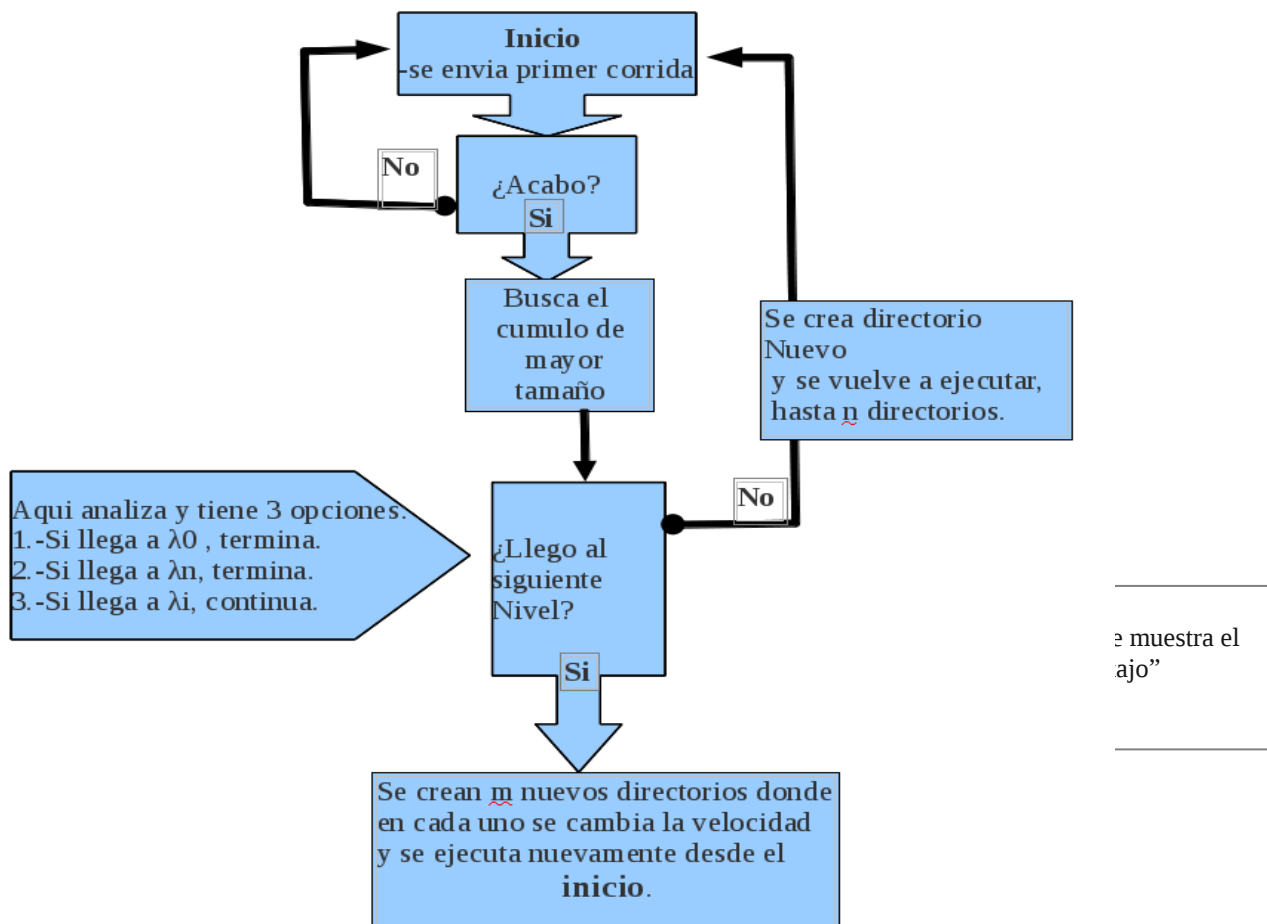
$$\Phi_{A \rightarrow 0} = \frac{N_{A \rightarrow 0}}{tV} \quad \text{ec 2.2.}$$

Donde V es el volumen de la caja de simulación y t es el tiempo promedio que que esta oscilando en la fase A, alrededor de  $\lambda_0$ .  $N_{A \rightarrow 0}$  son los cruces que ocurren al estar oscilando en esta zona. El tiempo que permanece en  $\lambda_0$ . No es tomado en cuenta.

## Diagrama secuencial del método.

La siguiente es una descripción de la ejecución del método usando bash [ Bash (Bourne again shell) es un programa informático cuya función consiste en interpretar órdenes desde la terminal de Linux.]

Esta ejecución es en forma simultanea al correr GROMACS, y es por medio de scripts programados en ambiente Bash dentro de linux.



## Resultados

Una vez que implementamos el método, es muy importante tener la forma de dar seguimiento a su desempeño, a continuación les presento la manera en que lo hacemos.

Ejecutamos un script que ingresa a cada directorio y verifica cuando es el último, el nivel de lambda i en que está, la fecha en que se ejecutó y guarda el directorio. Figura 2.6.

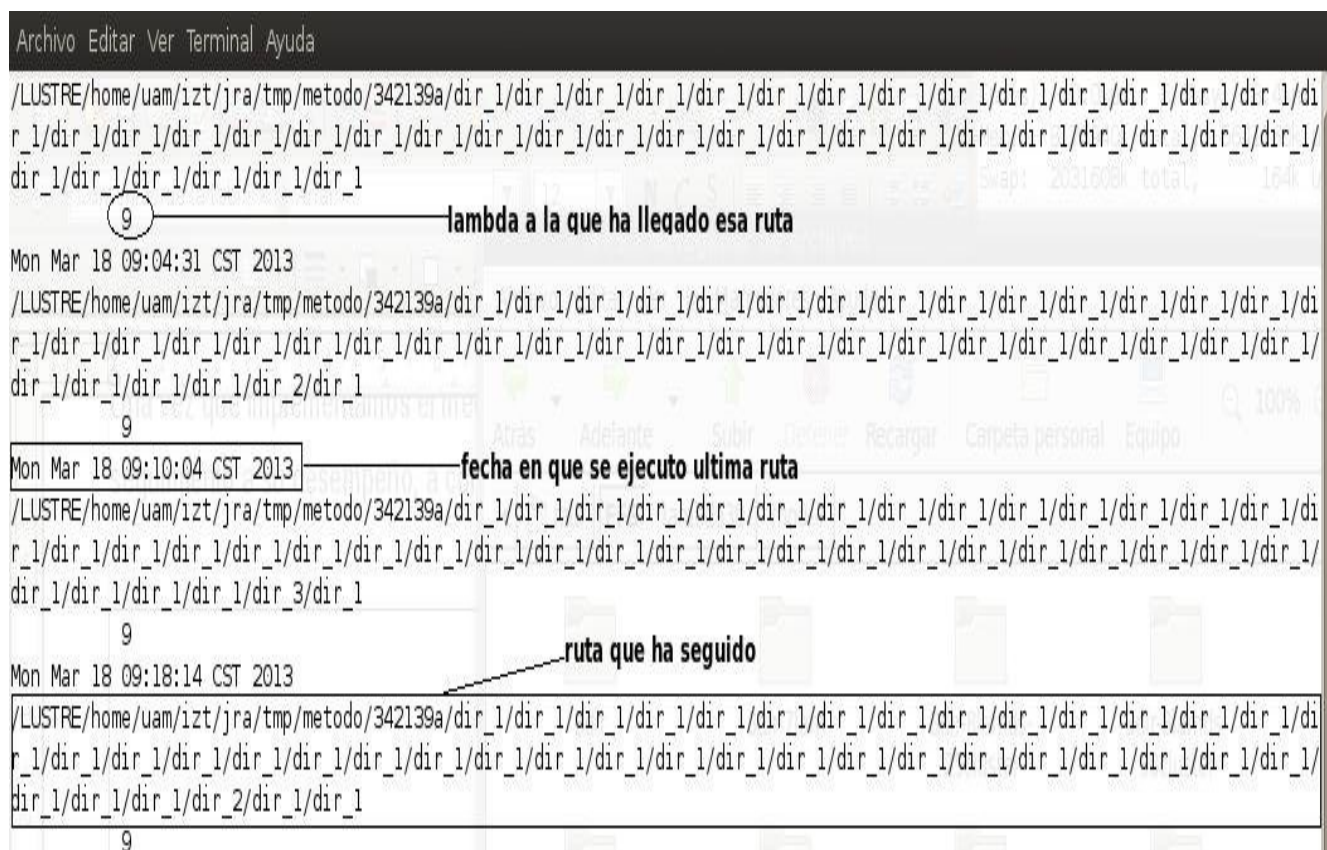


Figura 2.6.. En esta figura se muestra una foto de una terminal Linux que abre un archivo que contiene las n trayectorias que están ejecutándose o que ya terminaron y nos muestra 3 cosas importantes para dar seguimiento al metodo.  
1.-Directorio de la ruta.  
2.-Fecha en que se ejecuto fin de esa ruta.  
3.-Nivel de lambda i que alcanzo.

De manera simultanea guardamos la lambda i que alcanzó la ruta y la guardamos en un archivo, que podemos gráficar de manera continua y así de manera gráfica

tenemos el avance de las rutas respecto al nivel de lambda i que alcanzan, figura 2.7.

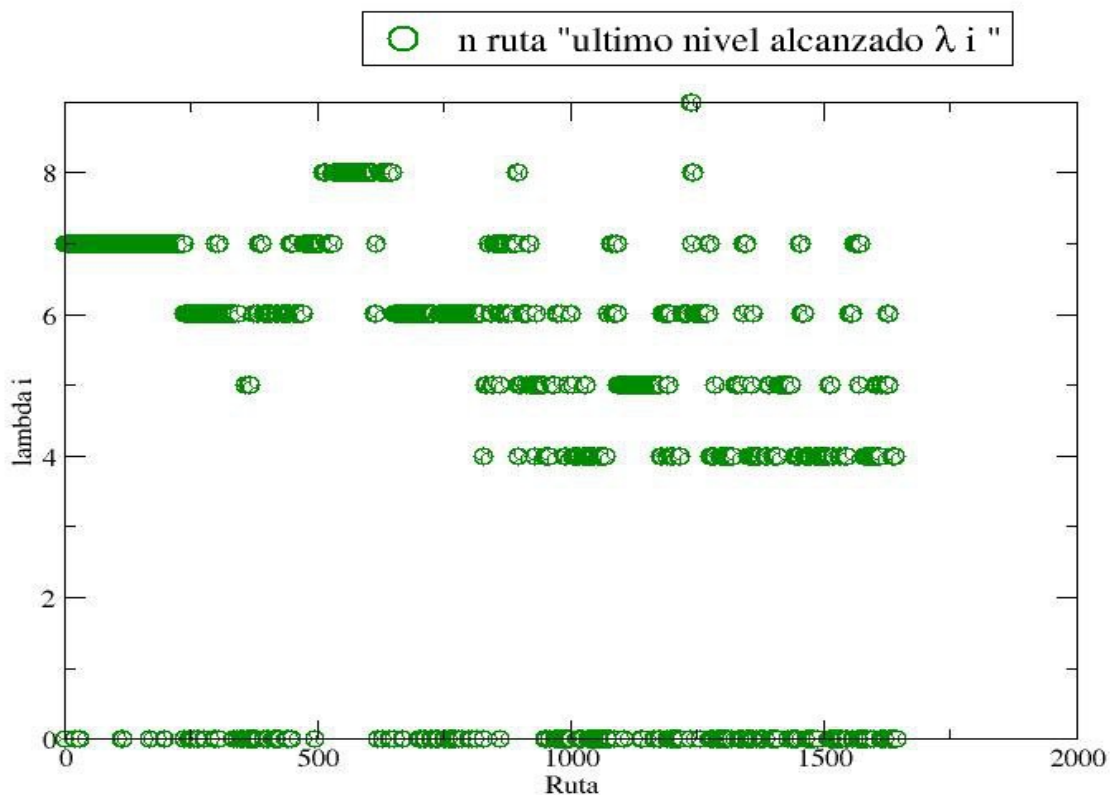


Figura 2.7. En esta figura se muestra una gráfica que relaciona el nivel de lambda i alcanzado por cada ruta en un tiempo x , y que podemos ver continuamente para ver el Avance de cada trayectoria que se genera.

Contiene las n trayectorias que están ejecutándose o que ya terminaron y nos muestra 3 cosas importantes para dar seguimiento al metodo.

- 1.-Si llego a la fase B (lambda 9 en este caso).
- 2.-Si se regreso a fase A (lambda 0).
- 3.-Nivel de lambda i en el que está en ese momento..

Puesta en marcha de la simulación usando DM

Usamos el colectivo Isotérmico-Isobárico NPT, con un número de moléculas totales 864, temperatura 300K, presión 1 bar.

La aplicación del método de FFS “El atajo” tenía grandes retos , que eran:

1.-Definir el parámetro de orden  $Q$ .

-Este parámetro lo definimos por medio del cúmulo de mayor tamaño

2.-Definir en el espacio fase las condiciones a cambiar para continuar la dinámica.

-Esto se definió por medio de cambiar la velocidad de las partículas en la dinámica al alcanzar el parámetro de orden  $Q$ .

3.-Al alcanzar el cúmulo de mayor tamaño cada nivel , debemos detener la dinámica y hacer  $n$  distintas trayectorias cambiando su velocidad para que alcancen el siguiente nivel o se regresen al origen.

-Esto lo logramos monitoreando el parámetro de orden

4.-Esto se debe hacer sucesivamente hasta alcanzar la nucleación, entonces hay que hacer el seguimiento de cada trayectoria y generar más al alcanzar el otro nivel. Un reto grande ya que al generar una dinámica que cada nivel por ejemplo lance 3 trayectorias y si tenemos 9 niveles y si todas fueran favorables , tendríamos 19,683 trayectorias al final que tendríamos que generar y luego analizar.

-Esto lo logramos automatizar y desde una semilla (directorío inicial) generamos toda la dinámica hasta que cada trayectoria alcanza la nucleación o se regresa a su origen.

5.-Se debe analizar todas las trayectorias, ya que el método así se define.

-Hemos logrado un método de análisis que sigue la trayectoria de nucleación.

Figura 2.7.

### **3 Validación del método**

Para validar este método, realizamos simulaciones con campos de fuerza de iones que sabemos de antemano su comportamiento, el campo de fuerza que ocupamos es el TIP4P/ $\epsilon$  aquí antes mencionado y iones de NaCl de 2 trabajos previamente estudiados, uno que forma cúmulos grandes en concentraciones diluidas [19] y otro que no forma cúmulos grandes en soluciones sobresaturadas

[20] .

	$\sigma_{\text{Na-Na}}$	$\epsilon_{\text{Na-Na}}$	$\sigma_{\text{Cl-Cl}}$	$\epsilon_{\text{Cl-Cl}}$
Lu Sun et al [19]	3.33	0.011598	4.42	0.49
In Suk Joung et al [20]	2.42	1.4755	5.42	0.053492

Tabla 3.1. Parámetros de Lennard-Jones para el NaCl. Las unidades de  $\sigma$  son Å , de  $\epsilon$  son  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

### Sistemas

- 1.-Iones de NaCl de Lu Sun et al [19], que forma cúmulos grandes a soluciones diluidas.
- 2.-Iones de NaCl de In Suk Joung et al [20], que no llega a la forma cúmulos grandes en solución saturada.

### Sistema 1 (Iones de Lu Sun et al [19]):

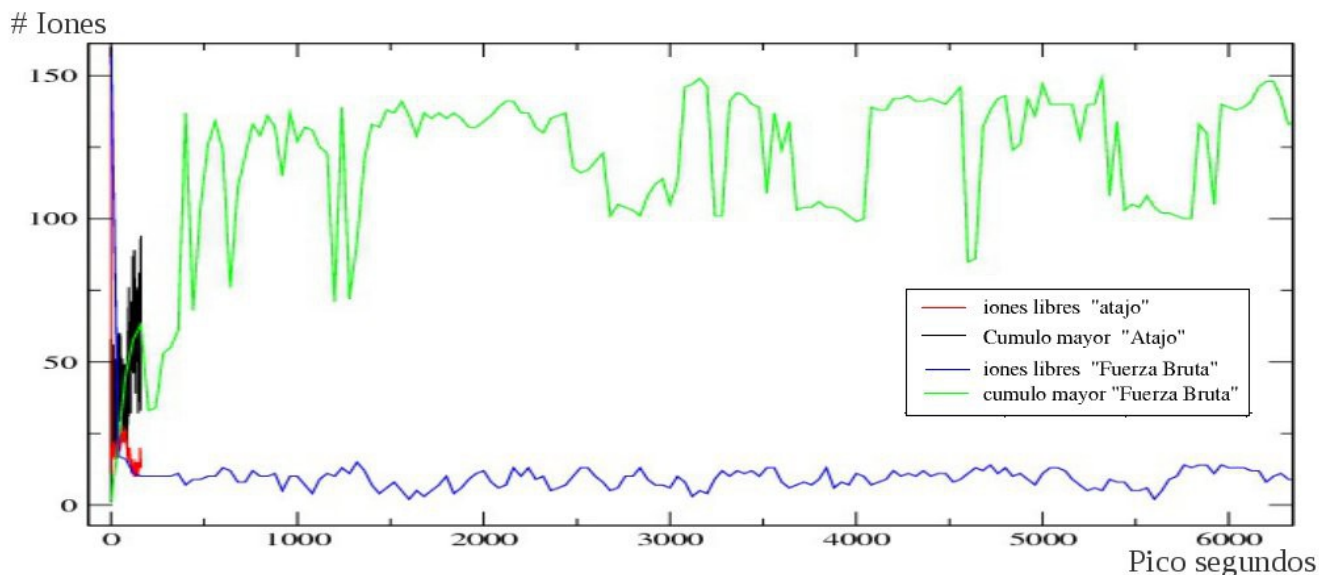


Figura 3.1. Representa la formación y seguimiento del cúmulo de mayor tamaño con respecto al tiempo, la línea verde representa la formación del cúmulo de mayor tamaño en fuerza bruta y la línea azul los iones libres en fuerza bruta. La línea negra representa la formación del cúmulo de mayor tamaño al aplicar el método del "Atajo" y la línea roja los iones libres al aplicar el método del "Atajo". Al aplicar el método. Pusimos de referencia superior 90 iones para el cúmulo de mayor tamaño.

En la figura 3.1 vemos como al aplicar el método del atajo en un sistema que forma cúmulos grandes en concentraciones diluidas, encuentra mas rápido la nucleación, hemos visto que un buen número para estimar la formación de un cúmulo grande que propicie la nucleación a concentración saturada 6.3 molal de NaCl en agua usando 864 moléculas, es la formación de un cúmulo de 90 iones, así que utilizando ese criterio aplicamos el método y encontramos que todas las rutas que rebasan el nivel crítico y llegan más rápido que usando simulaciones de fuerza bruta. En la figura 3.2. tenemos una ampliación de la figura 3.1, para ver claramente este fenómeno.

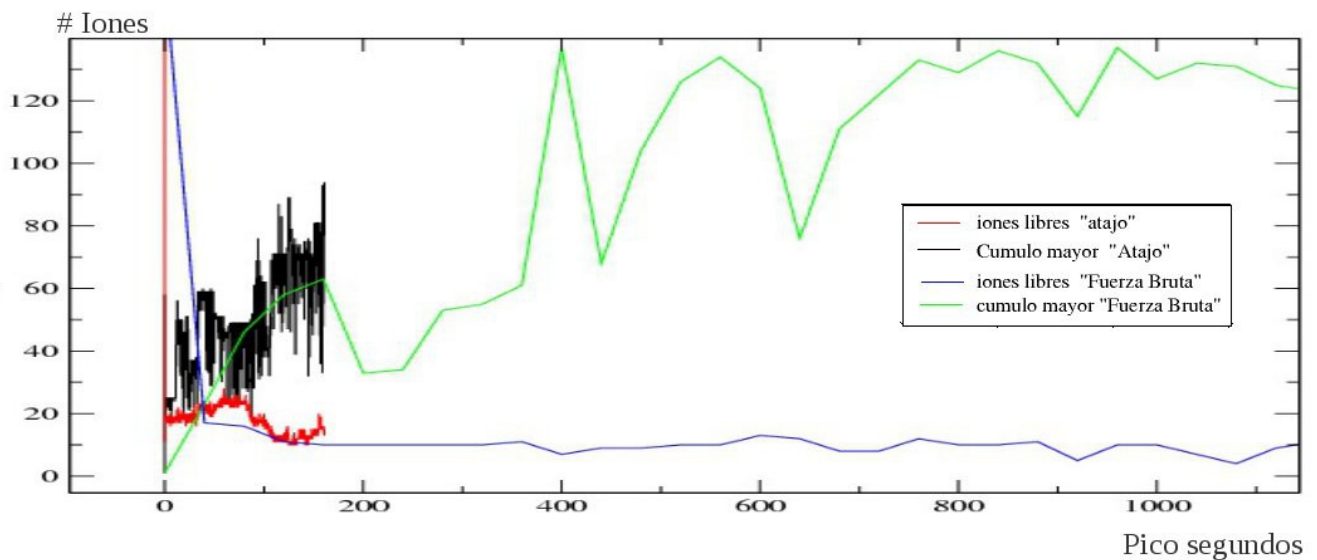


Figura 3.2. Es una ampliación de la figura 3.1. para ver con detalle la aplicación del método con respecto a una corrida en bruto.



## Sistema 2 (Iones de In Suk Joung et all [20]):

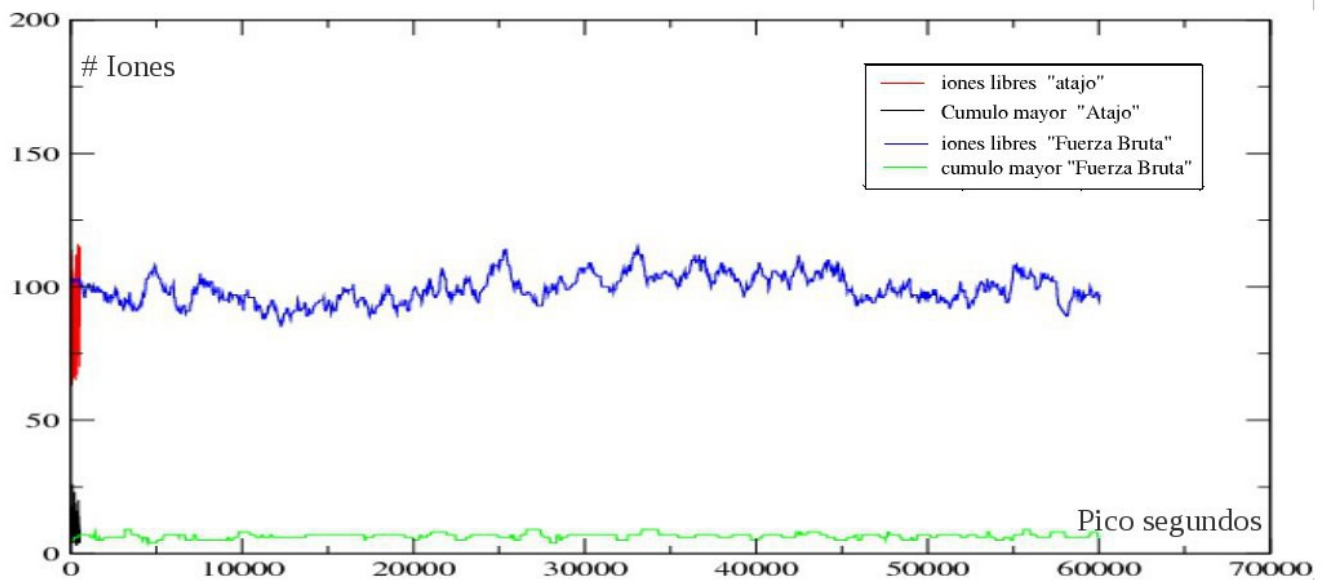


Figura 3.3. Representa la formación y seguimiento del cumulo de mayor tamaño con respecto al tiempo, la línea verde representa la formación del cumulo de mayor tamaño en fuerza bruta y la línea azul los iones libre en fuerza bruta. La línea negra representa la formación del cumulo de mayor tamaño al aplicar el método del "Atajo" y la línea roja los iones libres al aplicar el método del "Atajo".

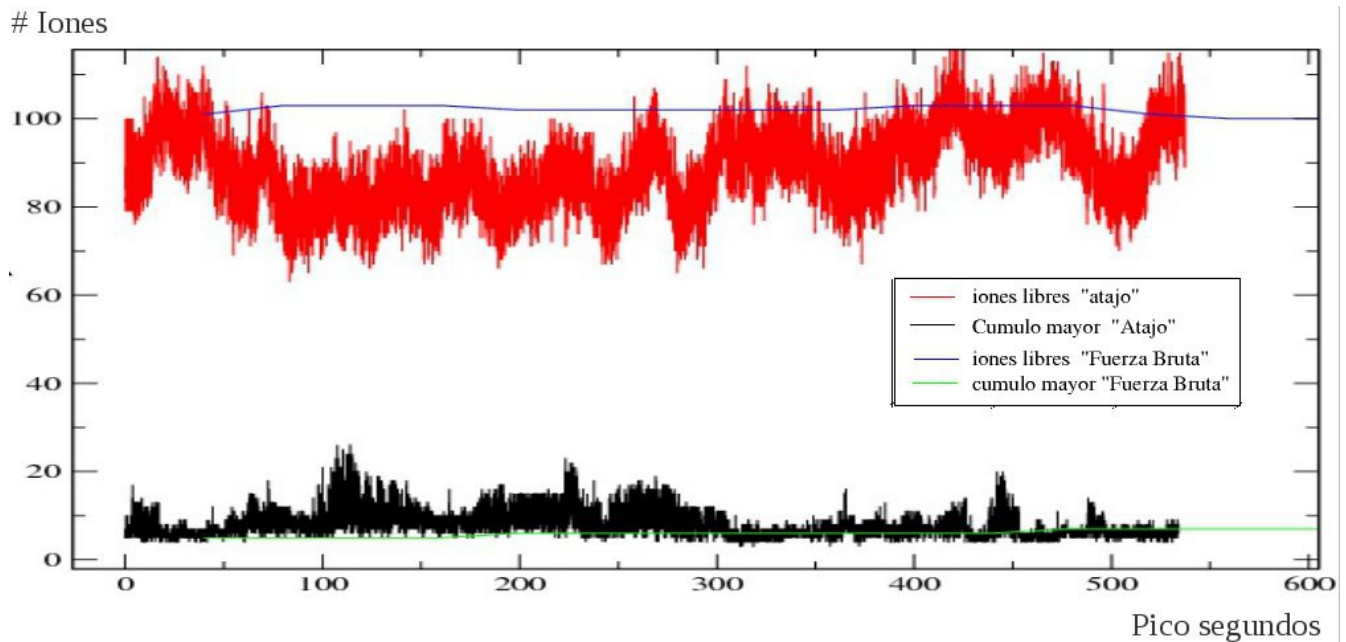


Figura 3.4 Es una ampliación de la figura 3.3. para ver con detalle la aplicación del metodo con respecto a una corrida en bruto.

Algo interesante al aplicar el método del atajo a un sistema que no forma cúmulos grandes en la zona de saturación, que es similar a un sistema diluido respecto a que no forma cúmulos grandes, es que permite ver la diversidad de cúmulos que se forman y como el método induce a su formación. La interacción que se genera por los parámetros de Lennard-Jones impiden que se forme un cúmulo aun más grande que llegue a nuclear como vamos a mostrar a continuación, figura 3.5.

Con esto tenemos la capacidad de estimar la probabilidad de formación de cúmulos en soluciones diluidas y ver como influyen en propiedades como la conductividad eléctrica , viscosidad o difusión.

En la tabla 3.2. tenemos los datos de las  $\lambda_i$  , respecto al numero de iones que puede alcanzar el cúmulo de mayor tamaño y que es representado por lineas horizontales en la figura 3.5.

De la figura 3.6. podemos ver que al aplicar el método del atajo el sistema creo 531 rutas y que cada ruta alcanzo cierto nivel  $\lambda_i$ , tabla 3.2., de esta información podemos estimar la probabilidad de que se formen ciertos cúmulos y asi estimar en ciertas rutas la viscosidad por ejemplo y ver como influye esta creación de cúmulos.

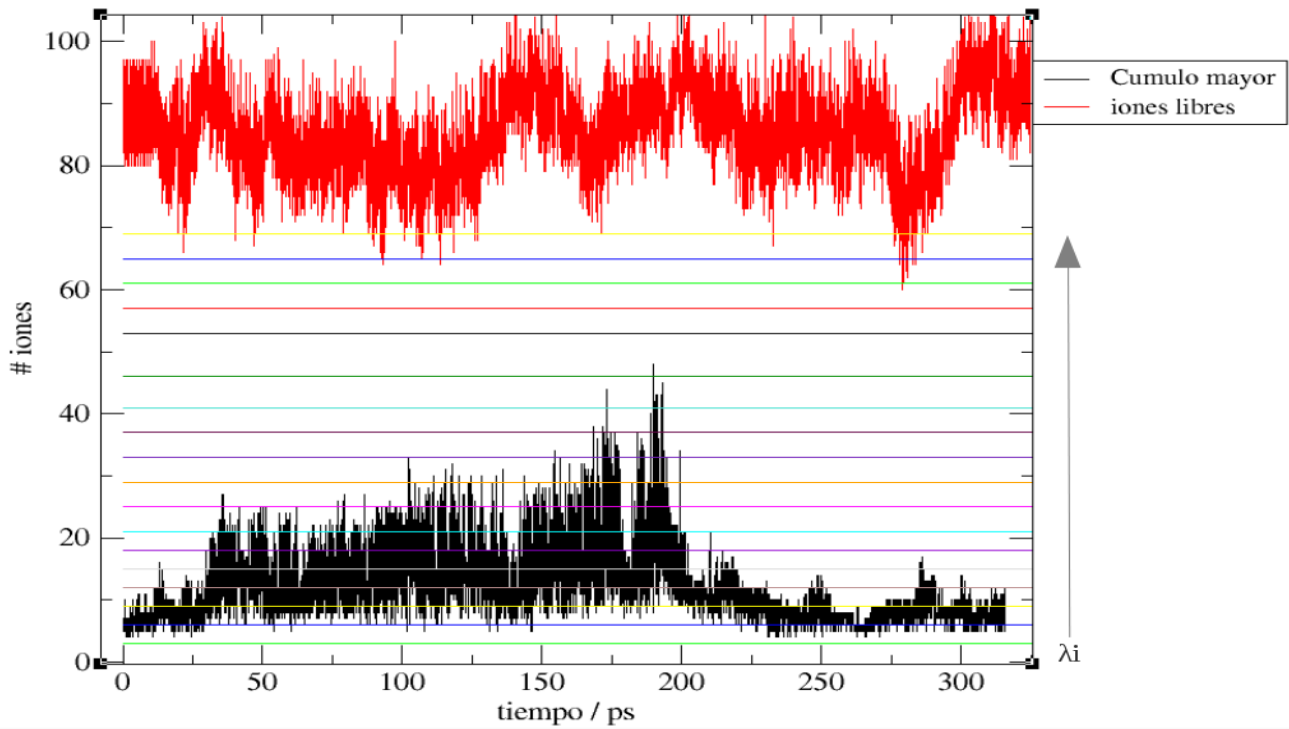


Figura 3.5. representacion de una ruta despues de aplicar el metdo del atajo a una solucion saturada que no precipita. Las lineas de color empezando por la verde ilustran cada nivel que se propone para aplicar el metdo del atajo.

lambda $\lambda_i$	# iones
0	3
1	6
2	9
3	12
4	15
5	18
6	21
7	25
8	29
9	33
10	37
11	41
12	46
13	53
14	57
15	61
16	65

Tabla 3.2. Contiene el valor de lambda i respecto al numero de iones que contiene.

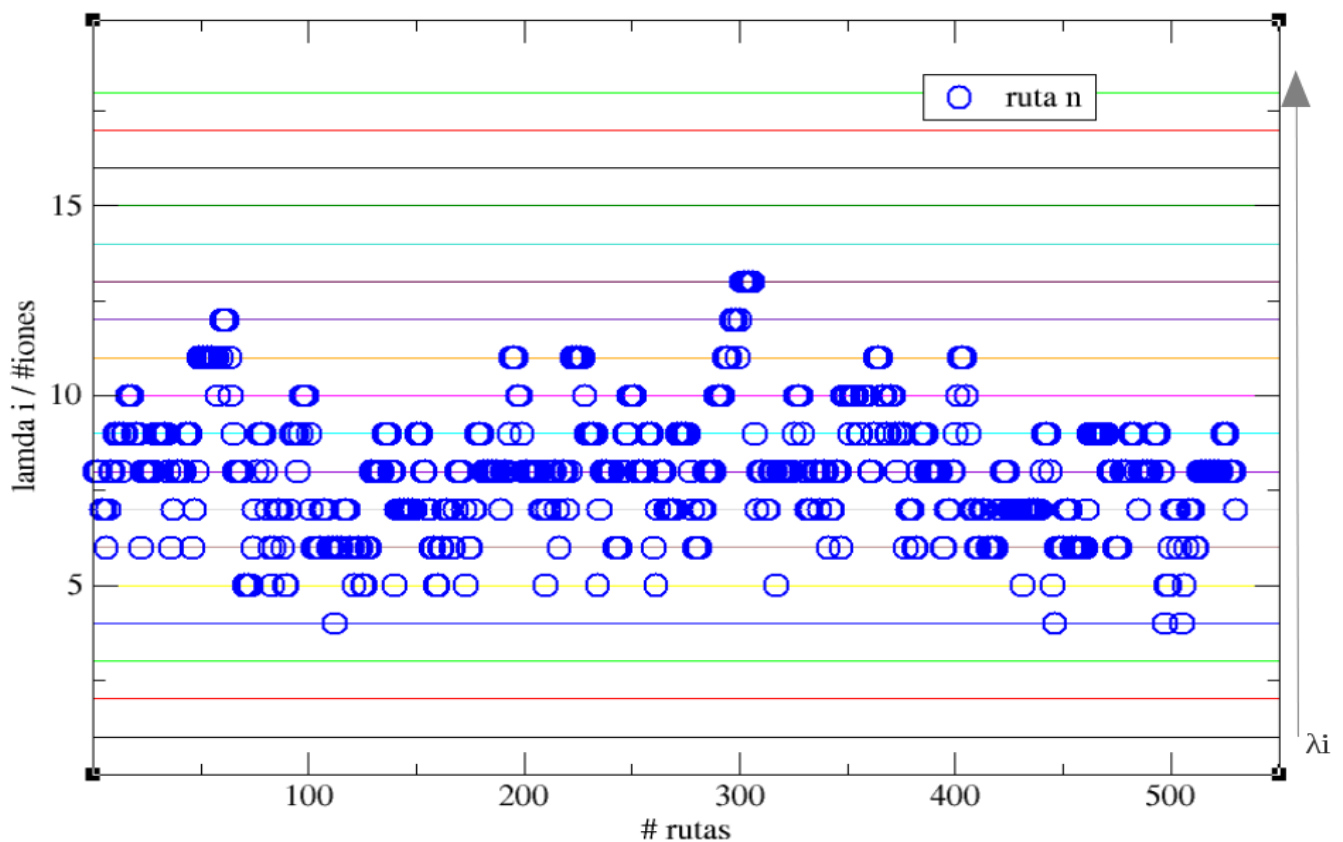


Figura 3.6. Muestra las 531 rutas que se formaron al aplicar el metodo del atajo en una concentración saturada de NaCl con los potenciales que no precipitan [20] , donde vemos por niveles el cumulo de mayor tamaño que se alcanzo y así se puede estimar la probabilidad de formación de cierto tamaño de cumulo en una solución.

#### 4. Velocidad de nucleación para el NaCl en solución saturada.

En esta parte calculamos la velocidad de nucleación para el NaCl en solución saturada (6.3 molal), usando los modelos del agua TIP4P/ε y el TIP4P/05 y el campo de fuerza para los iones de NaCl propuesto por Alejandre et al [21].

Como primer paso partiendo desde una configuración inicial, donde las moléculas están en los vértices de la caja de simulación (colocados aleatoriamente). Iniciamos con una corrida corta para estabilizar el sistema como se ven en las figuras 4.1 y 4.2. Procedemos a correr 800 pico segundos ambos sistemas, como se ven en las figuras 4.3. y 4.4. para obtener de estas simulaciones el flujo (que está en función del número de cruces alrededor de  $\lambda_0$ , tiempo que está en la fase

A y el volumen de la celda de simulación), como lo establece el método del “atajo” y también definimos  $\lambda_0$ , como se ve descrito por la línea horizontal azul.

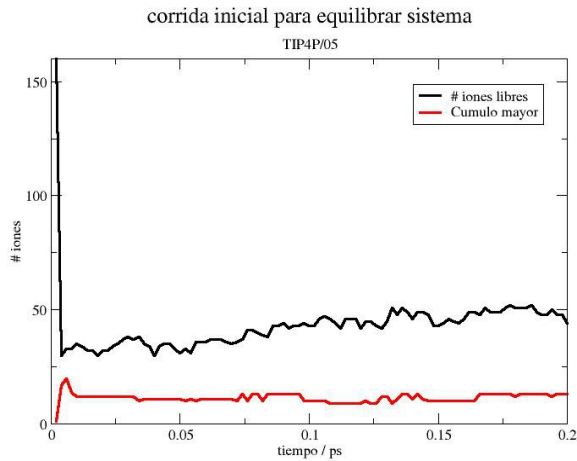


Figura 4.1. muestra una corrida inicial , desde un configuración aleatoria en la celda de simulación , usando el modelo del agua TIP4P/05 y los iones propuestos por Alexandre et al [21].

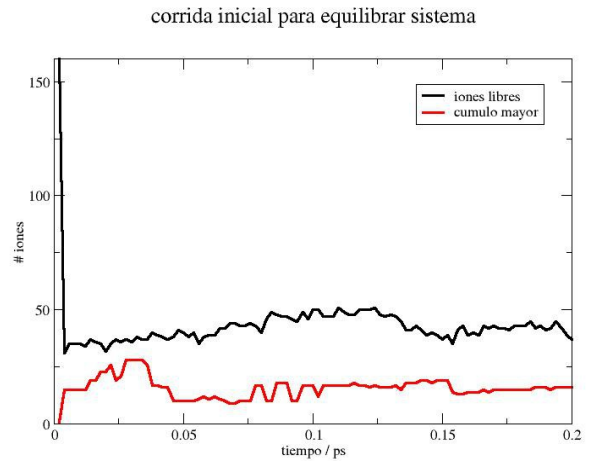


Figura 4.2. muestra una corrida inicial , desde un configuración aleatoria en la celda de simulación , usando el modelo del agua TIP4P/ε y los iones propuestos por Alexandre et al [21].

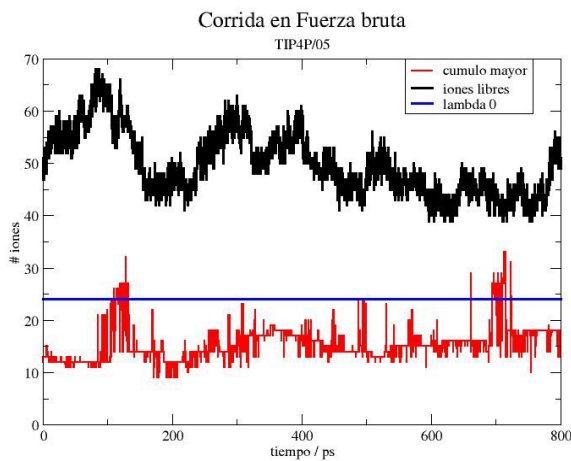


Figura 4.3. Muestra una corrida continua del sistema de la figura 4.1. para obtener el flujo del sistema.

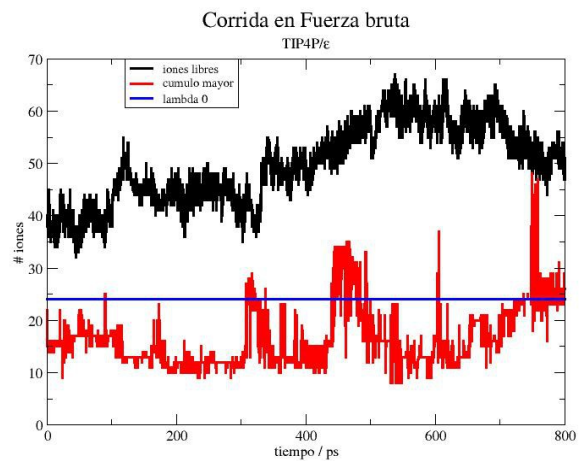


Figura 4.4. Muestra una corrida continua del sistema de la figura 4.2. para obtener el flujo del sistema.

En las figuras 4.5. y 4.6. vemos la distribución de iones libres en verde y el cambio

del cúmulo de mayor tamaño en azul para las corridas que se muestran en las figuras 4.3 y 4.4. Esto nos ayuda a tener otro criterio para la elección de  $\lambda_0$ .

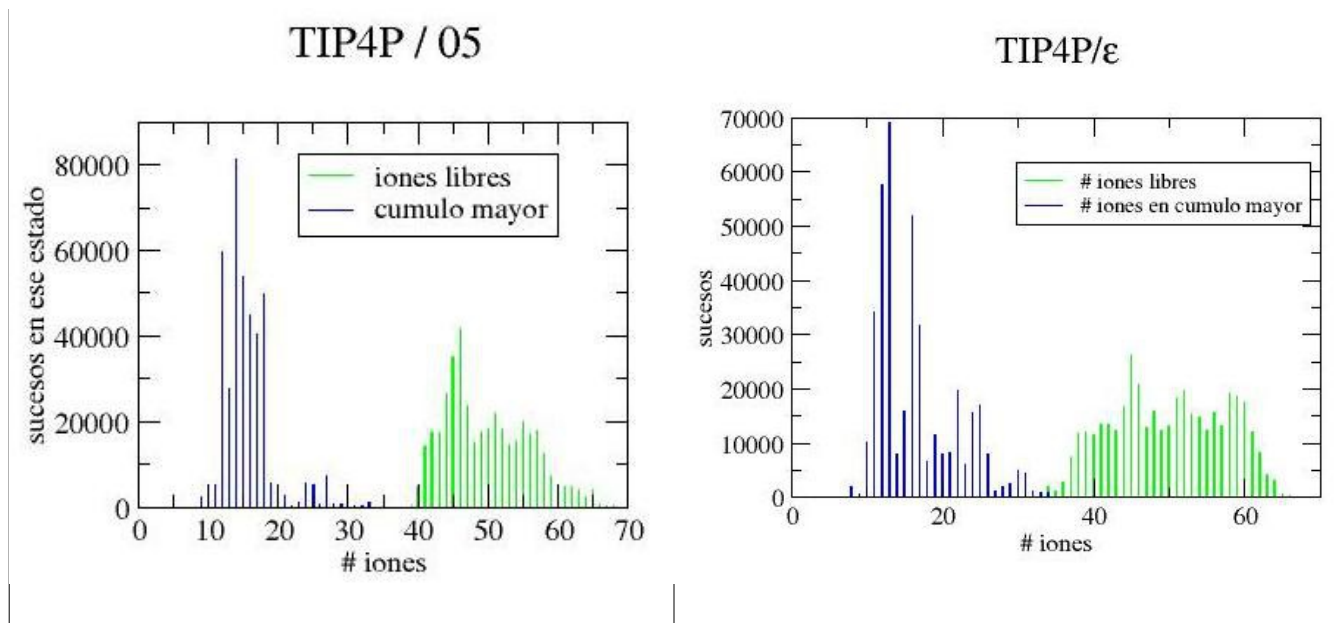


Figura 4.5. muestra la distribución en el tiempo de los iones libre (verde) y del cúmulo de mayor tamaño (azul) en la corrida continua que nos define el flujo, para el sistema de la figura 4.3.

Figura 4.6. muestra la distribución en el tiempo de los iones libre (verde) y del cúmulo de mayor tamaño (azul) en la corrida continua que nos define el flujo, para el sistema de la figura 4.4.

De las figuras anteriores podemos calcular el flujo, como lo muestra la tabla 4.1.

Modelo agua	N cruces	T total / ps	T en $\lambda_0$ /ps	$T_A$ en fase A /ps	T p/flujo / ps	V prom $m^3$	Flujo $s^{-1} m^{-3}$
TIP4P/05	29	800	10.9	598.65	587.75	2.34E-026	2.11E+036
TIP4P/ε	39	800	30.92	467.14	436.22	2.36E-026	3.79E+036

Tabla 4.1. Muestra el calculo del flujo , que es descrito por el metodo del atajo y que nos ayuda a calcular la velocidad de nucleacion.

Se propusieron los siguientes valores de lambda , para aplicar el método del “atajo”.

	Tip4p/05			Tip4p/ε
lambda	# iones		lambda	# iones
(Fase A) 0	24		(Fase A) 0	24
1	26		1	26
2	36		2	36
3	39		3	39
4	46		4	46
5	58		5	58
6	70		6	70
7	82		7	82
8	94		8	94
(Fase B) 9	100		(Fase B) 9	100

Tabla 4.2. Muestra el valor de lambda i, propuesto para aplicar el metodo del “atajo” en los sistemas propuestos.

Una vez hecho lo anterior se ejecuta el método en cada sistema para encontrar la probabilidad entre cada nivel descrito por las lambdas y de ahí encontrar la probabilidad total.

Tenemos la siguientes tablas 4.3. y 4.4., que nos muestran como se fueron alcanzando los distintos niveles y en cada nivel las rutas que regresaron a la fase A. Así que en cada nivel el cálculo de la probabilidad es obtenido al multiplicar las rutas que se enviaron por las que llegaron entre las que se enviaron. Las tablas Muestra el valor de lambda i, las rutas que llegaron desde un nivel i-1 , cuantas no llegaron y se regresaron a la fase A, la cantidad de semillas de las cuales van a producirse 3 por cada una y de tal forma tenemos las que partieron. El cálculo de la probabilidad por nivel y al final la probabilidad total.





Velocidad de nucleación para el sistema TIP4P/05 y iones generados dentro de nuestro grupo. Es:

$$R=7.38 *10^{35}\text{seg}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

Velocidad de nucleación para el sistema TIP4P/ε y iones generados dentro de nuestro grupo. Es:

$$R=8.91 *10^{35}\text{seg}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

De acuerdo a los experimentos realizados por Buckle y Ubbelohde [22,23,24], que cabe mencionar son los únicos que hay con respecto a la velocidad de nucleación del NaCl, tenemos que el valor experimental para la velocidad de nucleación es del orden de:

$$R\sim O *10^{16}\text{seg}^{-1} \text{ m}^{-3}$$

donde  $O$  representa un valor no significativo con respecto a  $10^{16}$ . Al compararlo con nuestros resultados tenemos una sobreestimación de 19 ordenes de magnitud de este valor para la velocidad de nucleación del NaCl. Hay trabajos como el realizado por Huang et al [25] que reportan para una temperatura de 550 K una velocidad de nucleación del orden de  $O *10^{36}\text{seg}^{-1} \text{ m}^{-3}$  y otro realizado por Koishi et al. [26] donde reporta para temperaturas de 640K y 740K una velocidad de nucleación del orden de  $O *10^{35}\text{seg}^{-1} \text{ m}^{-3}$  lo que por el momento nos lleva a resultados similares con estos trabajos , dejando abierto el campo.

# Conclusiones.

De hecho, en general los eventos raros, tales como la nucleación, no puede ser simulados utilizando un enfoque de fuerza bruta, ya que es su reproducción altamente eventual. A pesar de esta condición de especial dificultad conceptual, se han producido una serie de interesantes avances en la metodología y el ingenio en la obtención de métodos para estudiar estos problemas que se consideraron fuera del alcance de simulación molecular, ya son en principio accesibles para su estudio, teniendo retos importantes.

Implementamos y validamos el método de “el atajo”, (FFS Fast Forward Sampling) en GROMACS y en el programa generado dentro de nuestro grupo. Esto nos llevo a entender la metodología utilizada para programar estos sistemas. Se eligió el método de “el atajo”, por que permite obtener la distribución estacionaria en la región inestable entre dos estados A y B, además de añadir las aportaciones de las trayectorias que comienzan en A y llegan a B o se regresan a A. Así una vez que tenemos estas rutas podemos obtener la velocidad de nucleación por medio del estado estacionario inicial y su probabilidad de llegar a B o regresar a A.

Por primera vez se aplico el método del Atajo en el estudio de la nucleación de NaCl en agua a condiciones ambientales. Con este método se tiene un criterio mas para avanzar hacia el estudio en principio de soluciones menos concentradas y la formación de cúmulos, así como el estudio de mas sales en disueltas en agua u otros solventes. No es un parámetro definitivo en estos estudios, pero si ayuda en varios aspectos como el describir una probabilidad del donde el sistema esta mas tiempo y si llegara de la fase A a la fase B y en que cierta estadística.

Cabe mencionar que este método puede ayudar como soporte para reparametrizar los campos de fuerza de los iones, pero se debe ser muy cuidadoso en el manejo y uso de este método ya que al ser estadístico, tenemos que cerciorarnos que tenga una buena cantidad de datos para obtener en cada paso un valor que se aproxime a lo que esperamos reproduzca la evolución de estos sistemas.

## Bibliografía.

- [1] Special issue on crystal growth and nucleation: Faraday Discuss., **136**, 1 (2007)
- [2] De Yoreo, J. J.; Burnham, A. K.; Whitman, P. K. Developing ., Int. Mater. Rev. **47**, 113 (2002),
- [3] Reichert, P.; McNemar, C.; Nagabhushan, N.; Nagabhushan, T. L.; Tindal, S.; Hruza, Cryst. **5**, 441 (1995).
- [4] Brange, J. Galenics of Insulin; Springer: Berlin, 1987.
- [5] Long, M. L.; Bishop, J. B.; Nagabhushan, T. L.; Reichert, P.; Smith, G. D.; DeLucas, L. J. J. Cryst. Growth **168**, 233 (1996).
- [6] Matsuda, S.; Senda, T.; Itoh, S.; Kawano, G.; Mizuno, H.; Mitsui, Y. J. Biol. Chem. **264**, 13381 (1989).
- [7] Peseta, S.; Langer, J. A.; Zoon, K. C.; Samuel, C. E., In Annual Review of Biochemistry; Richardson, C. C.; Boyer, P. D.; Dawid, I. B.; Meister, A., Eds. Annual Reviews: Palo Alto, **56**, 727 (1989).
- [8] Charache, S.; Conley, C. L.; Waugh, D. F.; Ugoretz, R. J.; Spurrell, J. R. J. Clin. Invest. **46** , 1795 (1967).
- [9] Hirsch, R. E.; Raventos-Suarez, C.; Olson, J. A.; Nagel, R. L. Blood **66** , 775 (1985).
- [10] Eaton, W. A.; Hofrichter, J. Sick cell hemoglobin polymeriza- tion. In Advances in Protein Chemistry, Anfinsen, C. B.; Edsal, J. T.; Richards, F. M.; Eisenberg, D. S., Eds. Academic Press: San Diego, Vol. **40**, 63 (1990)
- [11] Vekilov, P. J. Hamaetol. **139**, 173 (2007).
- [12] Berland, C. R.; Thurston, G. M.; Kondo, M.; Broide, M. L.; Pande, J.; Ogun, O.; Benedek, G. B. S. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **89**, 1214 (1992).
- [13] Asherie, N.; Pande, J.; Pande, A.; Zarutskie, J. A.; Lomakin, J.; Lomakin, A.; Ogun, O.; Stern, L. J.; King, J.; Benedek, G. B. J. Mol. Biol. **314**, 663 (2001).
- [14] Dodson, G.; Steiner, D. T. Curr. Opin. Struct. Biol. **8**, 189 (1998).
- [15] Berman, H. M.; Westbrook, J.; Feng, Z.; Gilliland, G.; Bhat, T. N.; Weissig, H.; Shindyalov, I. N.; Bourne, P. E. . = **28**, 235 (2000).
- [16] R. J. Allen, P. B. Warren, and P. R. ten Wolde, Phys.Rev.Lett.**94**, 018104 (2005).
- [17] R. J. Allen, D. Frenkel, and P. R. ten Wolde, Phys.Rev.Lett.**124**, 024102 (2006).
- [18] R. J. Allen, D. Frenkel, and P. R. ten Wolde, Phys.Rev.Lett.**124**, 194111 (2006).
- [19] L.Sun, L. Xin, H. Thomas, T. Yaoqua, L.Caroline,A, Hnas. J. Phys. Chem. B **116**, 3198

(2012)

- [20] I.S.Joung, E.C.Thomas, J. Phys. Chem. B **112**, 9020–9041 (2008).
- [21] J. Alejandre, G.A. Chapela, F, Bresme y J.P. Hansen, J Chem. Phys **130**,174505 (2009)
- [22] E. R. Buckle and A. R. Ubbelohde, Proc. R. Soc. London Ser. A **529**, 325 (1960).
- [23]E. R. Buckle and A. R. Ubbelohde, Proc. R. Soc. London Ser. A **261**, 197 (1961).
- [24]E. R. Buckle , Proc. R. Soc. London Ser. A **261**, 189 (1961).
- [25]J. Huang, X. Zhu and L. S. Bartell, J. Phys. Chem.A **102**, 2708 (1998).
- [26]T. Koishi, K. Yasuoka, and T. Ebisuzaki, J. Chem. Phys. **119**, 11298 (2003).

# Conclusiones generales y perspectivas

Hemos entendido un poco más al agua en cuanto a la generación de potenciales para modelarla usando dinámica molecular se refiere; ajustando en base a la constante dieléctrica como objetivo, encontrando y definiendo el momento dipolar de mínima densidad. Nos ayuda a tener un punto de partida para optimizar los parámetros de ajuste, como vimos para modelos rígidos de 3 y 4 cuerpos, y en segundo termino el ajustar el máximo en densidad. En modelos de 4 cuerpos, una vez hecho este último ajuste se obtienen de manera natural la mayoría de las propiedades que definen al agua, teniendo así un modelo mejor y competitivo en esta área . El mismo momento dipolar de mínima densidad que nos ayuda a ajustar el máximo en densidad en modelos de 4 cuerpos, nos sirve para ajustar el modelo de tres cuerpos, pero el ajuste al valor experimental del máximo en densidad no nos lleva a la reproducción de las demás propiedades de manera natural, principalmente las de transporte, dejando abierto el camino para optimizar estos campos de fuerza.

Sin duda que el mayor aporte es la propuesta de momento dipolar de mínima densidad, como parámetro de ajuste en modelos rígidos de 4 y 3 cuerpos, dejando el reto de la explicación física de este hecho.

El sistema de NaCl - agua ha sido el foco de este trabajo debido a su injerencia en los procesos tecnológicos y biológicos ,además representa el punto de partida para la caracterización de sales y soluciones similares. Como dirección futura, esta el reto para mejorar las sales monovelentes y así como las sales binarias (Tipo I), ya que comparten el mismo comportamiento de fase y reacciones. Explorando efectos tales como la nucleación, el cambio de fase y la reactividad , puede dar lugar a información adicional sobre las tendencias, lo que permite mayor comprensión y posible predicción de comportamientos. Catalizadores, los nanomateriales y la generación de hidrógeno son algunos de los productos que pueden ser el resultado de la continuación del estudio de estos sistemas.

Hemos implementado el método de “el atajo”, FFS (Fast Forward Sampling ) por sus siglas en ingles, al proceso de nucleación usando dinámica molecular, usando el programa de GROMACS , obteniendo resultados que nos indican que se puede obtener mas rápido la ruta de nucleación y algo muy importante que obtenemos es toda la ruta que sigue el cúmulo desde la nucleación hasta el crecimiento del cristal en una solución acuosa. Con este método podemos avanzar mas rápido hacia el estudio en principio de soluciones menos concentradas y la formación de cúmulos , así como el estudio de mas sales en menor tiempo.

## **Perspectivas**

Tenemos muchas perspectivas alrededor de esta tesis, son:

- 1.-Generar un modelo rígido óptimo del agua que principalmente mejore la temperatura de fusión , la coexistencia LV y la presión de vapor. Esto es por medio de optimizar la geometría tanto de modelos de tres como de cuatro cuerpos.
- 2.-Generar nuevos campos de fuerzas para los iones , con toda la experiencia generada en este trabajo.
- 3.-Estudiar la importancia de la constante dieléctrica en mezclas , para describir de manera mas precisa la solubilidad.
- 4.-Generar un campo de fuerzas polarizable que compita con el mejor modelo reportado en el 2013.

# Apendice AI

## TABLAS DE VALORES CALCULADOS

### TIP4P/ $\epsilon$

Este apéndice contiene los valores numéricos de los cálculos realizados al reparametrizar el modelo TIP4P/ $\epsilon$ . Tres tipos de simulaciones se realizan para determinar las propiedades en la fase de líquido, equilibrio líquido-vapor y equilibrios de fase sólido-líquido. Para el líquido las simulaciones se realizaron utilizando 500 moléculas en el ensamble NPT (número constante de partículas, presión y temperatura) y en el ensamble NVT (número constante de las partículas, volumen y temperatura). El equilibrio de fase líquido-vapor y las propiedades interfaciales se obtuvieron utilizando sistemas inhomogéneos en el ensamble NVT con 5,832 moléculas. Las simulaciones de hielo Ih se llevaron a cabo utilizando 768 moléculas con el ensamble anisotrópico NPT implementado en GROMACS.



TABLE 1: Liquid density of water as a function of molecular dipole moment at 240 K and 1 bar for fix LJ values from the TIP4P model and different charge distributions. The dipole moment is given by  $q_H$  and  $l_{OM}=0.15 \text{ \AA}$  or  $0.105 \text{ \AA}$  for the three charges models. The results for  $l_{OM}=0.069 \text{ \AA}$  are for the TIP4Q model where the dipole moment is obtained with  $q_O=0.5e$ . The simulations are performed using 500 molecules for 10 million time steps.

$l_{OM}/\text{\AA}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\mu / \text{D}$
0.15	1.0041	2.18
	1.0002	2.22
	0.9912	2.26
	0.9861	2.28
	0.9856	2.3
	0.9865	2.32
	0.9921	2.34
	1.0000	2.39
0.105	1.0001	2.36
	0.9971	2.38
	0.9952	2.4
	0.9936	2.4345
	0.9981	2.45
	1.0026	2.47
	1.0041	2.49
	1.0071	2.52
0.069	0.9991	2.37
	0.9948	2.39
	0.9933	2.42
	0.9953	2.44
	0.9968	2.47
	1.0024	2.49
	1.0067	2.52
	1.0081	2.54

TABLE 2: Liquid density of water as a function of temperature for rigid force fields of water. The TIP4P-A is for results using the  $\mu_{md}=2.4345$  D ( $q_H=0.527e$  and  $l_{OM}=0.105$  Å) with LJ parameters from TIP4P. The TIP4P-B is for results using the  $\mu_{md}=2.4345$  D,  $\epsilon/k_B=93$  K and  $\sigma_{OO}$  from TIP4P. The last column are results for the TIP4P/ $\epsilon$ . The simulations are performed using 500 molecules.

Model	TIP4P-A	TIP4P-B	TIP4P/ $\epsilon$
T / K	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
240	0.994	0.993	0.987
260	1.006	1.007	0.998
280	1.016	1.010	0.999
300	1.021	1.008	0.996
320	1.021	1.002	0.989
340	1.016	0.993	0.979
360	1.008	0.981	0.966
380	0.997	0.968	0.952

TABLE 3: Dielectric constant for the TIP4P/ $\epsilon$  force field of water at 1.013 bar obtained from NPT simulations. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$ .

T/K	$\epsilon$
238	100.4
256	92.1
273	87.3
300	79.0
323	70.8
373	57.6

TABLE 4: Dielectric constant for the TIP4P/ $\epsilon$  force field of water at different temperatures and pressures. The results are obtained from NPT simulations. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$

P/bar	T/K	$\epsilon$
1.013	300	79.0
100	300	79.3
5852	300	97.6
10000	300	108.2
100	650	1.3
1000	650	19.3
5000	650	27.0
100	870	1.1
1000	870	6.3
5000	870	14.6

TABLE 5: Dielectric constant for TIP4P/ $\epsilon$  water model at different temperatures obtained from NVT simulations along the liquid phase of the liquid-vapor phase equilibrium. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$ . The units of temperature are Kelvins and  $\text{g cm}^{-3}$  for density.

T	273	298	400	500	600
$\rho_L$	1	0.998	0.942	0.839	0.657
$\epsilon$	89.4	78.5	51.8	32.3	18.6

TABLE 6: Thermodynamic properties of rigid models of water at 1 bar and different temperatures obtained in this work from NPT simulations. The units are:  $\text{g cm}^{-3}$  for density,  $K^{-1}$  for  $\alpha$ ,  $m^2s^{-1}$  for self-diffusion coefficient D.

Model	TIP4P/2005			TIP4P/ $\epsilon$		
T/K	$\rho_L$	$10^5\alpha_P$	$10^9D$	$\rho_L$	$10^5\alpha_P$	$10^9D$
240	0.9851	-71.23	0.1852	0.9867	-61.2	0.2141
250	0.9929	-51.13	0.3423	0.9945	-43.06	0.3739
260	0.9978	-32.82	0.6010	0.998	-26.56	0.6578
270	1.0000	-16.09	0.8644	0.9997	-11.45	0.9235
280	1.0002	-0.802	1.1682	0.9993	2.36	1.1939
290	0.999	13.13	1.6430	0.9981	14.94	1.7265
300	0.9967	25.74	2.1048	0.9958	26.33	2.0963
310	0.9935	37.08	2.8515	0.9926	36.53	2.6428
320	0.9894	47.14	3.3919	0.9885	45.58	3.3458
330	0.9843	55.95	3.9504	0.9837	53.47	3.7811
340	0.9789	63.48	4.7134	0.9786	60.18	4.3345
350	0.9727	69.74		0.9726	65.73	
360	0.966	74.7		0.9664	70.06	
370	0.9588	78.35		0.9597	73.19	
380	0.9511	80.65		0.9524	75.09	
390	0.9429	81.58		0.9448	75.72	
400	0.9343	81.09		0.9368	75.05	

TABLE 7: Isothermal compressibility as a function of temperature at 1 bar for TIP4P/2005 and TIP4P/ $\epsilon$  force fields obtained in this work from NPT simulations. The units are Kelvins for temperature and bars<sup>-1</sup> for  $\kappa_T$ .

Model	TIP4P/2005	TIP4P/ $\epsilon$
T	$10^6 \kappa_T$	$10^6 \kappa_T$
240	63.4	59.1
250	58.3	55.6
260	53.9	51.0
270	51.0	48.8
280	48.9	46.8
290	47.5	46.4
300	46.7	45.6
310	46.3	45.2
320	46.5	45.3
330	47.0	45.8
340	47.8	46.8
350	49.0	48.1
360	50.3	49.1
370	52.1	50.3
380	54.2	52.4
390	56.4	54.2
400	59.7	57.2

TABLE 8: Heat of vaporizations,  $\Delta H_v$ , as a function of temperature for the TIP4P/2005 and TIP4P/ $\epsilon$  water models at 1 bar obtained in this work from NPT simulations. The second and third columns are for results with and without corrections, respectively, see equation (5.2). The units of temperature are Kelvins and  $\text{kJ mol}^{-1}$  for  $\Delta H_v$ .

Model	TIP4P/2005	TIP4P/ $\epsilon$	TIP4P/2005	TIP4P/ $\epsilon$
T	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$
240	49.50	48.74	54.57	56.51
250	48.97	48.23	53.91	55.88
260	48.49	47.77	53.33	55.31
270	48.04	47.32	52.77	54.76
280	47.58	46.90	52.21	54.24
290	47.15	46.49	51.69	53.73
300	46.72	46.08	51.17	53.24
310	46.29	45.67	50.66	52.75
320	45.88	45.26	50.17	52.27
330	45.45	44.86	49.68	51.80
340	45.03	44.45	49.21	51.34
350	44.60	44.05	48.72	50.89
360	44.16	43.64	48.26	50.44
370	43.73	43.22	47.80	50.00
380	43.28	42.79	47.33	49.55
390	42.83	42.35	46.87	49.11
400	42.36	41.91	46.42	48.67

TABLE 9: Shear viscosity for the TIP4P/ $\epsilon$  force field of water at different pressures and temperatures obtained from NPT simulations. The units of pressure and temperatures are MPa and Kelvins, respectively.

P /T	0.1	100	200	300	500
273	1.62	1.44	1.40	1.41	1.51
298	0.863	0.865	-	0.866	0.940
373	0.307	0.319	-	-	0.406

TABLE 10: Equation of state at 373 K obtained in this work from NPT simulations. The units of pressure and density are bars and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively.

Model	P/ $10^4$	1	1.2	1.44	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4
TIP4P/2005	$\rho$	1.204	1.232	1.259	1.280	1.303	1.321	1.338	1.356
TIP4P/ $\epsilon$	$\rho$	1.202	1.223	1.259	1.277	1.298	1.318	1.336	1.353

TABLE 11: Thermodynamic properties at the liquid-vapor phase coexistence for the TIP4P/ $\epsilon$  force field of water. The units are Kelvin,  $\text{g cm}^{-3}$ , bars and  $\text{mN m}^{-1}$  for temperature, density, vapor pressure and surface tension, respectively. The typical error in liquid density, vapor pressure and surface tension is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$ , 3 bars and  $2 \text{ mN/m}$ , respectively.

T	300	350	400	450	500	550	600	625
$\rho_L$	0.996	0.970	0.932	0.889	0.832	0.762	0.670	0.602
$\rho_V$	-	-	-	0.001	0.004	0.013	0.033	0.057
$P_v$	-	0.03	0.50	2.64	9.30	24.69	56.49	83.19
$\gamma$	69.0	61.4	52.1	43.8	33.5	23.1	12.3	7.5

TABLE 12: Equation of state for ice Ih at 1 bar for the TIP4P/ $\epsilon$  force field of water. The units of temperature and density are K and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively. The estimated error in density is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$

T	100	150	200	240	250
$\rho$	0.941	0.934	0.927	0.921	0.919

# Apéndice AII

## TABLAS DE VALORES CALCULADOS

### SPC/ $\epsilon$

Este apéndice contiene los valores numéricos de los cálculos realizados al reparametrizar el modelo SPC/ $\epsilon$ . Tres tipos de simulaciones se realizan para determinar las propiedades en la fase de líquido, equilibrio líquido-vapor y equilibrios de fase sólido-líquido. Para el líquido las simulaciones se realizaron utilizando 500 moléculas en el ensamble NPT (número constante de partículas, presión y temperatura) y en el ensamble NVT (número constante de las partículas, volumen y temperatura). El equilibrio de fase líquido-vapor y las propiedades interfaciales se obtuvieron utilizando sistemas inhomogéneos en el ensamble NVT con 5,832 moléculas. Las simulaciones de hielo Ih se llevaron a cabo utilizando 768 moléculas con el ensamble anisotrópico NPT implementado en GROMACS.

TABLE I: Liquid density of water as a function of molecular dipole moment at 240 K and 1 bar for fix LJ values from the SPC/E and TIP3P model and different charge distributions. The TIP3P-112 has an angle of 112 degrees. The simulations are performed using 500 molecules for 20 million time steps.

SPC/E		TIP3P		TIP3P-112	
$\mu / \text{D}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\mu / \text{D}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\mu / \text{D}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
1.96	0.9989	1.95	1.0060	1.96	1.0090
2.01	1.0069	2.00	1.0200	2.01	1.0130
2.03	1.0097	2.05	1.0300	2.05	1.0140
2.06	1.0113	2.10	1.0380	2.10	1.0120
2.08	1.0119	2.15	1.0430	2.14	1.0080
2.10	1.0125	2.20	1.0450	2.17	1.0076
2.13	1.0115	2.25	1.0450	2.19	1.0110
2.15	1.0092	2.30	1.0450	2.23	1.0280
2.17	1.0094	2.35	1.0486	2.28	1.0440
2.18	1.0078	2.37	1.0447	-	-
2.20	1.0107	2.39	1.0700	-	-
2.25	1.0173	2.44	1.1000	-	-
2.30	1.0280	2.49	1.1100	-	-



TABLE II: Dielectric constant for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields of water at 1.013 bar obtained from NPT simulations. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$ .

model	SPC/E	SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
T/K	$\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon$
240	90.79	105.17	97.07
250	87.00	101.14	97.62
260	83.36	95.34	91.90
270	80.75	92.39	89.23
280	77.23	90.01	83.80
290	74.35	84.76	81.30
300	70.76	80.36	80.23
310	68.89	77.37	76.38
320	64.72	74.15	73.30
330	62.12	72.13	70.72
340	60.24	68.82	67.07
350	57.41	66.19	64.68
360	54.88	63.43	62.89
370	52.54	61.00	60.29
380	50.57	58.15	57.93

TABLE III: Dielectric constant for SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields of water at different temperatures and pressures. The results are obtained from NPT simulations. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$

model		SPC/ $\epsilon 1$	SPC/ $\epsilon$
P/bar	T/K	$\epsilon$	$\epsilon$
1	300	78.25	78.279
100	300	79.48	79.5042
1000	300	83.76	83.7844
5000	300	94.76	94.7415
10000	300	105.95	105.976
1	650	0.98	1.00298
100	650	1.33	1.35671
1000	650	21.05	21.162
5000	650	29.03	29.0581
1	870	1.00	1.00149
100	870	1.16	1.16076
1000	870	7.16	7.18579
5000	870	15.72	15.6947

TABLE IV: Dielectric constant for SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  water models at different temperatures obtained from NVT simulations along the liquid phase of the liquid-vapor phase equilibrium. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$ . The units of temperature are Kelvins and  $\text{g cm}^{-3}$  for density.

model		SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
T	$\rho_L$	$\epsilon$	$\epsilon$
273	1	90.9444	85.1567
298	0.998	83.3344	83.1339
400	0.942	55.0586	54.3734
500	0.839	35.4689	35.0642
600	0.657	19.8216	20.0234

TABLE V: Density as a function of temperature at 1 bar for SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields obtained in this work from NPT simulations. The units are  $\text{g cm}^{-3}$  for density and K for temperature.

Model	SPC/E	SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
T	$\rho_L$	$\rho_L$	$\rho_L$
230	1.0101	1.0049	0.9895
240	1.0120	1.0074	0.9951
250	1.0126	1.0081	0.9983
260	1.0116	1.0075	1.0006
270	1.0095	1.0059	1.0010
280	1.0064	1.0038	1.0004
290	1.0024	1.0005	0.9987
300	0.9976	0.9967	0.9961
310	0.9922	0.9923	0.9927
320	0.9861	0.9874	0.9887
330	0.9794	0.9820	0.9840
340	0.9723	0.9763	0.9788
350	0.9647	0.9701	0.9732
360	0.9566	0.9635	0.9671
370	0.9481	0.9565	0.9605
380	0.9391	0.9493	0.9536
390	0.9296	0.9417	0.9462
400	0.9198	0.9338	0.9386

TABLE VI: Isothermal compressibility and coefficient of thermal expansion of SCP/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$ , rigid models of water at 1 bar and different temperatures obtained in this work from NPT simulations. The units are:  $K^{-1}$  for  $\alpha$  and  $\text{bars}^{-1}$  for  $\kappa_T$ .

Model	SPC/E		SPC/ $\epsilon$		SPC/ $\epsilon 1$	
T/K	$10^5 \alpha_P$	$10^6 \kappa_T$	$10^5 \alpha_P$	$10^6 \kappa_T$	$10^5 \alpha_P$	$10^6 \kappa_T$
230	-19.03	46.05	-20.70	53.06	-54.48	45.55
240	-7.26	45.38	-10.15	49.86	-39.61	43.89
250	3.83	44.77	-0.25	46.35	-25.86	43.47
260	14.29	44.06	9.02	44.48	-13.11	41.98
270	24.14	44.45	17.71	43.49	-1.30	42.09
280	33.43	45.08	25.83	43.03	9.61	41.31
290	42.17	45.07	33.40	42.42	19.67	41.47
300	50.36	45.71	40.42	42.55	28.89	41.50
310	58.01	47.35	46.91	42.63	37.28	42.00
320	65.13	48.46	52.85	42.89	44.87	42.33
330	71.72	50.06	58.25	43.73	51.64	43.11
340	77.77	51.78	63.09	44.74	57.60	44.15
350	83.27	54.01	67.39	45.60	62.72	45.33
360	88.22	56.26	71.14	46.97	67.02	46.86
370	92.62	59.18	74.32	48.66	70.49	48.47
380	96.45	62.59	76.91	50.37	73.08	50.26
390	99.71	65.93	78.92	52.19	74.81	52.34
400	102.40	70.14	80.32	54.54	75.64	55.00

TABLE VII: Self-diffusion coefficient  $D$  of SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$ , rigid models of water at 1 bar and different temperatures obtained in this work from NPT simulations. The units are:  $m^2s^{-1}$  for self-diffusion coefficient  $D$ .

Model	SPC/E	SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
T/K	$10^9 D$	$10^9 D$	$10^9 D$
240	0.214	0.266	0.102
250	0.378	0.436	0.211
260	0.860	0.700	0.378
270	1.180	1.019	0.551
280	1.564	1.245	0.808
290	2.030	1.582	1.114
300	2.443	1.996	1.609
310	3.213	2.547	1.897
320	3.866	2.937	2.303
330	4.320	3.723	3.105
340	-	4.219	3.659
350	-	5.078	4.684

TABLE VIII: Heat of vaporizations,  $\Delta H_v$ , as a function of temperature for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$ , water models at 1 bar obtained in this work from NPT simulations. The first and second columns are for results without and with corrections, respectively for each model. The units of temperature are Kelvins and  $\text{kJ mol}^{-1}$  for  $\Delta H_v$ .

Model	SPC/E		SPC/ $\epsilon$		SPC/ $\epsilon 1$	
T	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$
230	49.39	-19.03	53.36	-20.70	54.77	-54.48
240	48.87	-7.26	52.89	-10.15	54.22	-39.61
250	48.38	3.83	52.42	-0.25	53.70	-25.86
260	47.90	14.29	51.97	9.02	53.18	-13.11
270	47.43	24.14	51.53	17.71	52.68	-1.30
280	46.98	33.43	51.09	25.83	52.20	9.61
290	46.53	42.17	50.67	33.40	51.73	19.67
300	46.10	50.36	50.25	40.42	51.27	28.89
310	45.67	58.01	49.84	46.91	50.82	37.28
320	45.25	65.13	49.43	52.85	50.38	44.87
330	44.83	71.72	49.04	58.25	49.95	51.64
340	44.42	77.77	48.64	63.09	49.53	57.60
350	44.01	83.27	48.25	67.39	49.11	62.72
360	43.61	88.22	47.87	71.14	48.70	67.02
370	43.22	92.62	47.48	74.32	48.29	70.49
380	42.81	96.45	47.10	76.91	47.89	73.08
390	42.42	99.71	46.72	78.92	47.49	74.81
400	42.01	102.40	46.34	80.32	47.09	75.64

TABLE IX: Shear viscosity for SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields of water at different pressures and temperatures obtained from NPT simulations. The units of pressure and temperatures are MPa and Kelvins, respectively.

model	P /T	0.1	100	300	500
SPC/ $\epsilon$	273	1.6094	1.6100	1.6277	1.7836
SPC/ $\epsilon$	298	0.8969	0.8942	0.9958	1.1029
SPC/ $\epsilon$	373	0.3783	0.4126	0.4579	0.5112
SPC/ $\epsilon 1$	273	2.6254	2.3830	2.1549	2.2876
SPC/ $\epsilon 1$	298	0.8969	0.8942	0.9958	1.1029
SPC/ $\epsilon 1$	373	0.3783	0.4126	0.4579	0.5112

TABLE X: Equation of state at 373 K for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$ , water models obtained in this work from NPT simulations. The units of pressure and density are bars and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively.

Model	SPC/E	SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
P/ $10^4$	$\rho$	$\rho$	$\rho$
1.0	1.2133	1.1930	1.2034
1.2	1.2432	1.2131	1.2323
1.4	1.2701	1.2450	1.2573
1.6	1.2944	1.2678	1.2806
1.8	1.3168	1.2880	1.3020
2.0	1.3375	1.3075	1.3219
2.2	1.3568	1.3251	1.3406
2.4	1.3748	1.3418	1.3577

TABLE XI: Density at the liquid-vapor phase coexistence for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields of water. The units are Kelvin,  $\text{g cm}^{-3}$  for temperature, density. The typical error in liquid density is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$ .

Model	SPC/E		SPC/ $\epsilon$		SPC/ $\epsilon 1$	
T	$\rho_L$	$\rho_V$	$\rho_L$	$\rho_V$	$\rho_L$	$\rho_V$
300	0.9970	0.0000	0.9985	0.0000	0.9990	0.0000
325	0.9820	0.0000	-	-	-	-
350	0.9190	0.0023	0.9688	0.0000	0.9734	0.0000
400	0.7840	0.0070	0.9333	0.0000	0.9377	0.0000
450	0.7010	0.0170	0.8899	0.0008	0.8944	0.0013
500	-	-	0.8343	0.0036	0.8393	0.0035
550	-	-	0.7700	0.0109	0.7728	0.0106
600	-	-	0.6845	0.0269	0.6847	0.0260
625	-	-	0.6285	0.0455	0.6270	0.0488

TABLE XII: Density and temperature of critical point for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields of water. The units of temperature and density are K and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively. The estimated error in density is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$

Model	T critical	$\rho$ critical
SPC	638.6	0.273
SPC/ $\epsilon$	697	0.2985
SPC/ $\epsilon 1$	697.6	0.2989



TABLE XIII: Surface tension at the liquid-vapor phase coexistence for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$ , water models. The units are  $\text{mN m}^{-1}$ . The typical error is  $2 \text{ mN/m}^{-1}$ .

Model	SPC/E	SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
T	$\gamma$	$\gamma$	$\gamma$
300	61.2	69.56	70.02
312	59.7	-	-
325	59.1	-	-
350	-	62.78	63.25
400	45.4	54.58	54.57
450	-	44.52	47.03
500	25.2	35.41	35.98
550	15.1	25.03	25.95
600	-	14.01	14.27
625	-	9.27	8.81

TABLE XIV: Equation of state for ice Ih at 1 bar for the SPC/E, SPC/ $\epsilon$  and SPC/ $\epsilon 1$  force fields of water. The units of temperature and density are K and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively. The estimated error in density is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$ .

Model	SPC/E	SPC/ $\epsilon$	SPC/ $\epsilon 1$
T	$\rho$	$\rho$	$\rho$
50	0.9745	0.913	0.9358
100	0.9677	0.9071	0.9291
150	0.9603	0.9006	0.9219
200	0.9524	0.894	0.9145
250	0.9434	0.8886	0.9065

# **Apendice AIII**

## **TABLAS DE VALORES**

### **CALCULADOS**

#### **SPC/ $\epsilon_1$ H y TIP4P/ $\epsilon$ H**

Este apéndice contiene los valores numéricos de los cálculos realizados al reparametrizar el modelo TIP4P/ $\epsilon$ H y SPC/ $\epsilon_1$ H. Tres tipos de simulaciones se realizan para determinar las propiedades en la fase de líquido, equilibrio líquido-vapor y equilibrios de fase sólido-líquido. Para el líquido las simulaciones se realizaron utilizando 500 moléculas en el ensamble NPT (número constante de partículas, presión y temperatura) y en el ensamble NVT (número constante de las partículas, volumen y temperatura). El equilibrio de fase líquido-vapor y las propiedades interfaciales se obtuvieron utilizando sistemas inhomogéneos en el ensamble NVT con 5,832 moléculas. Las simulaciones de hielo Ih se llevaron a cabo utilizando 768 moléculas con el ensamble anisotrópico NPT implementado en GROMACS.

TABLE I: Dielectric constant for the SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields of water at 1.013 bar obtained from NPT simulations. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$ .

model	SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H	
T/K	$\epsilon$	T/K	$\epsilon$
240	105.842	238	99.45
250	101.964	256	93.24
260	97.6709	273	88.5
270	92.9757	300	78.2
280	88.8913	323	72.25
290	85.9241	373	57.51
300	83.1956		
310	78.9987		
320	75.2948		
330	72.7936		
340	70.813		
350	67.2846		
360	64.2255		
370	61.8778		
380	59.8073		

TABLE II: Dielectric constant for SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields of water at different temperatures and pressures. The results are obtained from NPT simulations. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$

model		SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
P/bar	T/K	$\epsilon$	$\epsilon$
1	300	82.175	78.14
100	300	82.3056	79.24
1000	300	87.9417	-
5000	300	102.201	-
5853	300	-	100.76
10000	300	114.749	112.26
1	650	1.013	-
100	650	1.90132	1.7
1000	650	21.1072	19.7
5000	650	28.833	27.27
1	870	1.00171	-
100	870	1.21148	1.2
1000	870	7.36404	6.66
5000	870	15.61	14.67

TABLE III: Dielectric constant for SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H water models at different temperatures obtained from NVT simulations along the liquid phase of the liquid-vapor phase equilibrium. The error in  $\epsilon$  is estimated to be  $\pm 2$ . The units of temperature are Kelvins and  $\text{g cm}^{-3}$  for density.

model		SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
T	$\rho_L$	$\epsilon$	$\epsilon$
273	1	90.0829	86.7
298	0.998	82.1653	79.9
400	0.942	55.6498	52.2
500	0.839	35.719	32.4
600	0.657	19.6956	18.8

TABLE IV: Density as a function of temperature at 1 bar for SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields obtained in this work from NPT simulations. The units are  $\text{g cm}^{-3}$  for density and K for temperature.

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
T	$\rho_L$	$\rho_L$
230	1.0093	-
240	1.0104	0.9891
250	1.0102	0.9952
260	1.0089	0.9986
270	1.007	0.9995
280	1.0043	0.9992
290	1.0008	0.9979
300	0.997	0.9955
310	0.9924	0.9923
320	0.9875	0.9883
330	0.9819	0.9837
340	0.9763	0.9786
350	0.9701	0.9729
360	0.9635	0.9669
370	0.9565	0.96
380	0.9493	0.9531
390	0.9417	0.9455
400	0.9338	0.9375

TABLE V: Isothermal compressibility and coefficient of thermal expansion of SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H, rigid models of water at 1 bar and different temperatures obtained in this work from NPT simulations. The units are:  $K^{-1}$  for  $\alpha$  and  $\text{bars}^{-1}$  for  $\kappa_T$ .

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H		TIP4P/ $\epsilon$ H	
T/K	$10^5 \alpha_P$	$10^6 \kappa_T$	$10^5 \alpha_P$	$10^6 \kappa_T$
230	-20.7	56.7704	-	-
240	-10.15	52.5227	-61.1	62.8563
250	-0.2542	49.7365	-43.06	57.911
260	9.022	46.8959	-26.56	54.3752
270	17.71	45.2076	-11.45	51.451
280	25.83	44.6822	2.36	49.5108
290	33.4	43.9461	14.94	47.6829
300	40.42	43.8177	26.33	46.342
310	46.91	43.6409	36.53	45.9715
320	52.85	43.8664	45.58	46.2641
330	58.25	44.7219	53.47	46.7117
340	63.09	45.4029	60.18	47.4447
350	67.39	46.1548	65.73	48.4333
360	71.14	47.377	70.06	49.4859
370	74.32	48.6616	73.19	51.1519
380	76.91	50.8134	75.09	52.9846
390	78.92	53.4649	75.72	54.8687
400	80.32	55.7616	75.05	56.8508

TABLE VI: Self-diffusion coefficient  $D$  of SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H, rigid models of water at 1 bar and different temperatures obtained in this work from NPT simulations. The units are:  $m^2s^{-1}$  for self-diffusion coefficient  $D$ .

Model	SPC/ $\epsilon_1$	TIP4P/ $\epsilon$ H
T/K	$10^9 D$	$10^9 D$
230	0.2283	-
240	0.4138	0.273
250	0.5705	0.4847
260	0.8756	0.7341
270	1.1077	0.9087
280	1.4106	1.2689
290	1.8157	1.7615
300	2.2874	2.083
310	2.7301	2.6241
320	2.8667	3.449
330	3.7169	3.8076
340	4.6271	4.2528
350	5.1624	

TABLE VII: Heat of vaporizations,  $\Delta H_v$ , as a function of temperature for the SPC/ $\epsilon_1$  and TIP4P/ $\epsilon$ H, water models at 1 bar obtained in this work from NPT simulations. The results are without corrections. The units of temperature are Kelvins and  $\text{kJ mol}^{-1}$  for  $\Delta H_v$ .

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
T	$\Delta H_v$	$\Delta H_v$
230	52.9713	-
240	52.5291	56.3518
250	52.1029	55.7767
260	51.6771	55.2315
270	51.2632	54.7203
280	50.855	54.215
290	50.4446	53.7212
300	50.0593	53.2512
310	49.6582	52.7802
320	49.2769	52.318
330	48.8901	51.8664
340	48.5245	51.4169
350	48.1689	50.9687
360	47.7483	50.5347
370	47.4139	50.0957
380	46.9973	49.6709
390	46.852	49.242
400	46.3257	48.8045



TABLE VIII: Shear viscosity for SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields of water at different pressures and temperatures obtained from NPT simulations. The units of pressure and temperatures are MPa and Kelvins, respectively.

model	P /T	0.1	100	300	500
SPC/ $\epsilon_1$ H	273	1.3848	1.3271	1.4382	1.6465
SPC/ $\epsilon_1$ H	298	0.8333	0.8197	0.8821	1.0564
SPC/ $\epsilon_1$ H	373	0.3181	0.3485	0.4013	0.4613
TIP4P/ $\epsilon$ H	273	1.4792	1.3309	1.2758	1.3990
TIP4P/ $\epsilon$ H	298	0.8125	0.8045	0.8571	0.8956
TIP4P/ $\epsilon$ H	373	0.2921	0.3264	0.3692	0.4036

TABLE IX: Equation of state at 373 K for the SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H, water models obtained in this work from NPT simulations. The units of pressure and density are bars and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively.

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
P/ $10^4$	$\rho$	$\rho$
1.00	1.1929	1.2037
1.20	1.2204	1.2316
1.40	1.245	1.2585
1.60	1.2675	1.2794
1.80	1.2881	1.3003
2.00	1.3075	1.3197
2.20	1.3253	1.3378
2.40	1.3419	1.3547

TABLE X: Density at the liquid-vapor phase coexistence for the SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields of water. The units are Kelvin,  $\text{g cm}^{-3}$  for temperature, density. The typical error in liquid density is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$ .

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H		TIP4P/ $\epsilon$ H	
T	$\rho_L$	$\rho_V$	$\rho_L$	$\rho_V$
300	0.9938	0	0.9923	0
350	0.96895	0.000195	0.9744	0
400	0.9334	0.000714	0.9414	0.00062
450	0.8877	0.00113	0.8814	0.00144
500	0.8377	0.00359	0.8326	0.0045
550	0.7737	0.0106	0.7671	0.01136
600	0.684	0.0262	0.6709	0.0318
625	0.6265	0.04438	0.6131	0.0553

TABLE XI: Density and temperature of critical point for the SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields of water. The units of temperature and density are K and  $\text{g cm}^{-3}$ , respectively. The estimated error in density is  $0.001 \text{ g cm}^{-3}$ .

Model	T critical	$\rho$ critical
SPC/ $\epsilon_1$ H	697	0.2985
TIP4P/ $\epsilon$ H	676.33	0.2997

TABLE XII: Surface tension at the liquid-vapor phase coexistence for the SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H, water models. The units are mN m $^{-1}$ . The typical error is 2 mN/m $^{-1}$ .

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
T	$\gamma$	$\gamma$
300	70.21804	68.14353
350	61.62282	61.17945
400	53.70401	53.24838
450	47.27611	43.70439
500	36.72544	34.1759
550	26.28813	23.12521
600	15.69898	12.78834
625	10.11212	7.467433

TABLE XIII: Equation of state for ice Ih at 1 bar for the SPC/ $\epsilon_1$ H and TIP4P/ $\epsilon$ H force fields of water. The units of temperature and density are K and g cm $^{-3}$ , respectively. The estimated error in density is 0.001 g cm $^{-3}$ .

Model	SPC/ $\epsilon_1$ H	TIP4P/ $\epsilon$ H
T	$\rho$	$\rho$
50	0.913	-
100	0.907	0.924047
150	0.9006	0.918419
200	0.8936	0.912796
240	0.8886	0.907738
250	-	0.906208

## Apéndice IV

### Cálculo de cúmulos.

E.M.Sevick et al [1] propusieron el siguiente método para calcular la formación de cúmulos y es la que ocupamos en este trabajo.

El algoritmo produce una variedad de información incluida la función de conectividad por pares, la distribución de tamaños, tamaño medio de grupo, y una medida de la ramificación. Los cálculos requieren tiempos de computo comparables a los necesarios para el cálculo de la correlación de pares.

El algoritmo consiste en el cálculo de la distancia por pares a través de una matriz, la llamaremos matriz de conectividad directa que se transforma en la matriz de conectividad completa, por ejemplo considere la configuración de cinco átomos puestos al azar como se muestran en la figura.1

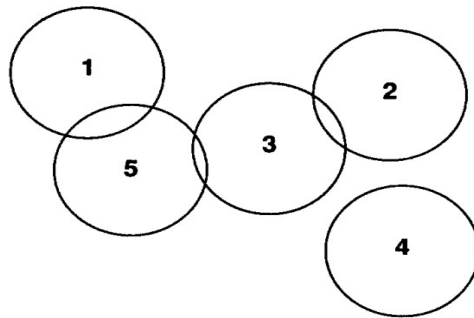


Figura 1. Una configuración de cinco átomos aleatoriamente escogidos para ilustrar la aplicación del algoritmo de conteo de cúmulo.

Para la matriz de conectividad directa que tenemos la figura 2. que representa la conexión por pares de los átomos de la figura 1.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Figura 2. representación matricial de la conexión por pares de la figura 1.

Ahora tomamos la columna 1 y se compara con las columnas 2 hasta la 5. Dado que las columnas 1 y 5 tienen 2 elementos en común reemplazamos las columnas 1 y 5 por la unión de las dos, figura 3.

La matriz intermedia resultante es

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Figura 3. columnas 1 y 5 tienen 2 elementos en común reemplazamos las columnas 1 y 5 por la unión de las dos.

Ahora tomamos la columna 1 y la comparamos con las columnas 2 a 4. Las columnas 2, 3 y 5 son reemplazadas con la unión de las columnas 1 y 2. El final de la conectividad está dada por la matriz de la figura 4.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Figura 4. Matriz de conectividad

Evidentemente, después de que tomemos la unión de las dos columnas podemos reducir el número de columnas en la matriz por uno ya que sólo necesitamos almacenar columnas linealmente independientes. En este caso, podríamos terminar con dos columnas correspondiente a los dos grupos.

Secuencia de nucleación de NaCl en agua en una solución 6.3 molal, usando el modelo TIP4P/ε y el modelo de iones desarrollados en nuestro grupo [2]

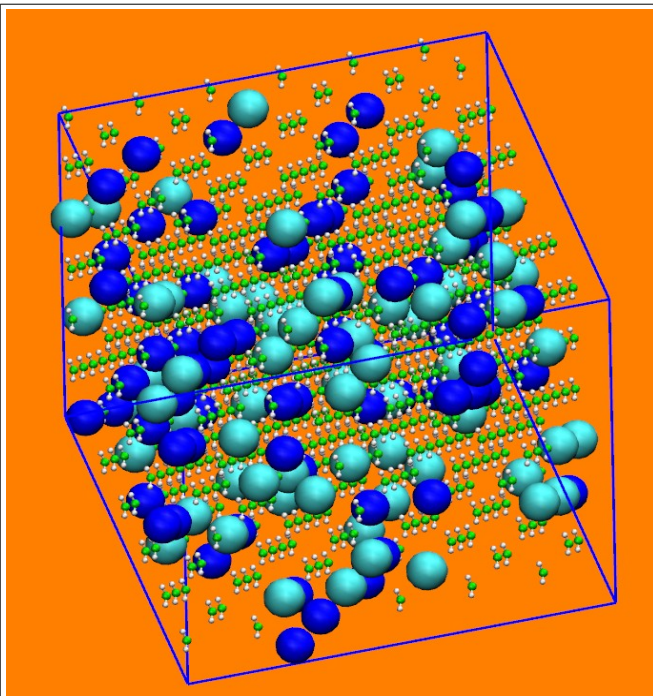


Figura IV-A. Configuración inicial

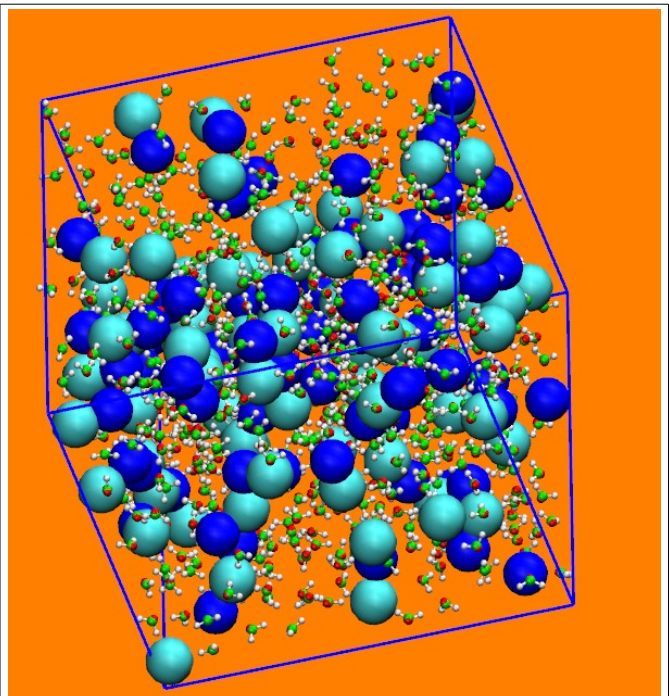


Figura IV-B. Foto a 10 ps



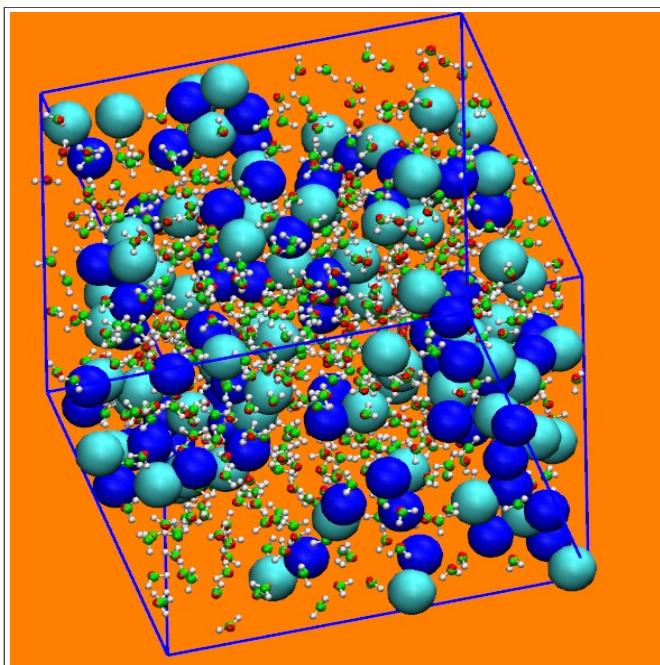


Figura IV-C. Foto a los 100 ps

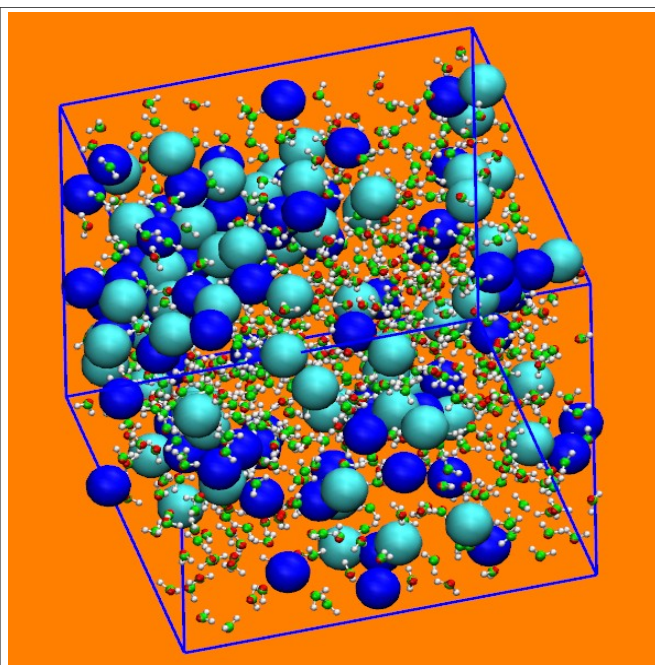


Figura IV-D. Foto a 1 ns

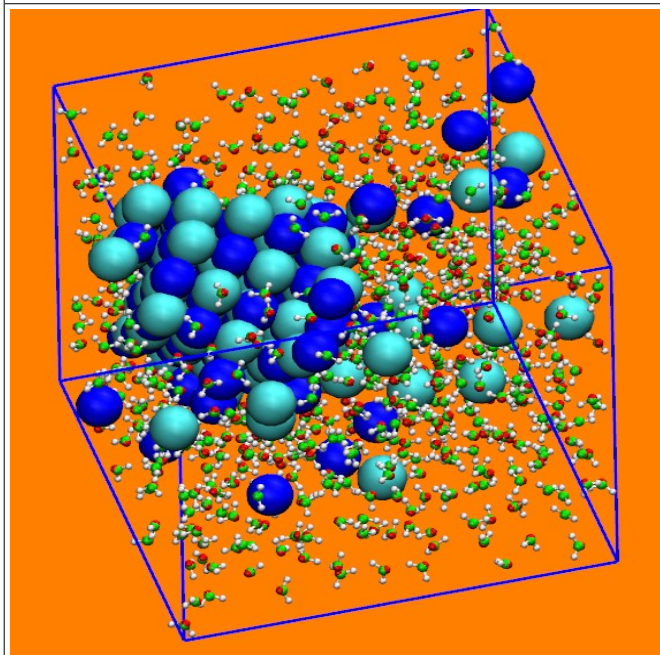


Figura IV-E. Foto a los 10 ns

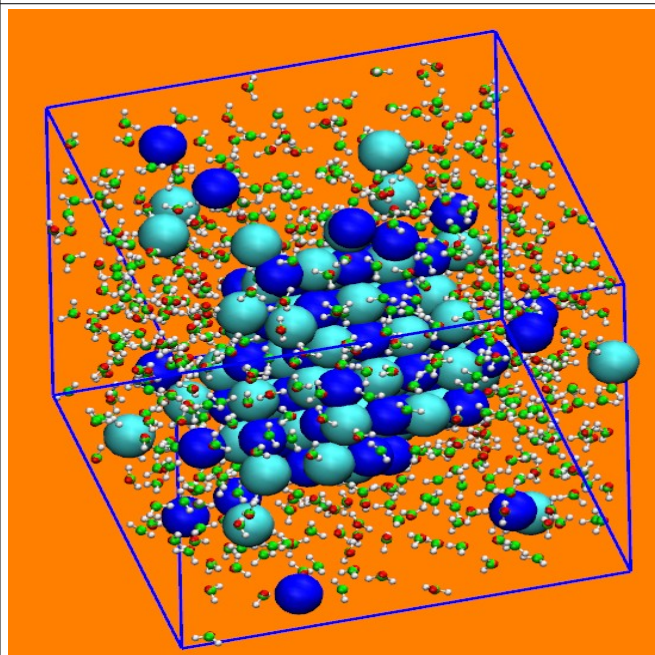


Figura IV-F. Foto a los 100 ns

[1] E. M. Sevick, P. A. Monson, and J. M. Ottino, *J. Chem. Phys.* **88**, 1198 (1988).

[2] J. Alejandro, G.A. Chapela, F. Bresme y J.P. Hansen, *J Chem. Phys* **130**,174505(2009)

# Apéndice V

## Cálculo concentración molar.

En química, la concentración de una disolución es la proporción o relación que hay entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente, donde el soluto es la sustancia que se disuelve, el disolvente la sustancia que disuelve al soluto, y la disolución es el resultado de la mezcla homogénea de las dos anteriores. A menor proporción de soluto disuelto en el disolvente, menos concentrada está la disolución, y a mayor proporción más concentrada está la solución. Para nuestro caso, usaremos la molalidad, ya que podemos relacionarla directamente con el número de moléculas y átomos en una simulación de dinámica molecular

### Molalidad

La concentración *molal* o *molalidad*, se abrevia como *m* y se define como el número de moles de soluto por kilogramo de solvente. Se expresa como:

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de solvente}} \quad \text{Ec.1.}$$

para llevar este tipo de medición a átomos o moléculas que son las especies que manejamos en dinámica molecular, tenemos:

$$\text{moles de soluto de } A = n_A = \frac{\text{Num de ion}^+}{\text{Num Avogadro}} = \frac{N_{A^+}}{N_{Av}}$$

donde vemos que las moles de soluto pueden ser expresadas, en el caso de iones, por la cantidad de una especie, sea la negativa o positiva.

$$\text{moles de disolvente de } B = n_B = \frac{\text{Num de aguas}}{\text{Num Avogadro}} = \frac{N_{H_2O}}{N_{Av}} \quad \text{Ec.3}$$



$$M_B = \text{masa molar de } B \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

*Ec.4*

sustituyendo la ecuación 2, 3 y 4 en 1 y tomando en cuenta que el disolvente es agua tenemos:

$$m = \frac{n_A}{n_B M_B} = \frac{N_{A+}}{N_{H_2O} M_{H_2O} * 0.001} \left[ \frac{mol}{kg} \right] \quad \text{Ec.5.}$$

Donde podemos directamente calcular la concentración molal de una solución en términos de dinámica molecular.

## Apéndice VI

### Función de correlación en el tiempo.

Las funciones de correlación en el tiempo son una forma eficaz e intuitiva de representar la dinámica de un sistema, y son una de las herramientas más comunes de la mecánica cuántica y mecánica estadística que dependen del tiempo. Nos proporciona una descripción estadística de la evolución temporal de una variable en equilibrio. Por lo general son aplicables a cualquier proceso dependiente del tiempo para un determinado ensamble, pero se utilizan comúnmente para describir procesos aleatorios (o estocásticos) e irreversibles en fases condensadas. En términos más generales, se observa un subconjunto de todos los grados de libertad del sistema y las propiedades que observamos tienen fluctuaciones aleatorias en el tiempo.

Comúnmente se describiría las estadísticas de una medición en una variable  $A$  en términos de los momentos de la función de distribución,  $P(A)$ , que caracteriza la probabilidad de observar  $A$  entre  $A$  y  $A + dA$ , así tenemos :

$$\text{promedio } \langle A \rangle = \int AP(A)dA \quad \text{Ec. VI.1.}$$

$$\text{valormediocuadratico } \langle A^2 \rangle = \int A^2 P(A)dA \quad \text{Ec. VI.2.}$$

De manera similar se puede escribir en de sumas para un número grande de fluctuaciones de la variable  $A$  en el tiempo

$$\text{promedio } \langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i \quad \text{Ec. VI.3.}$$

$$\text{valormediocuadratico } \langle A^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i^2 \quad \text{Ec. VI.4}$$

La capacidad de especificar un valor para  $A$  es capturado en la varianza de la distribución

$$\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \text{ Ec. VI.5.}$$

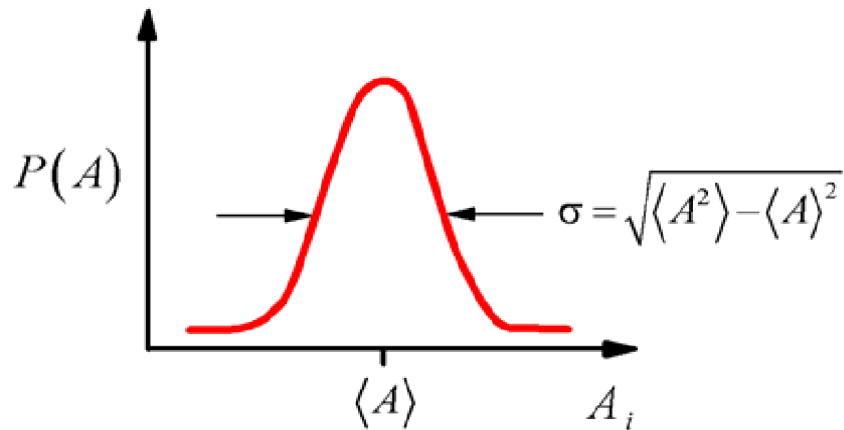


Figura VI.1. Funcion de probabilidad  $P(A)$ , y  $\sigma$  varianza de esta funcion.

Por supuesto esto es , incluso en el equilibrio, el valor esperado de  $A$  para un valor dentro del ensamble en función de tiempo  $A_i(t)$ . Aunque el comportamiento de  $A_i(t)$  puede ser bien definido y periódico, generalmente se observa que fluctua al azar, figura. VI.2.

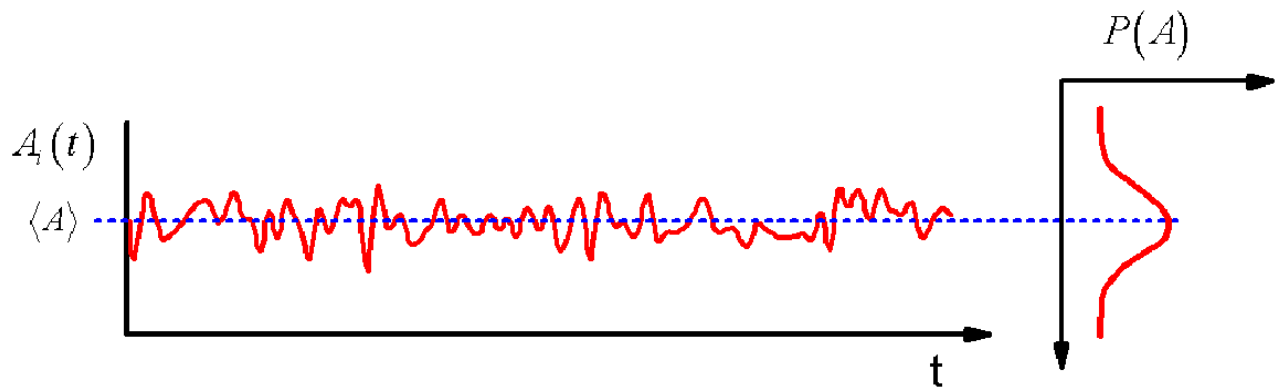


Figura VI.2. Desarrollo en el tiempo de la variable  $A$  , fluctuando con respecto a un valor medio y que puede ser descrito por una función de probabilidad  $P(A)$ .

Las fluctuaciones son alrededor de un valor medio  $A$ . Dado el tiempo suficiente, esperamos que un valor será capaz de ser muestreado en todo el espacio de

fase, y por lo tanto la suma sobre todos los valores instantáneos debe representar la distribución de probabilidad de equilibrio para esa variable,  $P(A)$ . Si nos fijamos en este comportamiento parece que hay poca información en las fluctuaciones aleatorias de  $A$ , pero hay escalas temporales características y amplitudes a estos cambios. Podemos caracterizar estas comparando el valor de  $A$  en el tiempo  $t$  con el valor de  $A$  en  $t'$ , con esto en mente definimos una función de tiempo de correlación (TCF) como una cantidad que depende del tiempo,  $A(t)$ , multiplicado por la cantidad que en algún momento posterior,  $A(t')$ , y como promedio durante un equilibrio tenemos:

$$C_{AA}(t, t') \equiv \langle A(t)A(t') \rangle \quad \text{Ec. VI.6.}$$

### Propiedades de la función de correlación en el tiempo

Una función de correlación típica de las fluctuaciones aleatorias en la variable  $A$  podría ser como la figura VI.3:

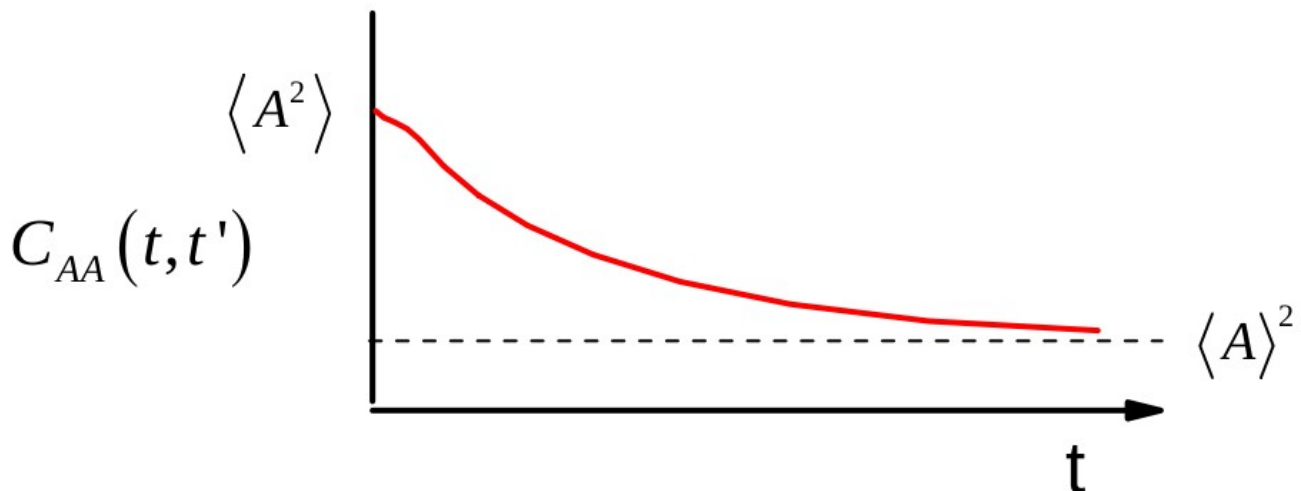


Figura VI.3. Función de correlación típica de las fluctuaciones aleatorias

y tiene las siguientes propiedades:

- 1.- cuando se evalúa en  $t=t'$ , obtenemos la amplitud máxima, el valor cuadrático medio de  $A$ , que es positivo para una función de autocorrelación e independiente del tiempo.

$$C_{AA}(t,t) \equiv \langle A(t)A(t) \rangle = \langle A^2 \rangle \geq 0 \quad \text{Ec. VI.7.}$$

2.-Para las separaciones de mucho tiempo, los valores de A se convierten en no correlacionado

$$C_{AA}(t,t') \equiv \langle A(t) \rangle \langle A(t') \rangle = \langle A \rangle^2 \quad \text{Ec. VI.8.}$$

3.-Dado que es una cantidad de equilibrio, las funciones de correlación son estacionarias. Esto significa que no dependerá del punto absoluto de observación (t y t'), sino más bien de el intervalo de tiempo entre las observaciones. Un proceso aleatorio estacionario significa que el punto de referencia puede ser desplazada un valor T.

$$C_{AA}(t,t') = C_{AA}(t+T,t'+T) \quad \text{Ec. VI.9.}$$

si escogemos  $T = -t'$  solo veremos el comportamiento en el intervalo  $t - t' = \tau$

$$C_{AA}(t,t') = C_{AA}(t - t', 0) = C_{AA}(\tau) \quad \text{Ec. VI.10.}$$

Implícitamente en esta declaración se toma que el valor de tiempo del promedio de A va a ser igual al valor promedio del ensamble de equilibrio de A. Esta es la hipótesis ergódica.

En mecánica estadística podemos calcular en un ensamble el valor promedio de una propiedad A, si la podemos poner en términos de un promedio en el tiempo a través de sus fluctuaciones. Para sistemas en equilibrio el tiempo promedio es:

$$\frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad \text{Ec. VI.11.}$$

en términos de mecánica estadística tenemos:

$$\langle A \rangle = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \langle A \rangle \quad \text{Ec. VI.12.}$$

De acuerdo a la hipótesis ergódica los valores promedio de la ec.VI.11 y VI.12 deben ser iguales en el tiempo.

