

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**INTERACCIONES MOLECULARES Y
PROPIEDADES INTERFACIALES
DE HIDROCARBUROS Y AGUA**

Tesis que presenta

Francisco Noé Mendoza Ambrosio

para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Enero de 2010



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**INTERACCIONES MOLECULARES Y PROPIEDADES
INTERFACIALES DE HIDROCARBUROS Y AGUA**

Tesis que presenta

Francisco Noé Mendoza Ambrosio

para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Bajo la Dirección del

Dr. José Reyes Alejandro Ramírez

México, Distrito Federal

Enero de 2010

Agradecimientos

Dios, gracias por todo lo que me das.

Agradezco a mis padres, Lalito, Rosita y a mi hermana Anita por el apoyo y amor recibido durante mi formación profesional.

Agradezco a mi familia que siempre esta a mi lado, Chio, Noé y Diana, gracias por su apoyo, motivación y amor.

Un agradecimiento especial a mi asesor, Dr. José Alejandre, porque gracias a su apoyo y paciencia he llegado a realizar este proyecto.

Gracias al Dr. Tom Darden por su apoyo durante mi estancia en el NIEHS.

También quiero agradecer a mis cuñadas y cuñados con sus respectivas familias, con ellos entendí que la familia es una tradición muy valiosa. Gracias a Benito y Rosita por ser el centro de la familia Morales Morales.

Agradezco a todos los viejos y nuevos amigos del posgrado en química de la UAM-Iztapalapa, con los cuales he pasado momentos muy agradables y con los que he tenido discusiones muy amenas.

También le agradezco a la familia en Durham Carolina del Norte por su ayuda y amistad.

Por ultimo quiero agradecer los comentarios hechos a este trabajo por los Doctores: Ana Laura Benavides, Gustavo Chapela, Enrique Díaz, Humberto Saint-Martin y Marcelo Galván.

Contenido

Contenido	4
Objetivos	7
Logros de esta tesis	8
1. Introducción	9
2. Metodología de dinámica molecular	14
2.1. Energía constante	15
2.2. Temperatura constante	17
2.3. Presión y temperatura constante	20
3. Potenciales de interacción	25
3.1. Potencial intramolecular	25
3.1.1. Distancia de enlace	25
3.1.2. Algoritmo Shake	25
3.1.3. Ángulo de enlace	26
3.1.4. Ángulo de torsión	27
3.2. Potencial intermolecular	28
3.2.1. Potencial de Lennard-Jones	28
3.2.2. Potencial de Coulomb	31
3.2.3. Potencial del dipolo polarizable	33
3.2.4. Aceleración de la convergencia con SPME	35
4. Propiedades obtenidas en la dinámica molecular	42
4.1. Función de distribución radial	42
4.2. Perfil de densidad	43
4.3. Tensión superficial	44

<i>CONTENIDO</i>	5
4.4. Perfil del momento dipolar	45
5. Hidrocarburos en la interfase líquido-vapor	46
5.1. Introducción	46
5.2. Detalles de las simulaciones	49
5.3. Resultados	50
5.4. Conclusiones	53
6. Método de Wolf en interacciones electrostáticas	55
6.1. Fundamentos del método	55
6.2. Detalles de las simulaciones	58
6.3. Resultados para el agua	60
6.4. Resultados para cloruro de sodio	61
6.5. Conclusiones	63
7. Simulaciones con líquidos iónicos a temperatura ambiente	66
7.1. Introducción	66
7.2. Resultados preliminares de simulaciones de LITA	68
7.2.1. EMIM-Cl en bulto	69
7.2.2. Sistema BMIM-PF ₆	69
7.2.3. Sistema EMIM-NO ₃	71
7.2.4. Sistema EMIM-BF ₄	72
7.3. Conclusiones	73
8. Soluciones iónicas con potenciales polarizables.	74
8.1. Introducción	74
8.2. Resultados preliminares	75
8.2.1. Agua pura	75
8.2.2. Soluciones iónicas de NaCl	78
8.3. Conclusiones	80
9. Conclusiones generales y perspectivas	81
Apéndices	82
A. Derivación de fuerzas en potenciales polarizables	83

B. Ecuaciones del momento dipolar y campo eléctrico adimensionales.	88
C. Parámetros del potencial	91
Bibliografía	95

Objetivos

GENERALES

Desarrollar estudios de dinámica molecular para obtener propiedades de hidrocarburos, agua, soluciones iónicas y líquidos iónicos a temperatura ambiente.

Analizar el efecto de las interacciones de largo alcance en las propiedades interfaciales.

PARTICULARES

- ◆ Aplicar el método de las sumas de Ewald en las fuerzas de dispersión para obtener la tensión superficial de hidrocarburos lineales.
- ◆ Mostrar que el método de Wolf para interacciones electrostáticas no es una buena opción para estudiar propiedades interfaciales. El método se aplicó en fase líquida y en la interface líquido-vapor del agua y fluidos iónicos.
- ◆ Implementar la metodología de potenciales polarizables en nuestro programa de dinámica molecular y validarla en agua y soluciones iónicas.
- ◆ Simulación de líquidos iónicos a temperatura ambiente en la interface líquido-vapor.

LOGROS ALCANZADOS

Con los resultados del primer objetivo particular se publicó un artículo de investigación en la revista Molecular Physics[1] y con los del segundo objetivo otro en Journal of Chemical Physics[2]. En los dos últimos objetivos particulares se tienen resultados preliminares y se espera publicarlos pronto.

Logros de esta tesis

- Cálculo preciso de la tensión superficial de Alcanos lineales con diferente tamaño de cadena sin tener dependencia del radio de corte.
- Programación y validación del potencial de Wolf en la interfase líquido-vapor del agua y cloruro de sodio usando nuestro programa de dinámica molecular.
- Obtención de densidades en líquido, líquido-vapor y tensión superficial para cuatro tipos de líquidos iónicos a temperatura ambiente.
- Implementación y validación de metodología que incluye polarización puntual dipolar usando la metodología de smoot particle mesh Ewald en nuestro código de dinámica molecular

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo consta de cuatro temas de investigación relacionados. En esta introducción damos aspectos generales de cada uno de ellos y los detalles específicos de cada tema se describen en los capítulos correspondientes.

El estudio de la estructura y la dinámica de interfases es un problema de gran interés para físicos, químicos y biólogos, por ejemplo los electroquímicos están interesados en las reacciones químicas que ocurren en la superficie de un electrodo, los químicos que sintetizan catalizadores quisieran saber cuales son los mecanismos que hacen que una reacción se catalice en una superficie sólida, los bioquímicos desean saber como una proteína se inserta en una membrana. Algunos de estos problemas que tienen que ver con la interfase han sido investigados con simulación molecular. La Dinámica Molecular es una de las herramientas más efectivas para estudiar fenómenos interfaciales ya que puede dar información detallada de la estructura molecular en una interfase si se conocen las fuerzas de interacción entre los átomos en el sistema y se delimitan los problemas de tamaño finito. Los problemas de tamaño finito en la simulación de interfases se refieren al número mínimo de moléculas que se pueden usar y a las dimensiones del área superficial entre otras cantidades. Orea *et al.*[3] muestran que los efectos de tamaño finito afectan a las propiedades interfaciales, como la tensión superficial, que tiene un carácter oscilatorio con el área superficial del sistema y que la amplitud de la oscilación es menor cuando el potencial usado es más suave. También muestran que los efectos de tamaño finito no afectan las densidades de coexistencia. Esto es importante debido a que es posible obtener diagramas de coexistencia líquido-vapor o líquido-líquido usando simulación de interfaces con muy pocas moléculas. En otro artículo González-Melchor *et al.*[4] muestran que en simulaciones en fase líquida usando celdas no cúbicas las componentes diagonales del tensor de presiones no son iguales. Esto ocurre cuando el área transversal es pequeña y se debe al uso de las condiciones periódicas a la frontera CPF las cuales introducen una anisotropía en el sistema. Por tanto el uso de celdas de simulación no cúbicas para simular interfases introduce un error en la determinación de propiedades interfaciales cuando el área

superficial no es grande. Para evitar errores en la determinación de la tensión superficial debido al tamaño finito en este trabajo usamos áreas superficiales grandes.

Se sabe también que el truncamiento del potencial afecta las propiedades críticas e interfaciales[5], por ejemplo, a mayor alcance del potencial mayor será la temperatura crítica. La tensión superficial se puede modificar al final de la simulación agregándole correcciones de largo alcance, sin embargo estas dependen de las densidades de coexistencia, que a su vez dependen del alcance del potencial, lo cual requiere sistemas con un gran número de moléculas para obtener el valor verdadero. Este tipo de correcciones han sido aplicadas en hidrocarburos y agua para obtener la tensión superficial en la interfase líquido-vapor[6–8]. Para calcular las propiedades del potencial de Lennard-Jones completo algunos autores han incluido las correcciones de las interacciones de largo alcance ILA durante la simulación de interfases[9], sin embargo esto no es sencillo y requiere información sobre el perfil de densidad, el cual depende del truncamiento del potencial y puede tener las mismas limitaciones que cuando se agregan al final de la simulación.

Otra alternativa para calcular la interacción total en el potencial de Lennard-Jones LJ es usar la técnica de las sumas de Ewald en las fuerzas de dispersión [10–12]. En este caso no se requiere incluir las correcciones de largo alcance y tampoco depende del perfil de densidad. Esta metodología la aplicamos en este trabajo para calcular la tensión superficial en la interfase líquido-vapor de hidrocarburos. Estos compuestos son muy abundantes en la naturaleza, son usados en numerosos procesos químicos y tienen un papel muy importante en sistemas biológicos. Las cadenas de hidrocarburos son usados en aplicaciones prácticas dentro de la industria química como fenómenos interfaciales, equilibrio de fases, adhesión y mojado. Debido al amplio uso de los hidrocarburos es deseable tener una herramienta rápida y precisa para evaluar sus propiedades interfaciales y de saturación. Con los avances logrados en el campo de la simulación molecular ahora es posible calcular diagramas de coexistencia y propiedades termofísicas de estos sistemas. La combinación de nuevos métodos y técnicas han hecho posible el cálculo de la tensión superficial con muy buena comparación con el experimento[13]. En este trabajo se muestran resultados de tensión superficial de hidrocarburos lineales que se publicaron [1]. Se usó la metodología de las sumas de Ewald en la fuerza de dispersión del potencial de LJ para evitar los errores debidos al truncamiento.

Los cálculos en sistemas cargados es un problema de gran interés en el campo de la biología y de la ciencia de los materiales. El problema ya muy conocido es el efecto de las ILA que provienen de las cargas. Una de las técnicas más reconocidas para el manejo de las cargas es la técnica de las sumas de Ewald. Esta técnica se desarrolló primeramente en cristales para calcular las contribuciones de una red periódica en la celda unitaria. Después se usó en líquidos para el cálculo de interacciones electrostáticas. Su efectividad radica en poder transformar interacciones de largo alcance en interacciones

Introducción

de corto alcance. Cuando se aplica la metodología de Ewald, al potencial electrostático, resultan dos términos principales que se pueden hacer de corto alcance, a uno le llamamos la parte real y al otro el término de Fourier o término del espacio recíproco. Esta metodología de Ewald es precisa pero es cara computacionalmente cuando se determina el término en el espacio de Fourier. Se han desarrollado varias técnicas para acelerar la convergencia del cálculo debido a que éste se incrementa como N^2 donde N es el número de partículas.

Una de las primeras técnicas para acelerar el cálculo en el espacio recíproco fué la metodología denominada en inglés particle-particle particle-mesh PPPM[14, 15] donde la idea es calcular en forma precisa la parte más costosa que es el cálculo en el término de Fourier. Para esto se discretiza la función gaussiana de densidad de carga y se aplica la técnica de la transformada rápida de Fourier FFT (por sus siglas en inglés) para acelerar el cálculo. Otra técnica eficiente en términos del tamaño del sistema es particle mesh Ewald PME[16, 17] esta es parecida a la anterior. Primero se discretiza la densidad de carga, enseguida se interpola el factor de estructura que es una función exponencial compleja y después se aplica la transformada de Fourier rápida discreta. La técnica que nosotros usamos en este trabajo para acelerar la convergencia del cálculo en el espacio recíproco con las sumas de Ewald en nuestras simulaciones se llama en inglés smoot particle mesh Ewald SPME. La diferencia más notable con PME es en el uso de funciones suaves (bspline) para interpolar el factor de estructura[17, 18]. Esta técnica es muy precisa y es la mejor opción en la actualidad para hacer simulaciones de sistemas grandes sin perder la contribución de largo alcance que proviene del potencial de Coulomb. Este mismo método se usa para determinar la contribución de largo alcance en el potencial de Lennard-Jones.

Buscando una alternativa para el cálculo de las ILA nos encontramos con una nueva metodología desarrollada por Wolf et. al.[19] y que lleva su nombre. Ésta nueva metodología es más simple que la de Ewald y la idea es tomar en cuenta la neutralidad de las cargas en una esfera de cierto diámetro y mostrar que en ésta esfera de fase condensada las interacciones electrostáticas se comportan como de corto alcance. Esta idea es muy interesante porque hace el cálculo de la contribución de las cargas como una interacción de corto alcance, nos evitaría calcular la parte de Fourier que viene de las sumas de Ewald y que es más costosa. La determinación de las interacciones electrostáticas depende de dos parámetros: la distancia a donde se trunca el potencial y un parámetro que determina que tan rápido decae la parte real del potencial. Varios autores han comprobado la eficiencia del método en fase líquida. Demontis et. al.[20] aplicaron ésta metodología para estudiar agua, aluminosilicato anhidro e hidratado. Ellos discuten criterios para elegir los mejores parámetros de potencial y encontraron un buen acuerdo con la energía total obtenida con el método tradicional de Ewald. Zahn et. al.[21] aplicaron el método para estudiar agua líquida pura. Ellos calcularon la función de distribución radial y la constante

dieléctrica con buen acuerdo con los resultados obtenidos con las sumas de Ewald. Keblinski et. al.[22] and Ribeiro[23] usaron el método para estudiar NaCl en fase gas y transición vítrea respectivamente. Fennel and Gezelter[24] encontraron que la fuerza suavizada del método de Wolf reproduce la energía y la dinámica de fluidos iónicos, agua y soluciones iónicas obtenidas con el método de Ewald. El método de Wolf podría ser una buena alternativa para aumentar la velocidad de cálculo en el estudio de sistemas interfaciales. En este trabajo evaluamos el método de Wolf en la correcta determinación de las interacciones electrostáticas en simulaciones moleculares, principalmente en la interfase líquido-vapor, y los resultados los comparamos con los obtenidos usando el método de Ewald. Usamos el método de Wolf en la interfase líquido-vapor de un modelo flexible de agua así como en cloruro de sodio en fase líquida y en la interfase líquido-vapor. Se presentan resultados de densidades de coexistencia y de tensión superficial. Parte de estos resultados se publicaron [2].

En la simulación de fluidos con interacciones electrostáticas es común fijar el valor de la carga de átomos o grupos de átomos, sin embargo hay campos de fuerzas donde el momento dipolar o las cargas cambian con el campo eléctrico del medio. Se piensa que este tipo de efectos es importante en sistemas como el agua y en soluciones iónicas tanto en fase líquida con el equilibrio líquido-vapor. Para tener la capacidad de desarrollar estudios con este tipo de potenciales es conveniente contar con un programa de simulación que incluya esa metodología de manera confiable. Sin embargo no hay muchos programas disponibles que incluyan potenciales polarizables. Por tanto, un objetivo adicional de este trabajo fué incluir en el programa de dinámica molecular desarrollado en el grupo del Dr. José Alejandro la metodología desarrollada por el Dr. Tom Darden y su grupo sobre el dipolo puntual inducido. La metodología la validamos con resultados para agua y soluciones iónicas publicados en la literatura. Actualmente el método lo estamos aplicando en la interfase líquido-vapor del agua y en el proceso de precipitación de sales en soluciones iónicas. En la literatura se menciona que incluir la polarización a través de polarizabilidades puede darnos mejores resultados en el cálculo de las propiedades tanto en fase líquida como en interfases[25, 26]. Existen diferentes caminos para poder simular la polarización, nosotros usaremos el modelo de la polarizabilidad atómica explícita. Es decir introduciremos la formación de polarización en nuestro potencial de interacción molecular. Para ello usaremos el modelo del dipolo polarizable puntual PPD donde la idea es poner polarizabilidades atómicas(escalares, tomadas de la literatura) en cada sitio o átomo de la molécula y calcular la polarización inducida en cada átomo debido al campo eléctrico de las cargas puntuales y de la polarización inducidos de todos los demás átomos usando la teoría de la polarización eléctrica[27]. Esta parte se implementó en el grupo de investigación del Dr. Darden en el instituto nacional de medioambiente y ciencias de la salud NIEHS National Institute of Environmental Health Sciences en Carolina del Norte. El Dr. Darden ha desarrollado varios métodos

Introducción

para la aceleración de la convergencia de las Sumas de Ewald. La metodología del potencial polarizable se implementó hasta el término del dipolo. También se usó la técnica SPME para incrementar la velocidad de cálculo en el espacio recíproco de Fourier. El programa se validó con los resultados obtenidos por Dang[28] para la función de distribución radial y la energía potencial en el agua. Se presentan también avances del estudio de soluciones iónicas de cloruro de sodio que incluyen dipolos atómicos inducidos explícitos tanto en el agua como en el cloruro de sodio.

Finalmente se presentan resultados preliminares para un tipo de moléculas que se están volviendo muy populares para los químicos, estos son los líquidos iónicos a temperatura ambiente LITA [29]. El estudio de estos sistemas es para saber si con nuestra metodología de dinámica molecular y un potencial conocido podemos obtener buena precisión en el cálculo de algunas propiedades termofísicas. Nuestro objetivo final es estudiar a estos sistemas tanto en fase líquida como en interfases. Los resultados preliminares muestran que con potenciales con carga fija es posible reproducir propiedades en fase líquida pero no la tensión superficial en la interfase líquido-vapor. Es posible que la polarizabilidad sea uno de los factores a tomar en cuenta en este tipo de sistemas. Estudios en esta dirección es posible hacerlos con la metodología del dipolo polarizable puntual implementado como parte de esta tesis.

La tesis se organiza de la siguiente manera, en el capítulo segundo se muestran los algoritmos para mover las moléculas, el capítulo tres es para los potenciales que se usaron en esta tesis, en el cuarto se describen las propiedades que extraemos de la dinámica molecular, el capítulo quinto es para el estudio de los hidrocarburos, el sexto es dedicado al método de Wolf con agua y NaCl, en el capítulo séptimo se hace el estudio de los LITA's con dinámica molecular, el capítulo octavo es para checar la inclusión de dipolos en nuestro código de dinámica molecular con un modelo de agua y cloruro de sodio, finalmente en el capítulo 9 están las conclusiones y las perspectivas.

Capítulo 2

Metodología de dinámica molecular

Antes de comenzar la simulación debemos de conocer además del potencial de interacción las posiciones y las velocidades de las partículas a un tiempo t_0 . Para obtener las posiciones de las moléculas lo conseguimos, por ejemplo, construyendo un arreglo cristalino cúbico centrado en las caras fcc. Las velocidades de las partículas se toman de una distribución gaussiana[30] a una temperatura dada.

La descripción del sistema en Dinámica Molecular se hace de manera clásica y en este caso, no actúan fuerzas externas sobre el sistema ni hay disipación de energía, por tanto, el sistema conserva el momento lineal y la energía total. La única fuerza que actúa entre las partículas es la que viene del potencial de interacción por pares.

Para hacer la dinámica molecular se necesita resolver la ecuación diferencial de movimiento de Newton para un número N de átomos con respecto al tiempo. Esto implica integrar en el tiempo la fuerza que se deriva del potencial intramolecular e intermolecular, donde hacemos la aproximación de que la fuerza es constante en cada intervalo de tiempo.

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \quad \vec{F}_{ij} = -\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

donde \vec{F}_i es la fuerza sobre el átomo i debida a las interacciones con los demás átomos del sistema y \vec{F}_{ij} es la derivada negativa del potencial de interacción por pares.

En este trabajo usamos la metodología propuesta por Tuckerman *et al.*[31] basada en los operadores de Liouville para desarrollar algoritmos de dinámica molecular en diferentes ensambles. Los algoritmos en el colectivo microcanónico (N, V, E constantes) y canónico (N, V, T constantes) son implementados en el programa de dinámica molecular del grupo del Dr. Alexandre en base a información reportada en la literatura. En el último caso se usan las denominadas cadenas de termostatos Nosé-Hoover. En un trabajo reciente, en colaboración con el Dr. Tuckerman, se desarrolló un nuevo algoritmo en el colectivo isotérmico-isobárico (N, P, T constantes). La implementación de esta metodología fué parte de la tesis

doctoral del Dr. Roberto López-Rendón. [32]. Los detalles del método ya han sido publicados [33]. En esta sección daremos los detalles para obtener las ecuaciones en el colectivo microcanónico con el fin de ilustrar la forma como se generan las ecuaciones de movimiento. Para controlar la temperatura y la presión se describe el procedimiento de manera muy general. Los detalles se pueden consultar en las referencias originales. Estos algoritmos están implementados en el programa de dinámica molecular que usaremos para desarrollar las simulaciones en varias partes de esta tesis.

2.1. Energía constante

Un algoritmo que nos permita determinar las posiciones y momentos de un sistema en cualquier instante de tiempo usando las condiciones iniciales se le llama un integrador numérico. Existen buenos algoritmos de movimiento, es decir que cumplan con la conservación del volumen del espacio fase y que cumplan con las propiedades de reversibilidad. Para el ensamble microcanónico se define un Hamiltoniano clásico expresado en términos de posiciones y momentos.

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

Las ecuaciones de movimiento son las ecuaciones de Hamilton y la evolución temporal del sistema se podrá visualizar como una trayectoria en el espacio fase. Se puede mostrar que el Hamiltoniano es una cantidad conservada y equivale a la energía interna del sistema[33].

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.3)$$

Con ayuda de las ecuaciones de Hamilton podemos definir el operador de Liouville que tiene dos términos el de posiciones y el de momentos.

$$iL = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \quad (2.4)$$

de tal forma que podemos definir el operador como la suma de dos términos.

$$iL = iL_1 + iL_2 \quad (2.5)$$

Estos dos operadores no conmutan entre sí y esto hace difícil su aplicación para propagar un sistema clásico. La manera de resolver esto es usando el teorema de Trotter que convierte al operador en un propagador unitario que es reversible.

$$e^{iL\Delta t} = e^{i(iL_1+iL_2)\Delta t} \approx e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2} \quad (2.6)$$

El propagador exacto se puede escribir como

$$\boxed{e^{iL\Delta t} = e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2}} \quad (2.7)$$

La forma simétrica de esta factorización asegura que el integrador resultante debe de cumplir con dos condiciones. La primera es que deben cumplir con el Teorema de Liouville, el cual establece la conservación del elemento de volumen del espacio fase. La segunda propiedad se refiere a la reversibilidad en el tiempo de las ecuaciones de Hamilton. Sustituyendo la ecuación 2.4 para iL_1 y iL_2 tenemos que,

$$e^{iL\Delta t} = \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\Delta t \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right] \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] \quad (2.8)$$

la ecuación de movimiento se puede expresar de la siguiente manera;

$$\boxed{\Gamma(t) = e^{iLt} \Gamma(0)} \quad (2.9)$$

donde el operador $\exp(iLt)$ es conocido como el **propagador clásico**, $\Gamma(0)$ son las condiciones iniciales, es decir, posiciones y momentos a $t = 0$, $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{p}_i(0)$; t representa el tiempo total de integración y $\Gamma(t)$ el estado final del sistema al tiempo $t = \Delta t$ con las nuevas posiciones y momentos $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{p}_i(t)$. El propagador sería de la siguiente manera.

$$\Gamma(\Delta t) = \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\Delta t \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right] \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] \Gamma(0) \quad (2.10)$$

De manera esquemática se representa la aplicación del operador sobre las condiciones iniciales. La parte A sólo afecta a los momentos y es a un tiempo de, $\Delta t/2$. La parte B afecta a las posiciones y es a un tiempo Δt . La parte C afectó a los momentos a un tiempo $\Delta t/2$.

$$\begin{aligned} \Gamma(\Delta t) &= \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] && \implies \mathbf{C} && \mathbf{p}_i(\Delta t) \longleftarrow \mathbf{p}_i(\Delta t/2) \\ &\left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\Delta t \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \right] && \implies \mathbf{B} && \mathbf{r}_i(\Delta t) \longleftarrow \mathbf{r}_i(0) \\ &\left[\prod_{i=1}^N \exp \left(\frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] \Gamma(0) && \implies \mathbf{A} && \mathbf{p}_i(\Delta t/2) \longleftarrow \mathbf{p}_i(0) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Para poder evaluar las exponenciales de la ecuación anterior, se hace uso de una igualdad matemática que evalúa derivadas parciales de una exponencial.

$$\boxed{\exp\left(a \cdot \frac{\partial}{\partial g(x)}\right) \equiv 1 + \frac{a}{g(x)}} \quad (2.12)$$

Utilizando igualdades matemáticas y haciendo álgebra llegamos al siguiente conjunto de ecuaciones, ecuación 2.13. Para una muy buena revisión de las ecuaciones y los resultados véase Roberto López Rendón [32]

$$\begin{aligned} \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{p}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) &\leftarrow \mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t}{2}\mathbf{F}_i(0) \\ \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{r}_i(\Delta t) &\leftarrow \mathbf{r}_i(0) + \Delta t \left(\frac{\mathbf{p}_i(\Delta t/2)}{m_i}\right) \\ \text{Calcular las fuerzas } \mathbf{F}_i(\Delta t) & \\ \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{p}_i(\Delta t) &\leftarrow \mathbf{p}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2}\mathbf{F}_i(\Delta t) \end{aligned} \quad (2.13)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza, \mathbf{P}_i es el momento de la partícula i , respectivamente, \mathbf{r}_i es la posición, m_i es la masa y Δt es el tiempo de integración de la dinámica. Este pseudo código representa el algoritmo llamado Verlet de velocidades que se obtiene de forma natural al usar la metodología de los propagadores. La descripción es como sigue. Para avanzar los átomos Δt se necesita conocer la posición y el momento a un tiempo inicial t_0 . Primero se calcula el momento a la mitad del tiempo $\Delta t/2$, con ese momento se calculan las nuevas posiciones al tiempo Δt , con esas posiciones se calcula la fuerza al tiempo Δt y finalmente con la fuerza al tiempo Δt y el momento al tiempo $\Delta t/2$ se calcula el nuevo momento al tiempo Δt . Esto sería para un ciclo de dinámica molecular y para cada partícula o átomo

2.2. Temperatura constante

Una manera eficiente de mantener la temperatura constante en una dinámica molecular es con la metodología del llamado espacio fase extendido propuesta por Andersen[34]. En este método las posiciones y momentos de las partículas están complementadas por variables adicionales en el espacio fase que controlan las fluctuaciones de la temperatura. Dos de los métodos ampliamente usados para simular un ensamble NVT que se basan en el esquema de sistemas extendidos son el Termostato de Nosé-Hoover (NH) y el de Cadenas de Termostatos de Nosé-Hoover (NHC, por sus siglas en inglés).

La metodología de NHC es una generalidad del método de NH y fué propuesta por Martyna, Klein y Tuckerman (MTK) [35]. La idea es entonces acoplar el termostato del sistema físico real a una cadena de termostatos, e incorporar al Hamiltoniano extendido estos grados de libertad. Sólo el primer

termostato ya definido por NH interactúa con el sistema real y los demás están acoplados entre ellos. El espacio fase que generan las NHC está formado por un conjunto adicional de variables extendidas que evolucionan tanto sus posiciones como los momentos. De esta manera un punto en el espacio fase está complementado por dichas variables extendidas de la siguiente manera

$$\Gamma(t) = (\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, \{p_\eta\}, \{\eta\}) \quad (2.14)$$

donde p_η es el momento y η es la posición por molécula de las variables extendidas. Las ecuaciones de movimiento propuestas por MTK para simular un sistema en el ensamble canónico son [35]

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \\ \dot{\eta}_k &= \frac{p_{\eta_k}}{Q_k} \quad k = 1, \dots, M \\ \dot{p}_{\eta_k} &= G_k - \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} \\ \dot{p}_{\eta_M} &= G_M \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde Q_k es la masa de los termostatos, las G' s son las fuerzas del baño que para el primer termostato y los de la cadena están dadas por

$$\boxed{G_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T \quad G_k = \frac{p_{\eta_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T} \quad (2.16)$$

La temperatura está controlada mediante estas fuerzas que a su vez influyen en los momentos de los termostatos en la cadena. 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 ecuaciones 2.15 está basada en el hecho de que el término $-(p_{\eta_1}/Q_1)\mathbf{p}_i$ actúa como un tipo de fuerza de fricción dinámica. Esta fuerza de fricción 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.

$$H' = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\eta_k}^2}{2Q_k} + dk_B T \eta_1 + k_B T \sum_{k=2}^M \eta_k \quad (2.17)$$

La ecuación 2.17 es una cantidad que se conserva y se puede usar como criterio de estabilidad del integrador y confiabilidad del código. La complejidad de las ecuaciones de NHC es tal que una

aproximación en serie de Taylor no se puede emplear para derivar un integrador satisfactorio. Bajo el esquema del operador de Liouville las ecuaciones de NHC se incorporan de la siguiente manera

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_T \quad (2.18)$$

donde iL_1 y iL_2 están dadas por la ecuación 2.4 que corresponden al ensamble NVE. El operador de Liouville iL_T que representa a NHC corresponde a las variables extendidas que componen al termostato. Está dado por

$$\begin{aligned} iL_T &= -\sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\eta_k}}{Q_k} \frac{\partial}{\partial \eta_k} \\ &\quad - \sum_{k=1}^{M-1} \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} \frac{\partial}{\partial p_{\eta_k}} + \sum_{k=1}^M G_k \frac{\partial}{\partial p_{\eta_k}} \\ &= \left[-\sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\eta_k}}{Q_k} \frac{\partial}{\partial \eta_k} \right] \\ &\quad + \sum_{k=1}^{M-1} \left[-\frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} + G_k \right] \frac{\partial}{\partial p_{\eta_k}} + G_M \frac{\partial}{\partial p_{\eta_M}} \\ &= iL_1^T + iL_2^T + iL_{GM}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

El propagador clásico agregando la contribución debida a NHC puede factorizarse de una manera similar a la que se obtuvo en el algoritmo de verlet de velocidades, usando el teorema de Trotter resulta

$$e^{iL\Delta t} = e^{iL_T\Delta t/2} \left\{ e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2} \right\} e^{iL_T\Delta t/2}, \quad (2.20)$$

donde el término que aparece entre los corchetes corresponde al ensamble NVE. La nueva característica en este esquema es el operador $\exp(iL_T\Delta t/2)$ que representa el ensamble NVT. Una vez conociendo la estructura de este propagador podemos usarla en la ecuación de movimiento 2.9 para conocer la evolución del sistema, esto es:

$$\mathbf{\Gamma}(t) = \left[e^{iL_T\Delta t/2} \left\{ e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2} \right\} e^{iL_T\Delta t/2} \right] \mathbf{\Gamma}(0) \quad (2.21)$$

Es necesario señalar que la aplicación de este operador es más complicado que para el caso del sistema microcanónico. Para mayor detalle véase Roberto L.[32]. Aplicando identidades matemáticas y álgebra se puede llegar al siguiente esquema

$$\begin{aligned}
& \text{Thermo - Update} \left(\frac{\Delta t}{2}, \{\eta\}, \{p_\eta\}, \mathbf{p}_i \right) \\
& \quad \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{p}_i \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \leftarrow \mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i(0) \\
& \quad \quad \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{r}_i(\Delta t) \leftarrow \mathbf{r}_i(0) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \\
& \quad \text{Calcular las fuerzas } \mathbf{F}_i(\Delta t) \\
& \quad \quad \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{p}_i(\Delta t) \leftarrow \mathbf{p}_i \left(\frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i(\Delta t) \\
& \text{Thermo - Update} \left(\frac{\Delta t}{2}, \{\eta\}, \{p_\eta\}, \mathbf{p}_i \right) \tag{2.22}
\end{aligned}$$

En las ecuaciones 2.22 se puede ver la implementación del algoritmo NVT en un código de Dinámica Molecular. La parte central corresponde al ensamble NVE ecuación 2.20. *Thermo - update* es la rutina donde se incorporan los termostatos de NHC y se aplica al inicio y al final de la dinámica. Las siguientes ecuaciones que se programan en la rutina *Thermo - update* escritas en términos de velocidades, corresponde a escalar las velocidades de las variables extendidas del primer termostato que esta acoplado a las partículas o átomos del sistema.

$$\boxed{\exp \left(-\frac{\delta_s}{2} \dot{\eta}_1 \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \right) = \mathbf{v}_i \exp \left(-\frac{\delta_s}{2} \dot{\eta}_1 \right)} \tag{2.23}$$

2.3. Presión y temperatura constante

Al igual que en el caso del NVT, los algoritmos propuestos para simular un ensamble NPT son muy variados [36–40] los cuales han sido propuestos bajo el contexto del *espacio fase extendido*. En estos algoritmos, el volumen es introducido como una variable dinámica adicional junto con una variable correspondiente al momento con el fin de mantener las condiciones isobáricas del sistema.

Habiendo discutido las ecuaciones de movimiento que generan un ensamble NVT aquí sólo se darán algunas ecuaciones clave para entender la metodología que genera un algoritmo de movimiento que conserva el espacio fase. Para mayor detalle ver López Rendón [32].

Las ecuaciones de MTK permiten que el volumen V evolucione dinámicamente proporcionando un control del barostato para manejar las fluctuaciones en el cálculo de la presión interna

$$P_{\text{int}} = \frac{1}{dV} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right] \tag{2.24}$$

además de un control del barostato que maneja las fluctuaciones de la energía cinética. Para un sistema sin restricciones, las ecuaciones de movimiento MTK toman la forma

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \\
 \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \left(1 + \frac{1}{N}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \\
 \text{Volumen} \\
 \dot{V} &= \frac{dV}{W} p_\epsilon \\
 \dot{p}_\epsilon &= dV(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q'_1} p_\epsilon \\
 \text{Termostato} \\
 \dot{\eta}_k &= \frac{p_{\eta_k}}{Q_k} \quad k = 1, \dots, M \\
 \dot{p}_{\eta_k} &= G_k - \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\eta_k} \\
 \dot{p}_{\eta_M} &= G_M \\
 \text{Barostato} \\
 \dot{\xi}_k &= \frac{p_{\xi_k}}{Q'_k} \quad k = 1, \dots, M \\
 \dot{p}_{\xi_k} &= G'_k - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q'_{k+1}} p_{\xi_k} \\
 \dot{p}_{\xi_M} &= G'_M
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

donde P_{ext} es la presión externa aplicada al sistema, P_{int} es la presión interna calculada a partir de la ecuación 2.24, W es la masa del barostato, ξ_k , p_{ξ_k} , Q'_k y las G' s son las variables dinámicas asociadas al barostato cuyo significado es similar que las del termostato.

De las ecuaciones anteriores las dos primeras relaciones evolucionan las posiciones y momentos de las partículas, excepto que a diferencia de los Termostatos de NHC, los momentos ahora son controlados por un término extra $\left[\left(1 + \frac{1}{N}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i\right]$ debido al acoplamiento del barostato. Las dos relaciones siguientes, son debidos a los cambios de volumen. Las siguientes tres relaciones incluyen las ecuaciones que evolucionan los termostatos de NHC. Finalmente las últimas ecuaciones evolucionan una cadena de barostatos acoplados entre sí de manera similar como lo hacen los termostatos.

En las ecuaciones relacionadas con la evolución del volumen, la variable p_ϵ con parámetro de masa W esta definida como $p_\epsilon = W V_\epsilon$ y es el momento asociado con el logaritmo del volumen V . La relación

entre p_ϵ y el volumen se da a través de una variable auxiliar conocida como $\dot{\epsilon}$. El volumen es la variable física relevante y la conexión entre ambas se da por medio de

$$\dot{V} = \frac{dV}{W} p_\epsilon \quad p_\epsilon = W \dot{\epsilon} \quad (2.26)$$

En la cuarta relación de la ecuación 2.25 que evoluciona el volumen podemos definir una variable G_ϵ de tal forma que englobe a los dos primeros términos de la siguiente manera

$$G_\epsilon = dV(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad (2.27)$$

la cual se puede reescribir como

$$\begin{aligned} G_\epsilon &= dV P_{\text{int}} - dV P_{\text{ext}} + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \\ &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] - dV P_{\text{ext}} + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \\ &= \left(1 + \frac{1}{N} \right) \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i - dV P_{\text{ext}} \\ G_\epsilon &= \alpha \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i - dV P_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

donde hemos sustituido en valor de la presión interna, P_{int} , dado por 2.24. También hemos agregado la variable $\alpha = 1 + 1/N$ que es importante en el desarrollo de este método. Usando este resultado juntamente con la siguiente ecuación $V = V_0 \exp(d\epsilon)$ encontramos que las relaciones que evolucionan el volumen de la ecuación 2.25 quedan de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \dot{V} &= \frac{dV}{W} p_\epsilon \\ \dot{p}_\epsilon &= G_\epsilon - \frac{p_{\xi_1}}{Q'_1} p_\epsilon \end{aligned} \quad (2.29)$$

Por otra parte, observe que dos cadenas están acopladas al sistema, una a las partículas y la otra al barostato. Este dispositivo es particularmente importante, pues el barostato tiende a evolucionar en escalas de tiempo mucho más lentas que las partículas.

Las fuerzas del baño para el primer barostato G'_1 y los de la cadena G'_k están definidas por

$$\boxed{G'_1 = \frac{p_\epsilon^2}{W} - k_B T \quad G'_k = \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q'_{k-1}} - k_B T} \quad (2.30)$$

La cantidad conservada en las ecuaciones MTK para el barostato es de la forma

$$H' = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + P_{ext}V + \sum_{k=1}^M \left(\frac{p_{\eta_k}^2}{2Q_k} + \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q'_k} \right) + dNk_B T \eta_1 + k_B T \sum_{k=2}^M \eta_k + k_B T \sum_{k=2}^M \xi_k \quad (2.31)$$

Se ha mostrado que las ecuaciones de MTK generan una distribución isotérmica-isobárica correcta [41]. Integrar las ecuaciones de MTK es más difícil que integrar las ecuaciones de NHC. A continuación revisaremos brevemente las ecuaciones de MTK bajo el contexto de los operadores de Liouville para darnos una idea de lo complicado que se vuelve el método.

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_{\epsilon,1} + iL_{\epsilon,2} + iL_{T\text{-baro}} + iL_{T\text{-part}} \quad (2.32)$$

donde

$$\begin{aligned} iL_1 &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \\ iL_2 &= \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{F}_i - \alpha \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \\ iL_{\epsilon,1} &= \frac{p_\epsilon}{W} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \\ iL_{\epsilon,2} &= G_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} \end{aligned} \quad (2.33)$$

y $iL_{T\text{-part}}$ a $iL_{T\text{-baro}}$ están definidos de una manera análoga a la ecuación 2.19. El propagador clásico para este sistema está estructurado de la siguiente manera

$$e^{iL\Delta t} = e^{iL_B\Delta t/2} e^{iL_T\Delta t/2} \left\{ e^{iL_{\epsilon,2}\Delta t/2} e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_{\epsilon,1}\Delta t} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\Delta t/2} e^{iL_{\epsilon,2}\Delta t/2} \right\} e^{iL_T\Delta t/2} e^{iL_B\Delta t/2} \quad (2.34)$$

Este propagador clásico puede ser factorizado de una manera muy semejante a las ecuaciones de NHC. Haciendo álgebra y algunas identidades matemáticas arribamos al siguiente código de Dinámica Molecular para un sistema isotérmico-isobárico

$$\begin{aligned}
& \text{Barost - Update} \left(\frac{\Delta t}{2}, \xi, p_\xi, \mathbf{p}_i \right) \\
& \text{Thermo - Update} \left(\frac{\Delta t}{2}, \eta, p_\eta, \mathbf{p}_i \right) \\
& G_\epsilon(0) \leftarrow \alpha \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i - dP_{ext} V(0) \\
& V_\epsilon \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \leftarrow V_\epsilon + \frac{\Delta t}{2} G_\epsilon(0) \\
& \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i e^{-\alpha v_\epsilon \Delta t / 2} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i e^{-\alpha v_\epsilon \Delta t / 2} \frac{\sinh(\alpha v_\epsilon \Delta t / 4)}{\alpha v_\epsilon \Delta t / 4} \\
& \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i e^{v_\epsilon \Delta t} + \Delta t \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} e^{v_\epsilon \Delta t / 2} \frac{\sinh(v_\epsilon \Delta t / 2)}{v_\epsilon \Delta t / 2} \\
& \text{Calcular las fuerzas } \mathbf{F}_i(\Delta t) \\
& \epsilon(\Delta t) \leftarrow \epsilon(0) + V_\epsilon \left(\frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \\
& V(\Delta t) \leftarrow V(0) \exp(d\epsilon(\Delta t)) \\
& \text{for } i = 1 \text{ to } N \quad \mathbf{p}_i \leftarrow \mathbf{p}_i e^{-\alpha v_\epsilon \Delta t / 2} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}_i(0) e^{-\alpha v_\epsilon \Delta t / 2} \frac{\sinh(\alpha v_\epsilon \Delta t / 4)}{\alpha v_\epsilon \Delta t / 4} \\
& G_\epsilon \leftarrow \alpha \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i - dP_{ext} V \\
& V_\epsilon \leftarrow V_\epsilon + \frac{\Delta t}{2} G_\epsilon \\
& \text{Thermo - Update} \left(\frac{\Delta t}{2}, \eta, p_\eta, \mathbf{p}_i \right) \\
& \text{Barost - Update} \left(\frac{\Delta t}{2}, \xi, p_\xi, \mathbf{p}_i \right) \tag{2.35}
\end{aligned}$$

El esquema anterior es la implementación de este algoritmo en un código de DM para realizar simulaciones NPT. Estos algoritmos están implementados en el programa de dinámica molecular desarrollado en el grupo y que usaré para desarrollar simulaciones en las distintas etapas de este trabajo. Los detalles se pueden revisar en las referencias originales[32, 33].

Capítulo 3

Potenciales de interacción

Para la mayoría de nuestras dinámicas podemos dividir el potencial de interacción molecular en dos contribuciones la intramolecular y la intermolecular. A continuación se describe cada una de ellas.

3.1. Potencial intramolecular

El potencial intramolecular se refiere a las contribuciones dentro de una molécula que se toman en cuenta para hacer una dinámica, como son, la distancia de enlace que se puede modelar armónica o rígida, el ángulo de enlace que se forma entre tres átomos adyacentes, el ángulo de torsión que se forma entre los planos de cuatro átomos consecutivos de la molécula y el potencial a distancias 1-5 para átomos que se hallan a mas de 3 enlaces dentro de la molécula.

3.1.1. Distancia de enlace

Las distancias de enlace entre los átomos en dinámica molecular se modelan utilizando un potencial armónico que depende de la distancia de enlace que forman los dos átomos y la constante de enlace que determina que tan rígido es el enlace ver figura 3.1

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad (3.1)$$

donde $U(r_{ij})$ es el potencial de enlace que forman los átomos i, j , r_{ij} es la distancia de los átomos i, j , r_0 es la distancia de equilibrio (o distancia de restitución), k_r , es la constante de enlace que se obtiene experimentalmente o con metodología de la química cuántica.

3.1.2. Algoritmo Shake

Cuando las distancias de enlace dentro de la Dinámica las queremos mantener fijas, usamos un algoritmo que se llama Shake. Este algoritmo lo que hace es usar multiplicadores de Lagrange y las

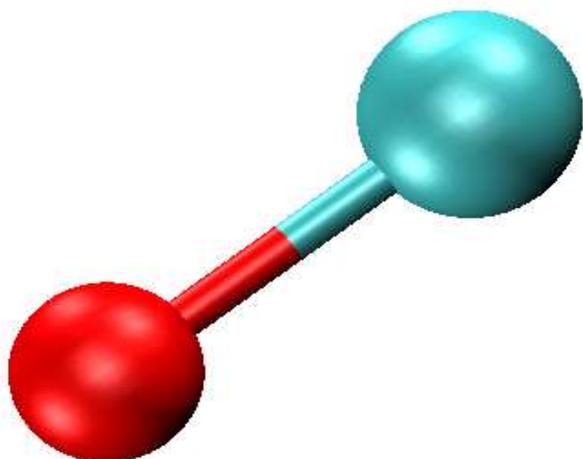


Figura 3.1: En la figura se muestra una foto del enlace entre dos átomos que se simula como un oscilador armónico

restricciones de la distancia de enlace para que de una forma iterada se puedan obtener las nuevas posiciones que cumplan con estas restricciones.

$$\vec{r}_i^{NEW} = \vec{r}_i^{OLD} - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^l \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i} \quad (3.2)$$

$$\sigma_k(\vec{r}_{ij}) = r_{ij}^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad (3.3)$$

Lo que se resuelve son básicamente las ecuaciones anteriores para todas las distancias de enlace del sistema, en donde \vec{r}_i^{NEW} son las nuevas posiciones de los átomos, \vec{r}_i^{OLD} son las posiciones de la dinámica después de un Δt , λ_k es el multiplicador de Lagrange y σ_k es la restricción.

3.1.3. Ángulo de enlace

Los ángulos de enlace están relacionados con la estructura de la molécula que a su vez está relacionada con la disposición de los pares de electrones en las moléculas [42], Estos ángulos de enlace no varían mucho del ángulo de equilibrio a temperatura ambiente. Para simularlos usamos un potencial armónico que depende del ángulo que forman los enlaces en los átomos y de la constante del potencial ver la figura 3.2

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (3.4)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace que forman los átomos i, j y k , θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_θ es la constante de enlace, que se obtiene experimentalmente o con metodología de la química cuántica. Nosotros necesitamos encontrar la fuerza debida a este potencial usando expresiones que dependan

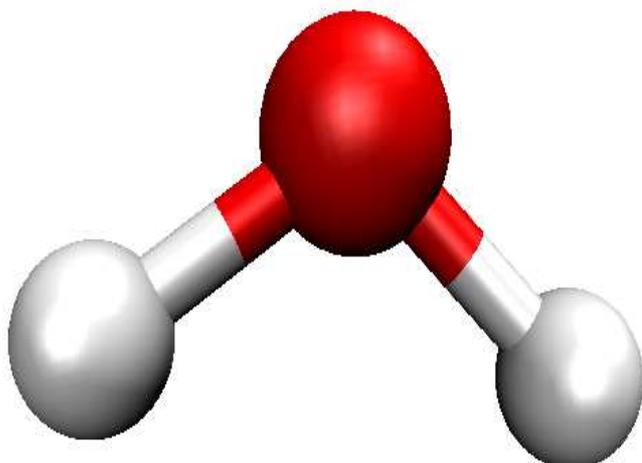


Figura 3.2: Se muestra el ángulo de enlace que se modela con un potencial armónico usando las posiciones de los tres átomos involucrados

de las posiciones de los átomos. Para esto hacemos una transformación de coordenadas esféricas a coordenadas cartesianas de los ángulos y las distancias de enlace [43].

3.1.4. Ángulo de torsión

Las torsiones tienen que ver con los cambios de energía que se presentan en una molécula cuando los átomos giran al rededor de los enlaces sencillos, hay rotaciones que son de baja energía o permitidas y otras de alta energía [42]. La manera en que se puede ver esta torsión es usando el ángulo diedro, ver figura 3.3

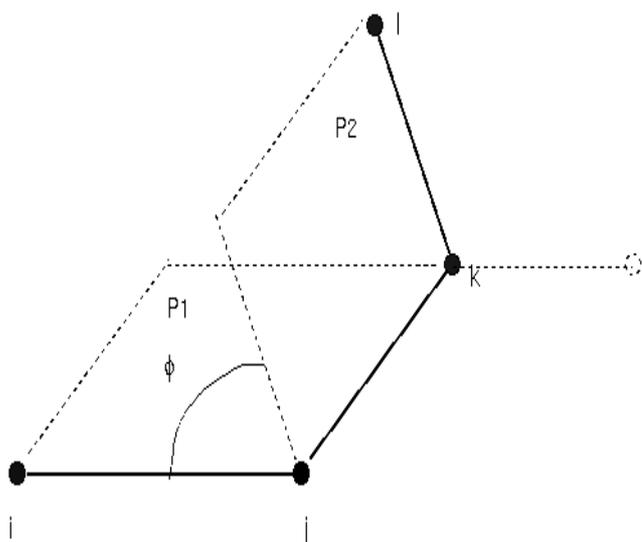


Figura 3.3: Ángulo diedro ϕ formado por la intersección de dos planos conformados por tres átomos, la torsión es referida a los átomos j y k

Para representar las torsiones en la dinámica usamos el potencial de Ryckaert y Bellemans [44] que es

una expansión en series de Taylor del coseno del ángulo diedro, truncada hasta su sexto termino.

$$U(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n \cos^n(\phi_{ijkl}) \quad (3.5)$$

donde ϕ_{ijkl} es el ángulo de torsión, C_n son las constantes reportadas en la literatura [44]. Como se hizo para el potencial del ángulo de enlace, este potencial se pone en términos de la posición de los átomos usando transformaciones de coordenadas.

3.2. Potencial intermolecular

Como su nombre lo sugiere el potencial intermolecular 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 de largo alcance y de corto alcance. En este trabajo usamos el potencial de Lennard-Jones, el de Wolf, el electrostático y el polarizable en diferentes situaciones.

3.2.1. Potencial de Lennard-Jones

Dentro de la dinámica usamos el potencial 12-6 de Lennard-Jones para la parte de corto alcance este potencial es muy usado en dinámica molecular para moléculas no polares [7, 45, 46]. 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 [47, 48]. Para moléculas usamos la siguiente forma del potencial

$$U(r_{iajb}) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

$$\mathbf{r}_{iajb} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb} \quad (3.7)$$

donde ε_{ab} es la profundidad del pozo que representa la atracción entre sitios, σ_{ab} es el diámetro del sitio, r_{iajb} es la distancia entre el sitio a en la molécula i y el sitio b en la molécula j . Para interacciones entre sitios cruzados se usaron las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot.

$$\sigma_{ab} = \frac{\sigma_{aa} + \sigma_{bb}}{2} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_{ab} = (\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb})^{1/2} \quad (3.9)$$

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.

$$\vec{F}_{ia} = \sum_{j=1}^M \sum_{\alpha=1}^N \vec{f}_{iaj\alpha} \quad (3.10)$$

$$\vec{f}_{iajb} = -\frac{\vec{r}_{iajb}}{r_{iajb}} \left[\frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \right] \quad (3.11)$$

en la ecuación anterior \vec{F}_{ia} es la suma de todas las fuerzas por pares de los demás átomos en el átomo a de la molécula i , M son moléculas, N son átomos o sitios y \vec{f}_{iajb} es la fuerza en el átomo a de la molécula i debida al átomo b de la molécula j .

A continuación se muestran las ecuaciones para el cálculo de la parte atractiva del potencial de LJ usando la metodología de Ewald. Sabemos que el término de dispersión se puede escribir de la siguiente forma,

$$U_6 = -4\epsilon_{ab} \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \quad (3.12)$$

usando la idea de Karasawa y Goddard[10] que aplicaron la metodología de Ewald en el término de dispersión, el resultado es

$$\begin{aligned} U_6 = & \nu^6 \sum_{\mathbf{L}} \sum_{i=1}^{N_m-1} \sum_{j>i}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_a} \lambda_{aibj} \left(d^{-6} + d^{-4} + \frac{d^{-2}}{2} \right) e^{-d^2} - \frac{\pi^{3/2}}{24V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} S(\mathbf{h}) \\ & S(-\mathbf{h}) B(h) + \frac{\pi^{3/2} \nu^3}{6V} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_a} \lambda_{aibj} - \frac{\nu^6}{12} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \lambda_{aiai} \\ & - \sum_{i=1}^{N_m-1} \sum_{j>i}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_a} \lambda_{aibj} / r_{aibj}^6. \end{aligned} \quad (3.13)$$

El primer término de la ecuación anterior es el de la parte real, el segundo corresponde a la parte del espacio de Fourier ecuación 3.21. El tercer término viene del espacio de Fourier cuando el vector recíproco de red \mathbf{h} es cero. El cuarto término es la corrección que resulta cuando $i = j$ son quitados del arreglo periódico de imágenes de la celda central. El último término es usado para corregir interacciones intermoleculares [49, 50]. En la ecuación 3.13, ν es un parámetro de ajuste, que indica que tan rápido es

término real es truncado, N_m y N_a son el número de moléculas y el número de átomos respectivamente. Por último, $d = \nu|\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj} - \mathbf{R}_L|$, donde \mathbf{R}_L es el vector de traslación de red.

Para el segundo término de la ecuación 3.13 V es el volumen de la celda unitaria, \mathbf{h} es el vector recíproco de red con magnitud $h = |\mathbf{h}|$ y

$$B(h) = h^3 \left[\pi^{1/2} \text{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right], \quad (3.14)$$

donde $b = h/2\nu$ y $\text{erfc}(x)$ es la función error complementaria. El factor de estructura $S(\mathbf{h})$ se define como

$$S(\mathbf{h}) = \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \lambda_{ai} e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ai}}, \quad (3.15)$$

donde $\lambda_{ai} = 2\epsilon_{ai}^{1/2} \sigma_{ai}^3$ así se tiene que $\lambda_{aibj} = -\lambda_{ai} \lambda_{bj}$. Cuando la regla de mezclado aritmética se usa se sigue la sugerencia de Perram *et al.* [51] y se considera la expansión

$$\lambda_{aibj} = - \sum_{k=0}^6 \frac{6!}{k!(6-k)!} \lambda_{k,ai} \lambda_{6-k,bj}, \quad (3.16)$$

con

$$\lambda_{k,ai} = 2\epsilon_{ai}^{1/2} \sigma_{ai}^k. \quad (3.17)$$

aquí se aclara que el uso de la regla de mezclado aritmética consume 7 veces más tiempo que el uso de la regla geométrica, este problema se puede amortiguar si se usa la técnica de SPME[17] que acelera el cálculo de la parte del espacio de Fourier como $N \log N$. La parte del espacio de Fourier se explica mas abajo con mayor detalle.

La fuerza en el átomo a de la molécula i fue obtenida tomando la derivada de la ecuación 3.13,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{ai} &= -\nabla_{ai} U_6, \\ &= \mathbf{F}_{ai}^{real} + \mathbf{F}_{ai}^{recip.}, \\ &= \nu^8 \sum_{\mathbf{L}} \sum_{j=1}^{N_m} \sum_{b=1}^{N_a} \lambda_{aibj} (\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj} - \mathbf{R}_L) (6d_{ai}^{-8} + 6d_{ai}^{-6} + 3d_{ai}^{-4} + d_{ai}^{-2}) e^{-d_{ai}^2} \\ &\quad + \frac{\pi^{3/2}}{12V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \lambda_{ai} B(h) \text{Imag} [S(\mathbf{h}) e^{-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ai}}] \mathbf{h}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde Imag es la parte imaginaria de la variable compleja. Es importante aclarar que la contribución del término de corrección de la ecuación 3.16, debe ser incluida para asegurar la correcta contribución intermolecular.

Los componentes del tensor de presiones fueron obtenidos de la formula del virial, siguiendo el procedimiento reportado en la referencia[50],

$$\begin{aligned}
VP_{\alpha\beta} = & \nu^8 \sum_L \sum_{i=1}^{N_m-1} \sum_{j>i}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_a} \lambda_{aibj} (6d^{-8} + 6d^{-6} + 3d^{-4} + d^{-2}) e^{-d^2} \\
& \times (\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj} - \mathbf{R}_L)_\alpha (\mathbf{r}_{ai} - \mathbf{r}_{bj} - \mathbf{R}_L)_\beta \\
& - \frac{\pi^{3/2}}{24V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \left[B(h) \left[\delta_{\alpha\beta} + \frac{3}{h^2} \mathbf{h}_\alpha \mathbf{h}_\beta \right] - \frac{3he^{-b^2}}{2b^3} \mathbf{h}_\alpha \mathbf{h}_\beta \right] \\
& + \frac{\pi^{3/2} \nu^3}{6V} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{b=1}^{N_a} \lambda_{aibj} \delta_{\alpha\beta}, \tag{3.19}
\end{aligned}$$

donde α y β representan los componentes de la presión. $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker. El primer término de la ecuación anterior es de la parte real y el segundo término corresponde a la parte del espacio de Fourier. El ultimo término es una corrección a la presión de las fuerzas intermoleculares. A este término le faltaría agregar la parte cinética para tener la presión total.

3.2.2. Potencial de Coulomb

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 este es un potencial de largo alcance al cual se le puede aplicar la técnica de las sumas de Ewald para sistemas periodicos. La técnica fue introducido en 1921 [52] 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 3.4, esto hace que la suma sobre todas las cargas y sus imágenes en el espacio real converge 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. Esta segunda carga se manipula en el llamado espacio recíproco o espacio de Fourier.

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1-G(r)}{r} \tag{3.20}$$

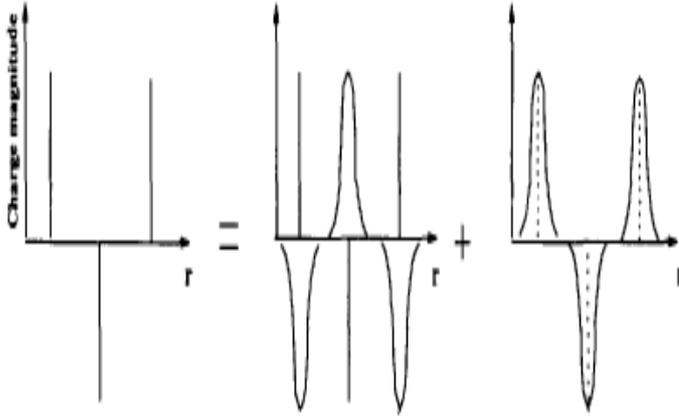


Figura 3.4: Esquema para mostrar la idea de las sumas de Ewald sumando y restando la distribución de carga gaussiana

$$\frac{G(r)}{r} \quad \longrightarrow \text{Espacio real (r)}$$

$$\frac{1 - G(r)}{r} \quad \longrightarrow \text{Espacio de Fourier (k)} \quad (3.21)$$

La energía total electrostática usando sumas de Ewald para una caja ortogonal se escribe como [49, 53]

$$U = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb}) / r_{iajb} - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{ib} \operatorname{erf}(\kappa r_{iaib}) / r_{iaib}, \quad (3.22)$$

donde $\operatorname{erfc}(x)$ es la función error complementaria, $\operatorname{erf}(x)$ es la función error, κ es el parámetro de convergencia arbitrario,

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}}, \quad (3.23)$$

$$Q(\mathbf{h}) = e^{(-h^2/4\kappa^2)} / h^2 \quad (3.24)$$

donde el vector recíproco \mathbf{h} se define como

$$\mathbf{h} = 2\pi(l/L_x, m/L_y, n/L_z), \quad (3.25)$$

donde l, m y n toman valores enteros.

3.2.3. Potencial del dipolo polarizable

La polarización es una redistribución en el espacio de una distribución de carga debida a un campo eléctrico. El campo eléctrico puede ser aplicado externamente o puede ser originado por el ambiente molecular de un sistema molecular. La distribución de carga de un sistema molecular esta determinada básicamente por las cargas nucleares localizadas en los átomos y la distribución de densidad de carga electrónica alrededor del núcleo. Hay diferentes tipos de modelos polarizables nosotros usaremos el modelo dipolar polarizable puntual en la polarización explicita clásica. La idea es poner polarizabilidades atómicas (escalares) en cada átomo de la molécula y calcular la dipolarización en cada átomo debido a todos los demás átomos usando la teoría de la polarización eléctrica[27]. Esto hace más costoso el cálculo de la dinámica.

Consideremos un sistema de N partículas idénticas con dipolo permanente \vec{p} y polarizabilidad escalar α la i -ésima partícula es localizada en un punto con el vector de posición \vec{r}_i y tiene un momento dipolar instantáneo $\vec{\mu}_i$ este momento dipolar esta dado por

$$\vec{\mu}_i = \vec{p}_i + \alpha(\vec{E}_1)_i \quad (3.26)$$

donde $(\vec{E}_1)_i$ es el campo eléctrico local en la posición de la i -ésima partícula para una configuración específica de las otras partículas, este es dado por

$$(\vec{E}_1)_i = \vec{E}_0 - \sum_{j=1}^N \vec{T}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j \quad (3.27)$$

en esta ecuación \vec{E}_0 es un campo eléctrico externo y $-\vec{T}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j$ es el campo en \vec{r}_i debido al momento dipolar $\vec{\mu}_j$ en \vec{r}_j , \vec{T}_{ij} es el tensor dipolar. El tensor de campo dipolar se define como

$$\vec{T}_{ij} = -\nabla\nabla\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(I - 3\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \quad (3.28)$$

donde I es la matriz unitaria y r_{ij} es la distancia de la partícula j a la partícula i . Entonces la energía electrostática la podemos escribir como la suma de cuatro términos que cada uno representa un diferente tipo de interacción,

$$U^{el} = U^{qq} + U^{estat} + U^{\mu\mu} + U^{auto} \quad (3.29)$$

estos se describen como sigue. La U^{qq} se refiere a la energía de Coulomb de las cargas puntuales permanentes.

$$U^{qq} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.30)$$

La U^{estat} es la energía del dipolo inducido en el campo eléctrico de las cargas permanentes

$$U^{estat} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{E}_0 \quad (3.31)$$

El término $U^{\mu\mu}$ se refiere a la energía de los dipolos inducidos en el campo de otros dipolos inducidos.

$$U^{\mu\mu} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{\mu}_i \vec{T}_{ij} \vec{\mu}_j \quad (3.32)$$

La energía U^{auto} es el trabajo de polarización, es el trabajo requerido para cambiar el momento dipolar de las partículas.

$$U^{auto} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\mu}_i^2}{2\alpha_i} \quad (3.33)$$

Para adaptar estas ecuaciones a nuestra dinámica necesitamos hacer varias consideraciones como por ejemplo el campo eléctrico externo es el que proviene de las cargas puntuales permanentes en combinación con el campo eléctrico y la polarización inducida es isotrópica. Entonces el campo eléctrico externo se puede calcular como

$$\vec{E}_0 = \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (3.34)$$

este campo eléctrico al ser de largo alcance lo calcularemos usando la técnica de PME que acelera el cálculo de las interacciones electrostáticas con buena precisión. Para introducir los efectos del dipolo en la dinámica necesitamos calcular la fuerza como la derivada de la energía respecto a la posición. Como el término del trabajo de polarización no depende de la posición tenemos que la fuerza es.

$$\vec{F}_k = -\frac{\vec{r}_k}{r_k} \left(\frac{\partial}{\partial r_k} [U^{qq} + U^{estat} + U^{\mu\mu}] \right) \quad (3.35)$$

$$= q_k \vec{E}_k + \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \frac{\partial \vec{E}_0}{\partial \vec{r}_k} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} [\vec{\mu}_i \vec{T}_{ik} \vec{\mu}_j] \quad (3.36)$$

teniendo la fuerza podemos incluirla en la ecuación de movimiento y comenzar la dinámica. El problema ahora es como determinar el dipolo inducido $\vec{\mu}_i$ la ecuación 3.27 la podemos escribir de la siguiente manera si consideramos el dipolo permanente cero, para mayor claridad, aunque puede no ser cero.

$$\vec{\mu}_i = \alpha_i (\vec{E}_1)_i = \alpha_i \left[\vec{E}_0 - \sum_{j=1}^N \vec{T}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j \right] \quad (3.37)$$

Esta ecuación nos muestra que para calcular el dipolo inducido de la partícula i necesitamos el dipolo de las demás partículas y calcular la matriz tensorial para cada partícula, este es un problema de muchos cuerpos. Todos los dipolos inducidos dependen de los demás dipolos. Hay varias técnicas conocidas para resolver este problema la que utilizaremos nosotros es de una forma autoconsistente es la llamada técnica iterativa a tercer orden de predicción. La ecuación 3.37 se puede escribir como

$$\underline{D}^{(n)} = \underline{A} [\underline{E}_0 + \underline{T} \underline{D}^{n-1}], n = 1, 2, \dots, \quad (3.38)$$

donde podemos ver que la ecuación es lineal en \underline{D} y obtener la polarización dipolar de manera iterativa hasta un valor de tolerancia. Como en una dinámica los tiempos de integración de la ecuación de movimiento son pequeños ($10^{-15} s$), esto significa que las posiciones no son muy diferentes en cada tiempo de dinámica y entonces podemos usar los dipolos inducidos de las configuraciones previas para la predicción de los nuevos dipolos inducidos. Por ejemplo con una predicción a primer orden tenemos.

$$\vec{\mu}_i(t) = 2\vec{\mu}_i(t - \Delta t) - \vec{\mu}_i(t - 2\Delta t) \quad (3.39)$$

donde el dipolo i al tiempo t se calcula usando el valor del dipolo i a un tiempo $t - \Delta t$ menos el valor del dipolo al tiempo $t - 2\Delta t$.

3.2.4. Aceleración de la convergencia con SPME

La técnica de SPME es una herramienta que nos ayuda a acelerar el cálculo de la contribución recíproca, que resulta de aplicar la metodología de Ewald al potencial electrostático. Se ha comprobado que se obtiene buena precisión en el cálculo de la energía, la fuerza y la presión.

Partiendo de aplicar la metodología de Ewald al potencial de Coulomb y tomando en cuenta las siguientes igualdades, $\kappa^2 = \beta^2$ y $\mathbf{h} = 2\pi\mathbf{m}$ la energía recíproca se puede escribir como:

$$E_{rec} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}) \quad (3.40)$$

$$S(\mathbf{m}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.41)$$

Para aproximar el factor de estructura electrostático, ecuación 3.41, necesitamos interpolar la exponencial compleja que aparece en la ecuación anterior. Dados enteros positivos K_1, K_2, K_3 y un punto \mathbf{r} en

la celda unitaria podemos denotar su coordenada fraccionada escalada por u_1, u_2, u_3 ejemplo $u_{\alpha=K_{\alpha}a_{\alpha}^* \cdot \mathbf{r}}$, donde a^* es el vector recíproco conjugado, entonces

$$\exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}) = \exp\left(2\pi i \frac{m_1 u_1}{K_1}\right) \cdot \exp\left(2\pi i \frac{m_2 u_2}{K_2}\right) \cdot \exp\left(2\pi i \frac{m_3 u_3}{K_3}\right) \quad (3.42)$$

Usando interpolación con funciones spline podemos aproximar las exponenciales individuales. Las funciones spline son variables reales definidas como,

$$M_1(u) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq u \leq 1, \\ 0 & \text{en otro lado.} \end{cases}$$

$$M_2(u) = \begin{cases} u & \text{si } 0 \leq u < 1, \\ 2 - u & \text{si } 1 \leq u \leq 2, \\ 0 & \text{en otro lado.} \end{cases}$$

para n mayores a 2 $M_n(u)$ se puede encontrar con la siguiente ecuación recursiva,

$$M_n(u) = \frac{u}{n-1} M_{n-1}(u) + \frac{n-u}{n-1} M_{n-1}(u-1). \quad (3.43)$$

Una propiedad conveniente de las funciones spline es que éstas pueden ser analíticamente diferenciables, para $n > 2$ tenemos,

$$\frac{d}{du} M_n(u) = M_{n-1}(u) - M_{n-1}(u-1) \quad (3.44)$$

la interpolación de exponenciales complejas tiene una solución usando splines esta se llama la función spline exponencial de Euler[54] que se escribe como,

$$\exp\left(2\pi i \frac{m_i}{K_i} u_i\right) \approx b_i \left(\frac{m_i}{K_i}\right) \sum_{k=-\infty}^{\infty} M_n(u_i - k) \cdot \exp\left(2\pi i \frac{m_i}{K_i} k\right) \quad (3.45)$$

donde b_i esta dado por

$$b_i \left(\frac{m_i}{K_i}\right) = \exp\left(2\pi i (n-1) \frac{m_i}{K_i}\right) \times \left[\sum_{k=0}^{n-2} M_n(k+1) \exp\left(2\pi i m_i \frac{k}{K_i}\right) \right]^{-1} \quad (3.46)$$

la transformada de Fourier discreta se define como,

$$A^F(m_1, m_2, m_3) = \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} A(k_1, k_2, k_3) \exp\left[2\pi i \left(\frac{m_1}{K_1} k_1 + \frac{m_2}{K_2} k_2 + \frac{m_3}{K_3} k_3\right)\right] \quad (3.47)$$

aproximando el producto de la ecuación 3.42 se obtiene el factor de estructura como,

$$\begin{aligned}
S(\mathbf{m}) &\approx \tilde{S}(\mathbf{m}) \\
&= \sum_{i=1}^N q_i \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \sum_{k_2=-\infty}^{\infty} \sum_{k_3=-\infty}^{\infty} b_1\left(\frac{m_1}{K_1}\right) b_2\left(\frac{m_2}{K_2}\right) b_3\left(\frac{m_3}{K_3}\right) \\
&\quad \cdot M_n(u_{1i} - k_1) \cdot M_n(u_{2i} - k_2) \cdot M_n(u_{3i} - k_3) \cdot \exp\left(2\pi i \frac{m_1}{K_1} k_1\right) \\
&\quad \cdot \exp\left(2\pi i \frac{m_2}{K_2} k_2\right) \cdot \exp\left(2\pi i \frac{m_3}{K_3} k_3\right) \\
&= \sum_{k_1=0}^{K_1-1} \sum_{k_2=0}^{K_2-1} \sum_{k_3=0}^{K_3-1} Q^R(k_1, k_2, k_3) \exp\left[2\pi i \left(\frac{m_1}{K_1} k_1 + \frac{m_2}{K_2} k_2 + \frac{m_3}{K_3} k_3\right)\right] \\
&\quad \times b_1\left(\frac{m_1}{K_1}\right) \cdot b_2\left(\frac{m_2}{K_2}\right) \cdot b_3\left(\frac{m_3}{K_3}\right) \\
&= b_1\left(\frac{m_1}{K_1}\right) \cdot b_2\left(\frac{m_2}{K_2}\right) \cdot b_3\left(\frac{m_3}{K_3}\right) Q^F(m_1, m_2, m_3) \tag{3.48}
\end{aligned}$$

donde los superíndices R y F denotan el espacio real y el espacio de Fourier (la transformada de Fourier discreta), el superíndice F^{-1} indica la transformada de Fourier discreta inversa. El arreglo Q^R esta dado por,

$$\begin{aligned}
Q^R(k_1, k_2, k_3) &= \sum_{i=1}^N \sum_{n_1, n_2, n_3} q_i M_n(u_{1i} - k_1 - n_1 K_1) M_n(u_{2i} - k_2 - n_2 K_2) \\
&\quad \times M_n(u_{3i} - k_3 - n_3 K_3) \tag{3.49}
\end{aligned}$$

utilizando las siguientes identidades para poder arribar a la energía recíproca

$$\begin{aligned}
&\sum_{l_1=0}^{K_1-1} \sum_{l_2=0}^{K_2-1} \sum_{l_3=0}^{K_3-1} A^F(l_1, l_2, l_3) \cdot B(l_1, l_2, l_3) \\
&= \sum_{l_1=0}^{K_1-1} \sum_{l_2=0}^{K_2-1} \sum_{l_3=0}^{K_3-1} A(l_1, l_2, l_3) \cdot B^F(l_1, l_2, l_3) \tag{3.50}
\end{aligned}$$

$$A * B = [(A * B)^{F^{-1}}]^F = K_1 K_2 K_3 \cdot [(A)^{F^{-1}} \cdot (B)^{F^{-1}}]^F \tag{3.51}$$

también necesitamos definir el potencial por pares recíproco ψ_{rec} ,

$$\begin{aligned}
\psi_{rec}(l_1, l_2, l_3) &= \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} \left[b_1 \left(\frac{m_1}{K_1} \right) \right]^2 \cdot \left[b_2 \left(\frac{m_2}{K_2} \right) \right]^2 \cdot \left[b_3 \left(\frac{m_3}{K_3} \right) \right]^2 \\
&\quad \times \exp \left[2\pi i \left(\frac{m_1}{K_1} l_1 + \frac{m_2}{K_2} l_2 + \frac{m_3}{K_3} l_3 \right) \right] \\
&= (C \cdot B)^F(l_1, l_2, l_3)
\end{aligned} \tag{3.52}$$

de donde tenemos que $C \cdot B = (\psi_{rec})^{F^{-1}}$, C y B se definen como,

$$C(m_1, m_2, m_3) = \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} \tag{3.53}$$

$$B(m_1, m_2, m_3) = \left[b_1 \left(\frac{m_1}{K_1} \right) \right]^2 \cdot \left[b_2 \left(\frac{m_2}{K_2} \right) \right]^2 \cdot \left[b_3 \left(\frac{m_3}{K_3} \right) \right]^2 \tag{3.54}$$

entonces la energía en la celda unitaria de la suma recíproca ecuación 3.40, se obtiene usando la ecuación 3.48,

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_{rec} &= \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} B(m_1, m_2, m_3) Q^F(m_1, m_2, m_3) \\
&\quad \times Q^F(-m_1, -m_2, -m_3) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} (\psi_{rec})^{F^{-1}}(m_1, m_2, m_3) \cdot Q^F(m_1, m_2, m_3) \cdot Q^{F^{-1}}((m_1, m_2, m_3))
\end{aligned}$$

utilizando las relaciones 3.50 y 3.51 tenemos

$$= \frac{1}{2} \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} Q^R(m_1, m_2, m_3) \cdot (\psi_{rec} * Q)^R(m_1, m_2, m_3) \tag{3.55}$$

Para obtener la fuerza atómica recíproca se diferencia la ecuación 3.55 con respecto a \mathbf{r}_i notando que ψ_{rec} no depende de la posición de la partícula.

$$\frac{\partial \tilde{E}_{rec}}{\partial \mathbf{r}_{\alpha i}} = \sum_{m_1=0}^{K_1-1} \sum_{m_2=0}^{K_2-1} \sum_{m_3=0}^{K_3-1} \partial Q^R / \partial \mathbf{r}_{\alpha i}(m_1, m_2, m_3) \cdot (\psi_{rec} * Q)^R(m_1, m_2, m_3) \tag{3.56}$$

tenemos para $\alpha = 1, 2, 3$

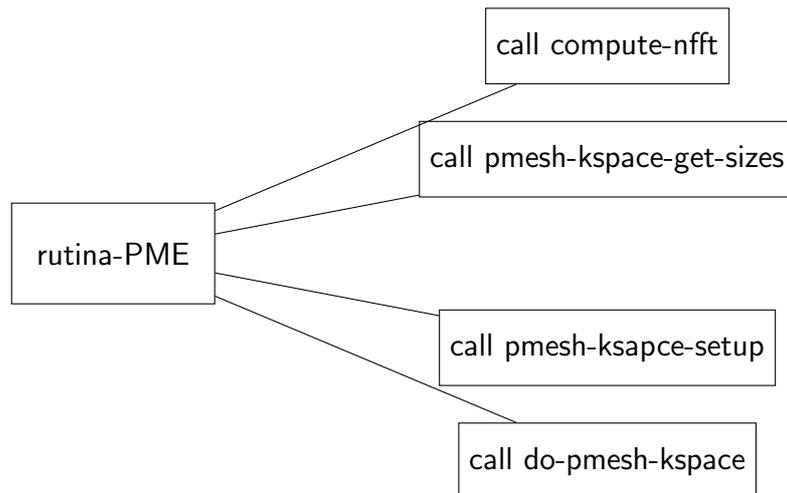
$$\begin{aligned}
\frac{\partial Q}{\partial r_{1i}} &= q_i \frac{\partial M_n}{\partial r_{1i}} (u_{1i} - m_1) M_n(u_{2i} - m_2) M_n(u_{3i} - m_3) \\
\frac{\partial Q}{\partial r_{2i}} &= q_i M_n(u_{1i} - m_1) \frac{\partial M_n}{\partial r_{2i}} (u_{2i} - m_2) M_n(u_{3i} - m_3) \\
\frac{\partial Q}{\partial r_{3i}} &= q_i M_n(u_{1i} - m_1) M_n(u_{2i} - m_2) \frac{\partial M_n}{\partial r_{3i}} (u_{3i} - m_3)
\end{aligned} \tag{3.57}$$

para obtener el tensor de esfuerzos recíproco aproximado Π_{rec} se sustituye el resultado de la ecuación 3.48 en la siguiente expresión,

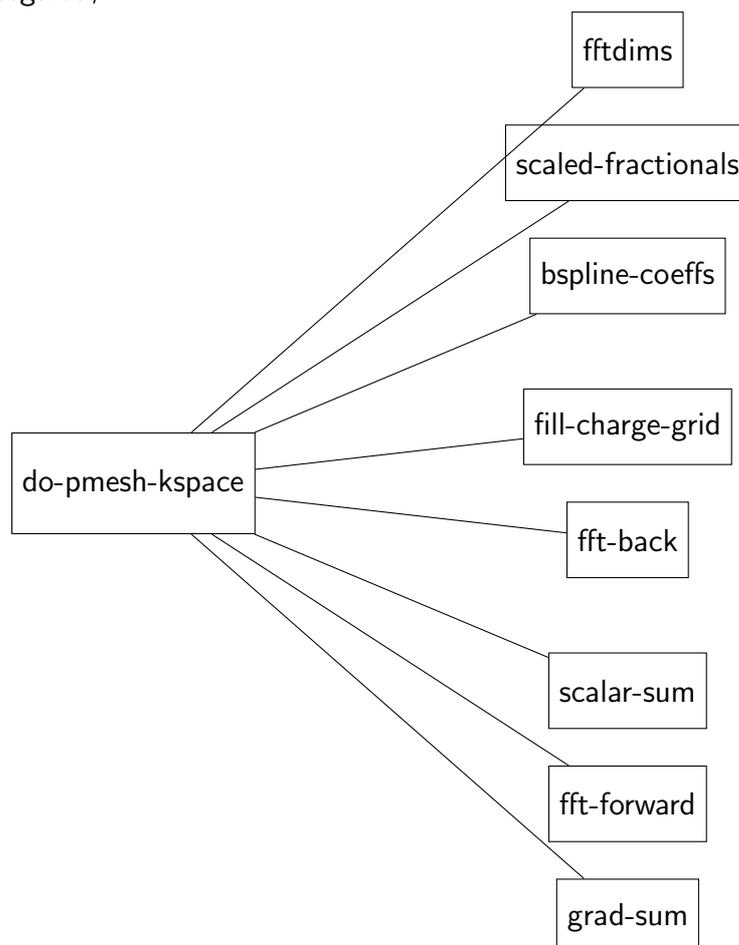
$$\begin{aligned}
V \Pi_{rec \alpha\beta} &= \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2)}{\mathbf{m}^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}) \\
&\quad \times \left(\delta_{\alpha\beta} - 2 \frac{1 + \pi^2 \mathbf{m}^2 / \beta^2}{\mathbf{m}_2} \mathbf{m}_\alpha \mathbf{m}_\beta \right)
\end{aligned} \tag{3.58}$$

La idea esquemática de como se programó el método de SPME en la dinámica es como sigue, toda la parte del espacio de Fourier con SPME esta relacionada con la rutina PME, dentro de está hay cuatro subrutinas. La más importante de ellas es donde se calcula la energía y la fuerza recíproca.

- ◆ en nfft se calculan los vectores recíprocos que se pueden descomponer en múltiplos de potencias de 1,3,5.. números impares, esto es importante para aplicar la transformada de Fourier discreta rápida.
- ◆ get-sizes, es la rutina que determina las dimensiones y tamaños de los arreglos y memoria.
- ◆ pmesh-k-space-setup, en esta rutina se calcula el módulo de las funciones de interpolación bspline también inicializa el arreglo y da el tamaño de la memoria para el cálculo de la transformada de Fourier.
- ◆ do-pmesh-k-space, aquí se calcula la energía reciproca y las fuerzas de la siguiente forma



También la rutina `do - pmesh - kspace` tiene el siguiente esquema, cada subrutina se explica enseguida,



- `fftdims` esta rutina da las dimensiones y los tamaños de los arreglos usados en `do-pmesh-k-space`,

- `scale-fractionals` es la rutina que hace la partición de las posiciones en fracciones con respecto al recíproco de la longitud de la celda de simulación y pone el sistema de 0 a L,
- `bspline-coeffs` consigue los coeficientes en cada punto de la interpolación usando las coordenadas fraccionadas en cada dirección,
- `fill-charge-grid` en esta rutina se multiplican los coeficientes de la bspline por la carga y se obtiene el arreglo $Q(m_1, m_2, m_3)$ en cada punto de la grid o red,
- `fft-back` aplica la transformada de Fourier inversa al arreglo $Q(k_1, k_2, k_3)$ en tres dimensiones,
- `scalar-sum` calcula la energía recíproca según la ecuación 3.55,
- `fft-forward` multiplica el arreglo $Q(m_1, m_2, k_m)$ por los arreglos (B·C) y les aplica la transformada de Fourier,
- `grad-sum` aquí se calcula la fuerza como en la ecuación 3.57, se multiplican los arreglos de derivadas de bspline por $(\theta_{rec} \cdot Q)(m_1, m_2, m_3)$ que se calculó en la rutina de la transformada de Fourier inversa.

Capítulo 4

Propiedades obtenidas en la dinámica molecular

4.1. Función de distribución radial

La función de distribución radial fdr conocida como la función de correlación de pares, o $g(r)$, es una medida que se usa para determinar la correlación entre átomos en un sistema. Claramente es una medida o un promedio de la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r alejado de un átomo que se toma como referencia. El algoritmo general para calcular esta $g(r)$ involucra determinar cuantos átomos están a una distancia r y $r + dr$ de un átomo de referencia[55]. Como se muestra en la figura 4.1 el átomo de color rojo es nuestro átomo de referencia y los átomos de color azul están a una distancia radial a partir de la referencia entre r y $r + dr$

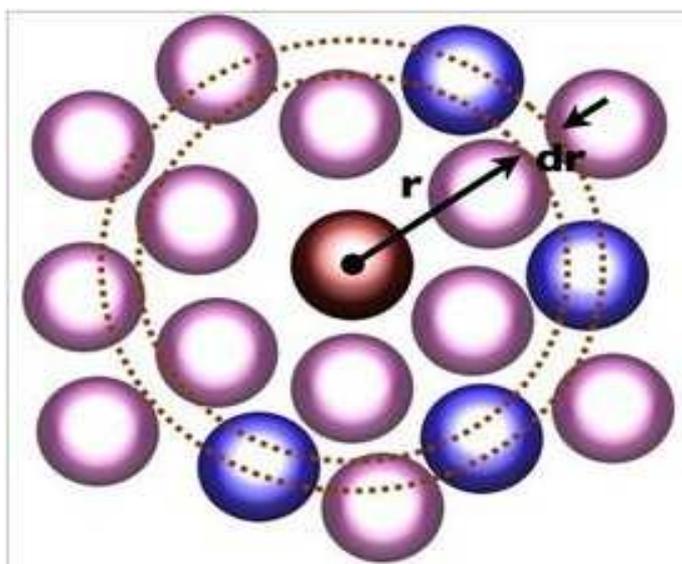


Figura 4.1: En la figura se muestra la idea esquemática de la función de distribución radial, los círculos punteados representan la esfera de radio r y $r + dr$ donde existe la probabilidad de encontrar átomos correlacionados con un átomo de referencia.

La expresión para la fdr es,

$$g(r) = \frac{\langle N(r+dr) - N(r) \rangle}{4/3\pi\rho[(r+dr)^3 - r^3]} \quad (4.1)$$

donde $N(r+dr) - N(r)$ es el número de átomos que se encuentran en un cascaron esférico de ancho dr , ρ es la densidad del sistema, $(r+dr)^3 - r^3$ es el volumen del cascarón. La fdr es determinada por el cálculo de las distancias entre todas las partículas por pares y puestas estas dentro de un histograma. El histograma se normaliza con respecto al gas ideal en donde no hay correlación entre los átomos. Para tres dimensiones, la normalización es la densidad numérica del sistema.

4.2. Perfil de densidad

Podemos obtener el perfil de densidades de la siguiente manera

$$\langle \rho^* \rangle = \frac{1}{nc} \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} \rho_i^*(z) \quad (4.2)$$

donde se define la $\rho_i^*(z)$ como

$$\rho_i^*(z) = \frac{M(z, z + \Delta z)}{A\Delta z} \quad (4.3)$$

finalmente podemos escribir

$$\langle \rho^* \rangle = \frac{1}{nc(\Delta z)A} \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} M(z, z + \Delta z) \quad (4.4)$$

donde $\rho_i^*(z)$ es el perfil de densidad en la dirección z en unidades reducidas, A es el área transversal $L_x L_y$, $M(z, z + \Delta z)$ es el número de moléculas entre z y $z + \Delta z$ con área transversal constante, Δz es el incremento constante en z , nc y nr son el número de configuraciones y el número de rebanadas respectivamente.

La relación entre la densidad reducida y la densidad en unidades de g/cm^3 esta dada por

$$\rho(z) = \rho^*(z) \frac{Mm}{N_A \sigma^3} \quad (4.5)$$

donde Mm es la mas molecular, N_A es el número de Avogadro y σ es el diámetro molecular de referencia.

4.3. Tensión superficial

La tensión superficial se calcula de las simulaciones en la interfase del equilibrio *líquido – vapor* [7, 56] con la ecuación

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^L [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (4.6)$$

donde $P_N(z)$ es la presión normal y $P_T(z)$ es la presión tangencial. Si usamos la definición de valor promedio a la interfase tenemos

$$\langle X \rangle = \frac{1}{L_z} \int_0^L X(z) dz \quad (4.7)$$

$$\gamma = L_z \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \{ \langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle \} \right] \quad (4.8)$$

Durante la simulación se calculan las componentes normal y tangencial de la presión en función de z , como los promedios temporales de las componentes de la presión atómica.

Las componentes de la presión las calculamos con una contribución cinética y una contribución de las fuerzas desde un formalismo atómico, se calcula para cada componente, para la componente en x tenemos

$$VP_{xx} = \sum m_i V_{ix} V_{ix} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N X_{ij} F_{ijx} \quad (4.9)$$

donde V_{ix} es la velocidad del átomo i en la componente x , X_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j , en la dirección x y F_{ijx} es la componente de la fuerza en la dirección x .

Otra forma de calcular la presión es usando la definición del centro de masas que usa sólo la contribución que viene de la interacción intermolecular, se conoce como la forma molecular de la presión [57] se ha mostrado que las dos maneras de calcular la presión, la atómica y la molecular son equivalentes en promedio [58]

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha} P_{\alpha}}{M_{\alpha}} + \frac{1}{3V} \sum_{\alpha} R_{\alpha} \sum_i F_{i\alpha} \quad (4.10)$$

donde α representa moléculas, P_{α} es el momento del centro de masas de la molécula α , M_{α} es la masa del centro de masas de la molécula P_{α} , R_{α} es la posición del centro de masas de la molécula α y $F_{i\alpha}$ es la fuerza del centro de masas de una molécula con todos los átomos de otra molécula, i se usa para átomos.

4.4. Perfil del momento dipolar

En las simulaciones de sistemas con potenciales polarizables determinamos el momento dipolar del agua el cual contiene dos contribuciones: el momento dipolar permanente μ_p y el momento dipolar inducido μ_{ind} . El μ_p es,

$$\mu_p = \sum_{i=1}^3 q_i \mathbf{r}_i \quad (4.11)$$

donde q_i y \mathbf{r}_i son la carga y la posición del átomo i en la molécula. El modelo de agua que estamos usando es rígido y tiene un valor de $\mu_p = 2,02$ D en una molécula aislada. El valor de μ_{ind} para cada átomo se obtiene de manera iterativa usando el procedimiento descrito en el capítulo de potenciales. Para cada átomo se obtiene el momento dipolar inducido usando el campo eléctrico de las moléculas que rodean al átomo. Ese valor lo determinamos por molécula por medio de

$$\mu_{ind}^2(M) = \sum_i (\mu_{xi}^2 + \mu_{yi}^2 + \mu_{zi}^2) \quad (4.12)$$

donde μ_{xi} es la componente x del momento dipolar inducido del átomo i y $\mu_{ind}(M)$ es el momento dipolar inducido sobre la molécula M .

Una vez conociendo el momento dipolar total en la molécula obtenemos el perfil del momento dipolar total $\mu(z)$ de todas las moléculas en el sistema,

$$\mu(z) = \left\langle \frac{\mu(z, z + \Delta z)}{M(z, \Delta z)} \right\rangle \quad (4.13)$$

donde Δz se toma en las simulaciones como $0,1\text{\AA}$. El procedimiento usado para el agua en las soluciones acuosas es el mismo descrito aquí para el agua pura.

Capítulo 5

Hidrocarburos en la interfase líquido-vapor

5.1. Introducción

La metodología de Ewald es una de las herramientas más utilizadas en el cálculo de interacciones moleculares de largo alcance y que además ha demostrado ser muy precisa. Esta metodología se puede usar también en el cálculo del término de dispersión del potencial de Lennard-Jones LJ. Esto representa tener la interacción completa para moléculas que solo se representan con potenciales intermoleculares del tipo LJ. Con esta metodología nos evitaríamos las correcciones de largo alcance LRC y las simulaciones con grandes radios de truncamiento y con números enormes de moléculas ya que ésta es independiente del radio de corte. La metodología de Ewald ha sido empleada en el término de dispersión para calcular la tensión superficial de fluidos LJ[59] y diagrama de fases de hidrocarburos[12] así como para calcular la tensión superficial de alcanos[60]. El uso de técnicas como, pasos de tiempo múltiple MTS[61] y smooth particle mesh Ewald SPME[17] hacen muy viable el uso de las sumas de Ewald para la parte de dispersión del potencial de LJ.

Nosotros aplicamos la metodología anterior para calcular la tensión superficial de alcanos lineales. Los hidrocarburos y sus derivados abundan en la naturaleza. Estas moléculas son usadas en numerosos procesos químicos y tienen una importante aplicación biológica. Varios aceites, grasas, solventes, ceras y parafinas consisten de átomos de carbono e hidrógeno de tamaño de cadena corta o especies que tienen unidades de hidrocarburo largas. En la industria química los hidrocarburos son usados como materia prima en la producción de petróleo, gas natural y otros aceites. Los hidrocarburos también se encuentran en varios artículos de cuidado personal como cremas hidratantes, bálsamo para labios y maquillajes. Es debido a que los hidrocarburos se encuentran bastante dispersos en nuestro uso cotidiano, que es deseable tener un método rápido y preciso para evaluar sus propiedades de saturación e interfaciales.

La habilidad para calcular directamente el diagrama de fases de modelos moleculares es por ejemplo uno de los resultados más importantes en el avance de las técnicas de simulación molecular. Mejoras en el poder de cómputo y en el algoritmo han hecho de la simulación molecular una herramienta muy atractiva para calcular la coexistencia de fases y otras propiedades termofísicas. En la figura 5.1 se muestra un perfil de densidad típico para el hexadecano, se puede ver la región del líquido al centro rodeado por vapor. Lo que se monitorea es la densidad en la dirección Z porque es ahí donde se encuentra la interfase.

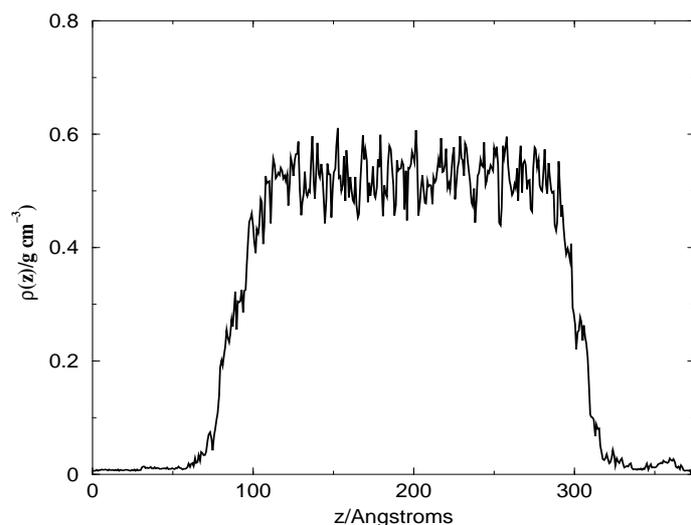


Figura 5.1: Perfil de densidad del hexadecano a 600 K en el equilibrio líquido-vapor.

Desde hace varias décadas se han hecho esfuerzos para estandarizar un potencial para hidrocarburos que se pueda usar en simulación molecular. Los potenciales más populares en el medio son, SKS[62] y TraPPE[63], en su versión rígidos en la distancia de enlace y en el ángulo de enlace. Otros potenciales son NERD[64] y TraPPE_A[65] flexibles. Se han hecho simulaciones moleculares en bulto e interfaces con algunos de estos potenciales para obtener densidades de hidrocarburos y tensión superficial. Por ejemplo Harris[56] estudió decano y eicosano usando un potencial optimizado para la simulación de líquidos OPLS[66]. Alejandro *et al.* [7] trabajó con hexano usando el modelo de J. de Pablo[67] y el modelo SKS. Nicolas y Smit[68] reportan resultados para hexano, decano y hexadecano usando los potenciales SKS y OPLS. El modelo rígido TraPPE_A[63] se usó para calcular la tensión superficial de metano, pentano y decano. Chem *et al.* [69] reportó la tensión superficial para etano, butano y heptano usando el modelo rígido TraPPE-UA con grandes radios de corte y correcciones LRC. Otros autores han usado la Metodología de Montecarlo en el ensamble Gran Canónico[13] y truncando el potencial de LJ para después agregar las correcciones LRC. Las correcciones LRC necesitan las densidades de coexistencia las cuales son dependientes del radio de corte. Algunos autores[9] encontraron que para incluir adecuadamente las LRC en la interfase líquido-vapor de una simulación de un fluido LJ, se necesitan hacer simulaciones con un radio de corte largo. Esto implica tener sistemas grandes

que computacionalmente hablando son caros y no convenientes. Las correcciones LRC en la tensión superficial de la interfase líquido-vapor en hidrocarburos han sido aplicadas al final[70] y durante la simulación [6, 71] para analizar el efecto que el radio de corte tiene en la tensión superficial.

Las densidades de coexistencia calculadas con simulación molecular, se han estudiado por muchos años con diferentes metodologías. En nuestro caso Jorge Lopez-Lemus *et al.*[12] usando las sumas de Ewald en la parte de dispersión del potencial de LJ calcularon las densidades de coexistencia usando sistemas pequeños y demostraron que la densidad es una propiedad que no depende del alcance del potencial.

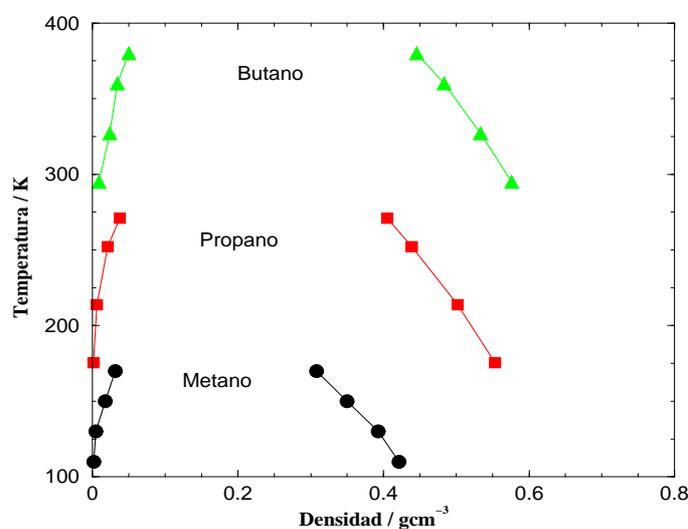


Figura 5.2: Densidades de coexistencia para diferentes hidrocarburos obtenidos con simulación molecular usando el modelo TraPPE

Los resultados que se obtuvieron para la densidad en todos los casos están en acuerdo con los datos experimentales y las desviaciones mayores son del 1%. En la figura 5.2 se muestran resultados de simulación molecular para la coexistencia de metano, propano y butano. Como se puede apreciar la simulación reproduce el efecto del tamaño de la cadena con la elevación del punto de ebullición y el efecto de la densidad con la temperatura.

En la figura 5.3 se muestran resultados de simulación para la coexistencia del Hexadecano con tres diferentes modelos que fueron NERD, TraPPE y SKS, además se comparó con el resultado experimental. Lamentablemente no se tiene más información experimental a bajas temperaturas para poder comparar, pero se nota que se mantiene la tendencia en los tres modelos. Esta simulación se hizo para poder comparar con resultados antes publicados para estos modelos y reproducir las propiedades con buenos acuerdos.

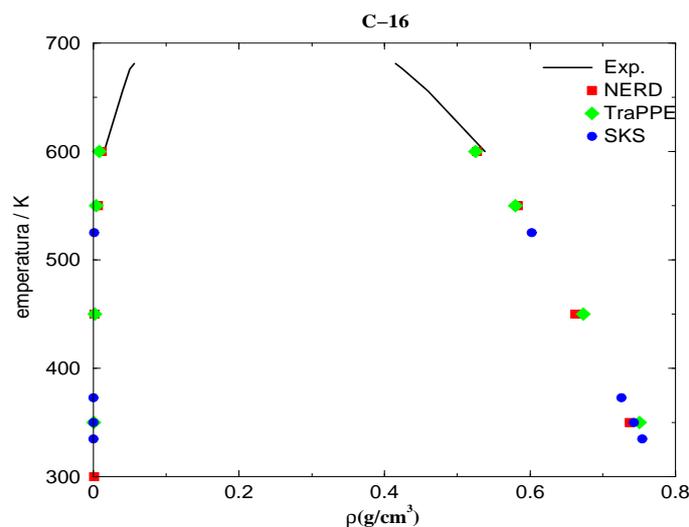


Figura 5.3: Densidades de coexistencia para C16, comparación con diferentes modelos y los experimentos.

5.2. Detalles de las simulaciones

Los modelos usados para las siguientes simulaciones fueron flexibles y se usó la idea del átomo unido. Esta idea es la representación de un grupo funcional por ejemplo un CH₃ en un sólo sitio o esfera. Esta representación ha sido usada con bastante frecuencia en la literatura. Para realizar la dinámica se pone una cierta cantidad de moléculas en el centro de la caja de simulación y se deja a que el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio y se hacen las lecturas de las propiedades para obtener los promedios.

Tabla 5.1: Parámetros del potencial usados para los hidrocarburos.

NERD	Enlace	$k_r=96500 \text{ K/\AA}^2$	$r_0=1.54 \text{ \AA}$
	Ángulos	$k_\theta = 62500 \text{ K/rad}^2$	$\theta_0 = 114,0^\circ$
	Átomos	$\sigma/\text{\AA}$	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$
	<i>n</i> -alcano CH ₂	3.93	45.8
	Butano y demás CH ₃	3.91	104.0
TraPPE-UA	Enlace	$k_r=452900 \text{ K/\AA}^2$	$r_0=1.54 \text{ \AA}$
	Ángulo	$k_\theta = 62500 \text{ K/rad}^2$	$\theta_0 = 114,0^\circ$
	Átomos	$\sigma/\text{\AA}$	$(\epsilon/k_B)/\text{K}$
	<i>n</i> -alcano CH ₂	3.95	46.0
	<i>n</i> -alcano CH ₃	3.75	98.0
Constantes para el potencial de torsión			
C ₀ =1009.98	C ₁ =-2018.92	C ₂ =136.38	
C ₃ =3165.28	C ₄ =-1.042E-5	C ₅ =7.897E-6	

Para los hidrocarburos se calculó la tensión superficial para 6 diferentes tamaños de cadenas

$C_2, C_3, C_4, C_6, C_{10}$ y C_{16} . En cada caso se usaron dos diferentes campos de fuerza para comparar entre ellos y los resultados experimentales. Los campos de fuerza fueron NERD[72] y TraPPE-UA[65]. Se usaron desde 1800 hasta 324 moléculas dependiendo del tamaño de la molécula. Las dimensiones de la celda de simulación fueron $L_x = L_y$ y $L_z > L_x$. Para el caso de el decano se usaron 600 moléculas con $L_x = 10,16 \text{ \AA}$ y $l_z = 60 \text{ \AA}$, en el hexadecano se usaron 324 moléculas con $L_x = 12,33 \text{ \AA}$ y $l_z = 60 \text{ \AA}$. Los parámetros para el potencial están en la tabla 5.1. Las ecuaciones que se usaron para el potencial fueron 3.1, 3.4, 3.3, y Ewald en la dispersión 3.13[12]. Para mover las moléculas se usó el algoritmo de velocity Verlet, con PBC en la tres direcciones espaciales. Para acelerar el cálculo se usaron las metodologías de pasos de tiempos múltiples (MTS) y smoot particle mesh Ewald (SPME) en el cálculo de la fuerza de dispersión previamente investigadas en el grupo[12]. El tiempo de dinámica fue de 0.5 fs. El radio de corte en la parte real fue de $9,5 \text{ \AA}$ con el parámetro de convergencia $\alpha = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$. La dinámica se corrió en el ensamble NVT, para mantener constante la temperatura se usó el termostato de Nosé-Hoover. Para equilibrar el sistema se corrieron 0.5 ns seguidos de 3 ns para calcular la tensión superficial y comparar con datos experimentales. Los parámetros del potencial usados están escritos en la tabla 5.1

Tabla 5.2: Número de moléculas, hidrocarburo lineal y tamaños de la celda en todas las simulaciones $L_y = L_x$.

Molécula	N	$L_x/\text{\AA}$	$L_z/\text{\AA}$
Etano	1800	10.2	90
Propano	1500	10.2	90
Butano	1200	10.2	90
Hexano	1000	12.6	50
Decano	600	10.16	60
Hexadecano	324	12.33	60

Algunos otros datos como el número de moléculas para cada hidrocarburo y las dimensiones en cada lado de la celda de simulación se encuentran en la tabla 5.2.

5.3. Resultados

En la figura 5.4 se muestra la tensión superficial para los tamaños de cadena C_{10} y C_{16} , los resultados se comparan con diferentes campos de fuerza y resultados experimentales. Los símbolos de triángulo a la izquierda y la derecha son resultados tomados de la literatura para calcular la tensión superficial usando el método de la prueba de áreas (tets-area)[74] y el método de Irving-Kirkwood[55] respectivamente. Para la definición de la presión ellos usan las correcciones de las ILA durante sus

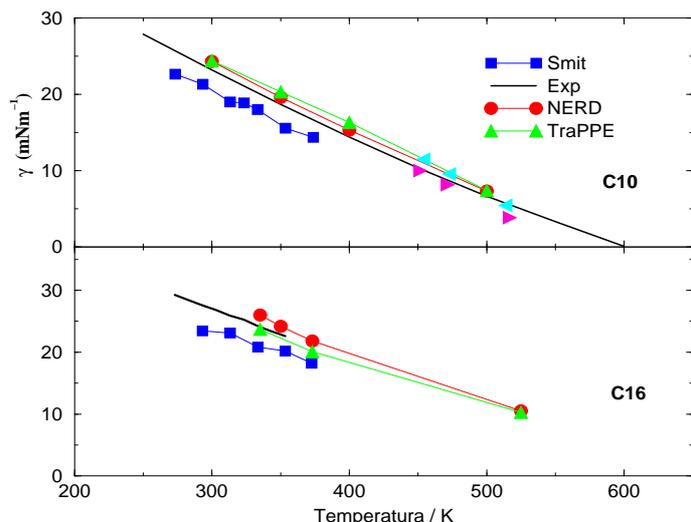


Figura 5.4: Tensión superficial para n-decano (C_{10}) y n-hexadecano (C_{16}). La línea continua negra son los datos de tensión superficial experimental[73]. Los cuadrados son datos SKS tomados de la ref.[68].

simulaciones con Monte Carlo. Para el Hexadecano las estimaciones para la tensión superficial hechas por el modelo SKS están sistemáticamente por debajo de cualquier otro modelo. Este modelo es rígido en la distancia de enlace y rígido en el ángulo de enlace el potencial se trunca a una cierta distancia que en este caso es grande como 13.8 \AA

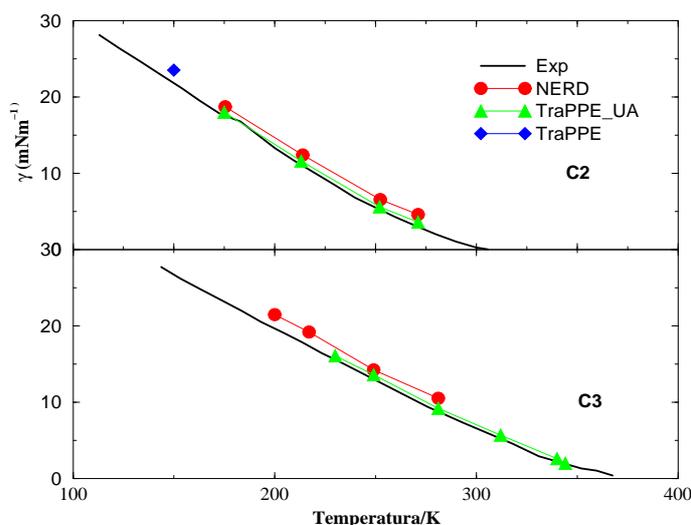


Figura 5.5: Tensión superficial para n-etano (C_2) y n-propano (C_3). La línea continua negra son los datos de tensión superficial experimental[73]. El rombo es dato tomado de la ref.[69]

Los resultados de tensión superficial para etano y propano usando el modelo de TraPPE-UA rígido[69] se muestran en la figura 5.5. Se compara con el modelo SKS para el etano.

En la figura 5.6 están los resultados de tensión superficial para el butano y el hexano estos se comparan con valores experimentales, el modelo SKS y el método de Irving-Kirkwood. Se puede ver que el modelo de potencial o campo de fuerza NERD sistemáticamente nos genera valores de tensión superficial por arriba de los del potencial TraPPE-UA el cual a su vez tiene un mejor acuerdo con los valores experimentales. Los resultados también se comparan con el modelo SKS[62] que es un modelo que

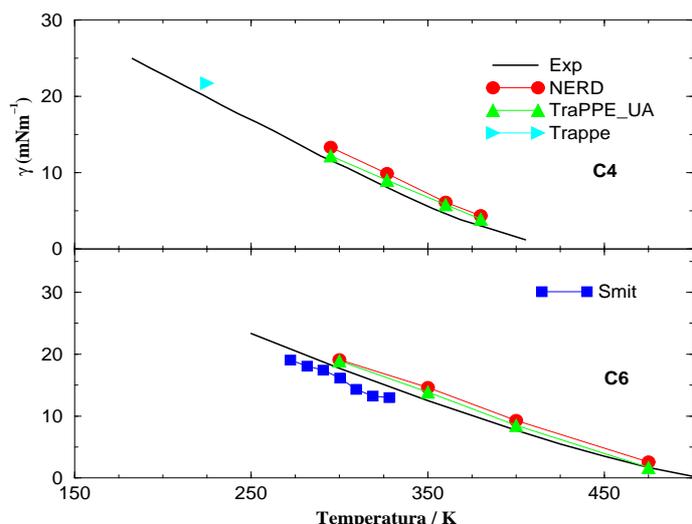


Figura 5.6: Tensión superficial para n-butano (C_4) y n-hexano (C_6). La línea continua negra son los datos de tensión superficial experimental[73]. Los cuadros son datos SKS tomados de la ref.[68]. Los triángulos a la derecha son resultados del método Irving-Kirkwood tomados de la referencia[6]

trunca el potencial y agrega una corrección a la tensión superficial. Este modelo sistemáticamente da valores por debajo de los valores experimentales de tensión superficial para hidrocarburos. Cabe mencionar que los tres modelos de potencial tienen buen acuerdo en el cálculo de las densidades de coexistencia.

En la tabla 5.3 se encuentran los resultados de las simulaciones en la interfase líquido-vapor para los diferentes hidrocarburo y los dos modelos flexibles de potencial usados NERD y TraPPE-UA. La figura 5.7 muestra una foto de la dinámica molecular en la coexistencia líquido-vapor para 364 moléculas de hexadecano. Se pueden ver un par de moléculas en el vapor. La dirección Z donde se alargo la celda es la dirección horizontal en la foto.

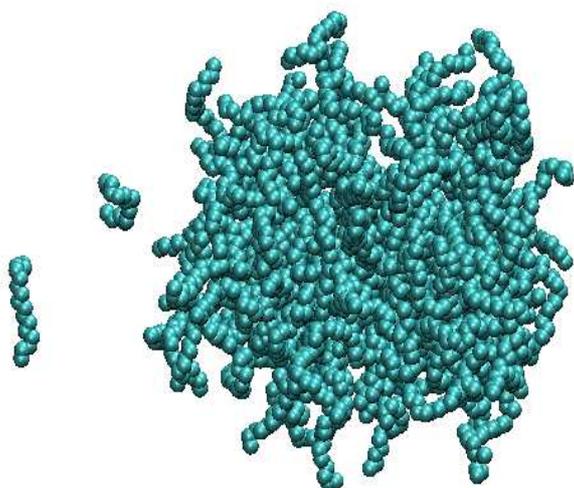


Figura 5.7: Foto de una configuración para el C16 en una celda de simulación con forma de paralelepípedo a 525 K.

Tabla 5.3: Tensión superficial de hidrocarburos lineales para los modelos de NERD y TraPPE. La tolerancia se escribe como subíndice, así tenemos que 4.6₆ significa 4.6 ± 0.6 .

Molécula	NERD		TraPPE	
	T(K)	$\gamma(\text{mN m}^{-1})$	T(K)	$\gamma(\text{mN m}^{-1})$
Etano	271	4.6 ₆		3.6 ₉
	252	6.6 ₆		5.6 ₇
	213	12.4 ₇		11.6 ₇
	175	18.7 ₅		18.0 ₆
Propano	200	21.5 ₈	230	16.1 ₅
	217	19.2 ₉	249	13.6 ₇
	249	14.3 ₈	281	9.2 ₈
	281	10.5 ₇	312	5.7 ₈
			340	2.6 _{0,7}
		344	2.0 ₆	
Butano	295	13.3 ₆		12.2 ₅
	327	9.9 ₇		9.0 ₆
	360	6.1 ₅		5.8 ₆
	380	4.3 ₆		3.9 ₆
Hexano	300	19.8 ₅		18.9 ₈
	350	14.7 ₆		13.9 ₆
	400	9.2 ₅		8.5 ₅
	475	1.7 ₅		1.7 ₄
Decano	300	24.8 ₅		24.4 ₅
	350	20.8 ₆		20.3 ₅
	400	16.5 ₅		16.3 ₆
	500	7.0 ₆		7.4 ₅
Hexadecano	335	25.0 ₈		23.7 ₉
	350	24.3 ₇		
	373	21.9 ₇		20.1 ₈
	525	10.7 ₈		10.3 ₉

5.4. Conclusiones

En los hidrocarburos se puede usar la dinámica molecular directa con geometría de paralelepípedo con líquido en el centro para calcular la tensión superficial. El método de Ewald fue usado para calcular las interacciones de largo alcance en las fuerzas de dispersión del potencial de Lennard Jones para evitar errores de largo alcance. Los resultados de tensión superficial son invariantes al radio de corte. Se comprobó que tanto el potencial NERD como el TraPPE-UA dan buenos resultados de tensión superficial comparables con los datos experimentales para seis diferentes tamaños de cadena de hidrocarburos lineales. Los resultados del modelo NERD estuvieron sistemáticamente por encima de

los resultados que con el modelo TraPPE. Ambos potenciales se modelaron flexibles en el ángulo de enlace y la distancia de enlace. El truncamiento del potencial de LJ produce errores en el cálculo de las propiedades interfaciales como es el caso de la tensión superficial. Las nuevas técnicas de simulación y la velocidad de los procesadores han hecho que la simulación molecular sea una herramienta importante en la evaluación y comprobación de propiedades termofísicas.

Capítulo 6

Método de Wolf en interacciones electrostáticas

6.1. Fundamentos del método

Las interacciones de largo alcance (ILA) se deben de tomar en cuenta al realizar simulaciones de dinámica molecular. Las simulaciones de interacciones completas se pueden obtener de varias formas, usando correcciones de largo alcance, con grandes distancias de truncamiento o usando el método de Ewald. Algunas propiedades no son sensitivas a las ILA y se puede acelerar la velocidad de la simulación usando pequeñas distancias de corte. Las ILA no tienen un efecto importante en propiedades de transporte para líquidos simples, pero en equilibrio de fases y propiedades interfaciales son muy importantes. En sistemas con cargas puntuales las interacciones electrostáticas determinan las propiedades del sistema y su truncación puede originar resultados no físicos[75]. El método de Ewald es uno de los más precisos y más comúnmente usados en el calculo de las ILA donde no se incluyen las correcciones de largo alcance. Para las sumas de Ewald se han desarrollado expresiones matemáticas para la energía, las fuerzas y los componentes del tensor de presiones con los potenciales de Coulomb y Lennard-Jones [76]. En el método de Ewald la energía total se distribuye en dos términos, el del espacio real y el del espacio de Fourier. El termino en el espacio de Fourier es muy caro computacionalmete, pero el uso de las técnicas de múltiples tiempos de integración MTS y SPME hacen muy eficiente la metodología de Ewald. Las sumas de Ewald es la elección para calcular las fuerzas de dispersión de largo alcance y las interacciones electrostáticas.

Wolf *et al.*[19] desarrollaron un método para el cálculo de las interacciones electrostáticas que es mucho mas simple que las sumas de Ewald. Ellos tomaron en cuenta la neutralidad de la carga que hay en una esfera de radio de corte y la evidencia de que el potencial electrostático en fase condensada se ve como de corto alcance. El método evita los calculos de la contribución de Fourier y así acelera la velocidad de la dinámica. Esta idea tiene sentido si se usa en una fase homogénea pero en una

inhomogeneidad resulta difícil de imaginar que sé de la neutralidad de carga. Anteriormente Alejandro *et al.* [49] mostraron que para calcular la energía recíproca del espacio de Fourier en una celda cubica y luego en una celda paralelepípeda rectangular se necesita conservar el mismo número de vectores recíprocos en las tres dimensiones de la celda. Esto quiere decir que la densidad de vectores recíprocos debe de ser constante al pasar de una celda cúbica a una celda paralelepípeda rectangular. Nosotros afirmamos que si no se incluye el cálculo en el espacio de Fourier los resultados pueden ser incorrectos en la estimación de las propiedades interfaciales.

Demontis *et al.*[20], aplicaron el método de Wolf para simular agua, anhídros e hidratos de aluminosilicatos. Ellos discuten los criterios para elegir los valores óptimos de radio de corte, parámetros de amortiguamiento y encuentran un buen acuerdo en la energía configuracional comparando con resultados obtenidos con las sumas de Ewald. Zahn *et al.*[21]. Aplicaron una versión del método de Wolf ligeramente modificada en el amortiguamiento del potencial de Coulomb para el agua líquida con el fin de calcular la función de distribución radial y la constante dieléctrica. Ellos encontraron buen acuerdo al comparar con los resultados de las sumas de Ewald. El método fue usado por Keblinski *et al.*[22] para estudiar NaCl fundido y por Ribeiro[23] en transición de vidrios. Fennell and Gezelter[23] extendieron la idea de la esfera neutralizada y perturbada que propuso Wolf. Ellos encontraron que el método de la fuerza amortiguada y desplazada reproduce las características energéticas y dinámicas de fluidos iónicos, agua y soluciones iónicas que se obtienen usando las sumas de Ewald.

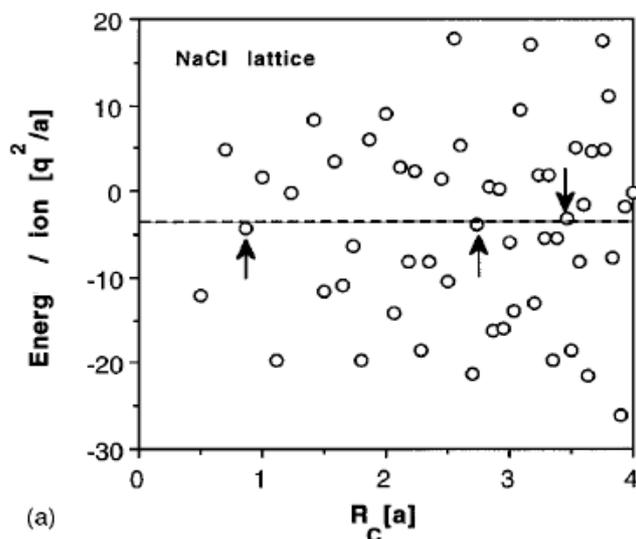


Figura 6.1: Energía de Coulomb total por ion, obtenida sumando simplemente el potencial por pares de Coulomb q^2r^{-1} sobre las diferentes capas de la celda unitaria replicada.

Las interacciones de largo alcance ILA son importantes en simulaciones interfaciales tales como líquido-vapor, líquido-líquido y en membranas. En todos estos casos la geometría de celda de simulación es diferente a la cúbica. Algunos detalles deben de cuidarse al trabajar con sistemas inhomogéneos o sistemas no periódicos cuando se usan las sumas de Ewald. Yeh y Berkowitz [77] discuten las condiciones

donde la simulación de Ewald en tres dimensiones se puede usar para simular sistemas periódicos en dos dimensiones. Alejandro y colaboradores[49] mostraron que la contribución del termino de Fourier en las sumas de Ewald es importante para calcular con precisión la tensión superficial en la interfase líquido-vapor de la simulación del agua. La simulación directa de interfases en celdas paralelepipedas usando las sumas de Ewald se hacen mas lentas comparadas con las simulaciones de una sola fase en una caja cúbica debido al incremento de los vectores recíprocos en el lado mas largo de la celda de simulación.

El concepto de la neutralidad de carga local permite de forma natural la distinción entre el potencial de Madelung y como una parte de este el potencial de la neutralización de carga asociado con el medio ambiente truncado de cada ión. En la figura 6.1 se gráfico la energía total de por ion, en función del radio de corte. Las flechas en la figura muestran el hecho de la neutralidad de carga para ciertos casos específicos de radios de corte o radio de la esfera. Wolf notó que la desviación de la energía de Madelung era proporcional a $\Delta q(R_c)$ sugiriendo que un buen valor de la energía de Madelung se obtendría si se encontrara la forma de calcular la energía electrostática en una esfera de radio de corte con carga neutral. Esto quiere decir que en una esfera a un radio de corte se puede hacer converger la energía de Madelung si solo se le resta el potencial o la energía de neutralización de la esfera.

$$E_i^{Mad}(R_c) \approx E_i^{tot}(R_c) - E_i^{neutr}(R_c) \quad (6.1)$$

Basados en la idea de que la carga neta de una esfera con iones se localiza cercana a la superficie, el potencial de la carga que neutraliza es simplemente dado por el potencial de Coulomb.

$$E_i^{neutr}(R_c) \approx \frac{q_i \Delta q_i(R_c)}{R_c} \quad (6.2)$$

$$E_i^{Mad}(R_c) \approx \sum_{j=i, (r_{ij} < R_c)} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{q_i \Delta q_i(R_c)}{R_c} \quad (6.3)$$

La energía de neutralización total se puede escribir como,

$$E_{tot}^{neutr}(R_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i \Delta q_i(R_c)}{R_c} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, r_{ij} < R_c}^N \frac{q_i q_j}{R_c} \quad (6.4)$$

dado que la carga neta de cualquier ion i con la capa esférica de truncación es,

$$\Delta q_i(R_c) = \sum_{j=1, r_{ij} < R_c}^N q_j. \quad (6.5)$$

De esta forma podemos escribir la energía de Madelung de la siguiente manera,

$$E_{tot}^{Mad}(R_c) = E_{tot}^{tot}(R_c) - E_{tot}^{neutr}(R_c) \quad (6.6)$$

$$\approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, r_{ij} < R_c}^N \frac{q_i q_j}{R_c} \quad (6.7)$$

o mas explícitamente

$$E_{tot}^{Mad}(R_c) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i, r_{ij} < R_c} V_{sh}^C(r_{ij}) - \frac{1}{2R_c} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (6.8)$$

donde

$$V_{sh}^C(r_{ij}) = q_i q_j \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{R_c} \right) (r_{ij} < R_c), \quad (6.9)$$

es el potencial por pares de Coulomb escalado. Wolf dice que esto demuestra que el concepto de la neutralización de carga en la superficie de la esfera y el concepto del potencial por pares escalado son equivalentes. Wolf también encontró expresiones para la fuerzas y la presión con este potencial usando la definición de la derivada.

Para el potencial de Wolf nosotros seguimos a Fennell *et al.*[24] e integramos la fuerza entre dos átomos cargados en diferentes moléculas de agua obteniendo lo siguiente.

$$U_{DSF}(r_{iajb}) = q_{ia} q_{jb} \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r_{iajb})}{r_{iajb}} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c} + \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} + \frac{2\alpha e^{-\alpha^2 r_c^2}}{\sqrt{\pi} r_c} \right) (r_{iajb} - r_c) \right] \quad (6.10)$$

donde r_c es el radio de corte, α es el parámetro de Ewald. La fuerza es la siguiente.

$$F_{DSF}(r_{iajb}) = q_{ia} q_{jb} \left[\left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_{iajb})}{r_{iajb}^2} + \frac{2\alpha e^{-\alpha^2 r_{iajb}^2}}{\sqrt{\pi} r_{iajb}} \right) - \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} + \frac{2\alpha e^{-\alpha^2 r_c^2}}{\sqrt{\pi} r_c} \right) \right] \quad (6.11)$$

6.2. Detalles de las simulaciones

Usando el método de Wolf se hicieron diferentes simulaciones en fase líquida y en la interfase líquido-vapor para las dos sustancias puras agua y cloruro de sodio. Los resultados de densidad y de tensión superficial se compararon con los obtenidos con el método de Ewald. Esto lo hicimos para validar la metodología de Wolf en sistemas cargados. Para el agua líquida se usaron 500 moléculas a una temperatura de 300K y a 1 gcm^{-3} para calcular la función de distribución radial. Para la simulación

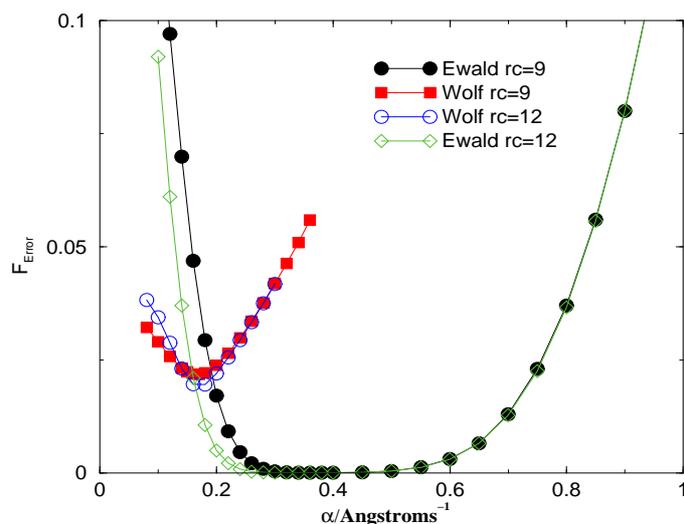


Figura 6.2: El error en la fuerza contra α para una configuración instantánea y dos radios de corte diferentes en Wolf y Ewald.

de la interfase líquido-vapor se usaron celdas paralelepípedas cuadradas donde las moléculas de agua se ponen en el centro de la celda de simulación. Las dimensiones de la celda fueron $L_x = L_y = 35 \text{ \AA}$ y $L_z = 150 \text{ \AA}$.

Se usó el algoritmo de Verlet y la temperatura se mantuvo constante usando los termostatos de las cadenas de Nose-Hoover por molécula. Se utilizaron los potenciales de las siguientes ecuaciones 3.1, 3.4, 3.3 y SPME en el potencial de Coulomb. Esto indica que nuestros sistemas son flexibles. El tiempo de integración fue de 0.4 fs. El radio de corte fue de 9.5 \AA para Ewald y 9.0 y 9.5 \AA para el método de Wolf. El parámetro α fue de 0.29 \AA^{-1} para la suma de Ewald y 0.15 y 0.2 \AA^{-1} para el método de Wolf. Este último parámetro se eligió calculando el error cuadrático medio en la fuerza entre la suma directa y los métodos de Ewald o Wolf en una configuración instantánea, como se ve en la figura 6.2. Para las sumas de Ewald la parte recíproca se calculó usando la técnica de SPME con una densidad de vectores recíprocos de 1 \AA en cada dirección y con una interpolación de spline de orden 6.

Para el cloruro de sodio líquido se utilizaron 500 moléculas a cuatro diferentes temperaturas 1500K, 2000K, 2500k y 2800K en el ensamble NPT para calcular las densidades. En la interfase líquido-vapor se usaron celdas paralelepípedas el número de moléculas fue de 4096. Las dimensiones de la celda de simulación fueron de $L_x = L_y = 53,8 \text{ \AA}$ y $L_z = 132 \text{ \AA}$. Al igual que para el agua se usó el algoritmo de Verlet y la temperatura se mantuvo constante usando los termostatos de las cadenas de Nose-Hoover por molécula. El tiempo de integración fue de 5.0 fs. El radio de corte fue de 9.5 \AA para el método de las sumas de Ewald y 9.5 \AA para el método de Wolf. El parámetro α se extrajo para cada temperatura de la gráfica del error contra α en los dos métodos Wolf y Ewald. Para el caso de las sumas de Ewald se usó la técnica de SPME con cuatro valores de densidad de vectores recíprocos que llamaremos grid estos fueron 0.25 , 0.35 , 0.5 y 1.0 \AA en cada dirección con una interpolación de spline de orden 6.

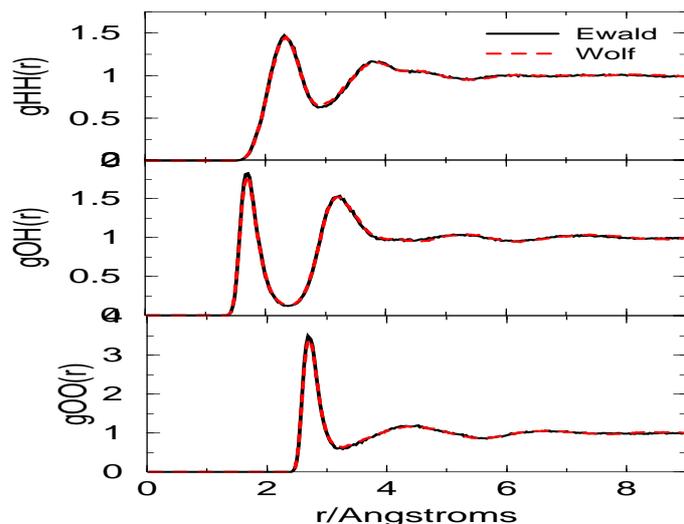


Figura 6.3: Función de distribución radial para el agua. Se muestran los resultados del método de Wolf y de Ewald.

6.3. Resultados para el agua

La figura 6.3 muestra la función de distribución radial átomo-átomo de agua a 300K y 1 g cm^{-3} que se obtuvo usando los métodos de Ewald y Wolf. Los resultados son exactamente idénticos. En la figura 6.4 se muestra el diagrama de fases líquido-vapor del agua. En el método de Wolf las densidades fueron obtenidas usando dos diferentes parámetros $\alpha = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ y $\alpha = 0,20 \text{ \AA}^{-1}$, esto lo hicimos para analizar el efecto de alfa en el diagrama de fases. Las diferencias son mínimas como se puede ver de la figura. El método de Wolf predice densidades en el líquido por debajo de las densidades obtenidas por el método de las sumas de Ewald. El modelo flexible para el agua usando las sumas de Ewald sobrestima la densidad del líquido. La deficiencia del modelo de Wolf se hace evidente al calcular la densidad del diagrama de fases usando la simulación directa de interfases.

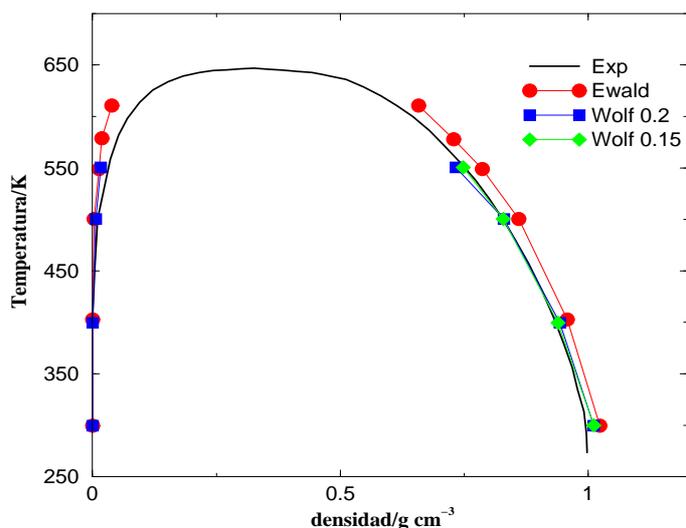


Figura 6.4: Densidades de coexistencia como función de la temperatura para el agua. Los resultados del método de Ewald fueron tomados de la Ref.[78] y se muestran como círculos llenos. Se muestran los resultados de Wolf con las dos alfas y los datos experimentales.

La tensión superficial de agua en la interfase líquido-vapor a lo largo de la curva de coexistencia

se muestra en la figura 6.5. El método de Wolf predice resultados sistemáticamente por debajo de los valores del método de Ewald. La diferencia de valores entre $\alpha = 0,15\text{\AA}^{-1}$ y $\alpha = 0,20\text{\AA}^{-1}$ es sólo a 300K en todos los demás resultados son iguales en las simulaciones.

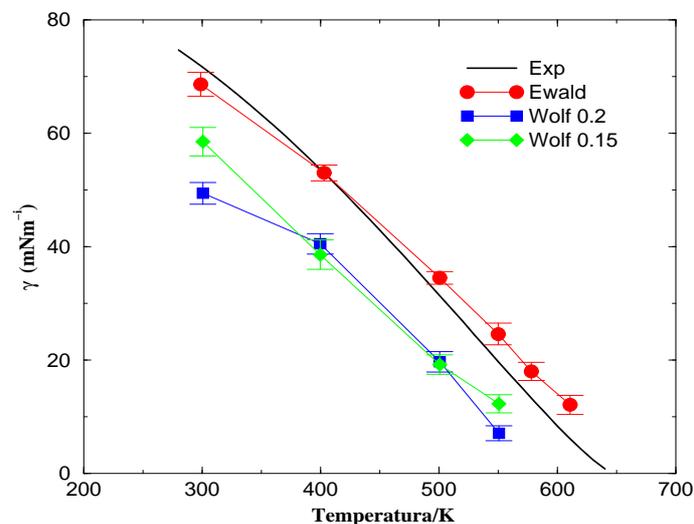


Figura 6.5: Tensión superficial para el agua, se compara la experimental con los métodos de Ewald y Wolf.

El método de Wolf falla al tratar de reproducir las tensiones superficiales que se obtienen con el método de Ewald. Para el modelo flexible del agua usando Ewald se obtienen altas tensiones superficiales para altas temperaturas y bajos valores de tensión superficial para bajas temperaturas comparado con los valores experimentales.

6.4. Resultados para cloruro de sodio

Se obtuvo la $g(r)$ de NaCl líquido usando las dos metodologías la de Ewald y la de Wolf y no se noto diferencia significativa con los diferentes valores de densidad de vectores recíprocos.

Los perfiles de densidad para el NaCl obtenidos con el método de Ewald a diferentes densidades de vectores recíprocos en comparación con el método de Wolf para dos temperaturas se muestran en la figura 6.7

Se observa que la densidad con Wolf está por debajo de Ewald para la densidad de vectores recíprocos excepto a densidad de vectores=0.0, esto significa que sólo se toma la parte real de las sumas de Ewald. A la temperatura de 2800 K el modelo de Wolf no puede formar la coexistencia y el modelo de Ewald forma la interfase con las densidades de vectores recíprocos de 0.5 y 1.0 \AA .

El diagrama de fases para el líquido-vapor de NaCl se muestra en la figura 6.8. Como se puede apreciar de la figura el método de Wolf coincide con el de Ewald a bajas temperaturas y está por abajo en altas temperaturas e incluso no se pudo formar el líquido vapor a la temperatura de 2800K. Como lo esperábamos la densidad de vectores recíprocos de 0.0 es la menos adecuada para calcular las

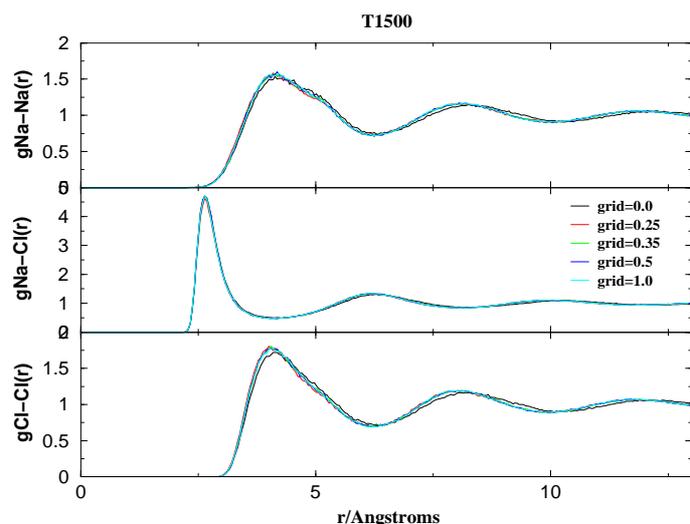


Figura 6.6: Función de distribución radial para NaCl líquido en comparación con cuatro diferentes densidades de vectores recíprocos en Ewald y la metodología de Wolf.

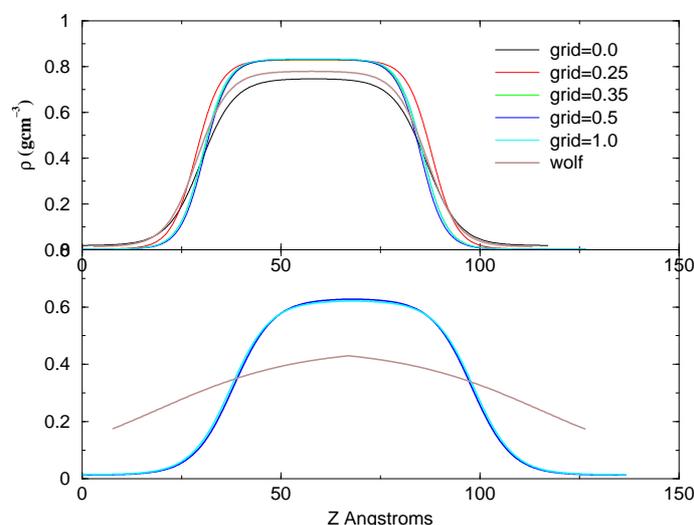


Figura 6.7: Perfiles de densidad para la interfase líquido-vapor de NaCl. La parte de arriba es para $T=2500\text{K}$ y la parte de abajo es para $T=2800\text{K}$.

densidades de coexistencia, ésta no toma en cuenta la contribución electrostática del espacio recíproco de Fourier en la metodología de Ewald. Al igual que en el método de Wolf, Ewald no puede formar la coexistencia líquido-vapor para las densidad de vectores de 0.25 y 0.33 a la temperatura de 2800. La incapacidad de poder formar líquido-vapor nos hace pensar que la metodología de Wolf y Ewald con baja precisión no son correctas. Aunque la velocidad del cálculo se acelera cuando usamos densidad de vectores de 0.25 y 0.33 porque ocupan 6 y 8 vectores recíprocos respectivamente.

Los resultados de tensión superficial para cloruro de sodio en la interfase líquido-vapor se muestran en la figura 6.9. Usando el método de Wolf los valores de tensión superficial están por debajo de los resultados obtenidos con el método de Ewald con densidad de vectores recíprocos 1.0. Los resultados de tensión usando diferentes densidades de vectores también se muestran. El método de Wolf es muy parecido al de Ewald con la densidad de vectores de 0.25, la diferencia está en la temperatura de 1500K. La densidad de vectores de 0.33 es muy parecida a la densidad de vectores de 1.0 pero a la temperatura

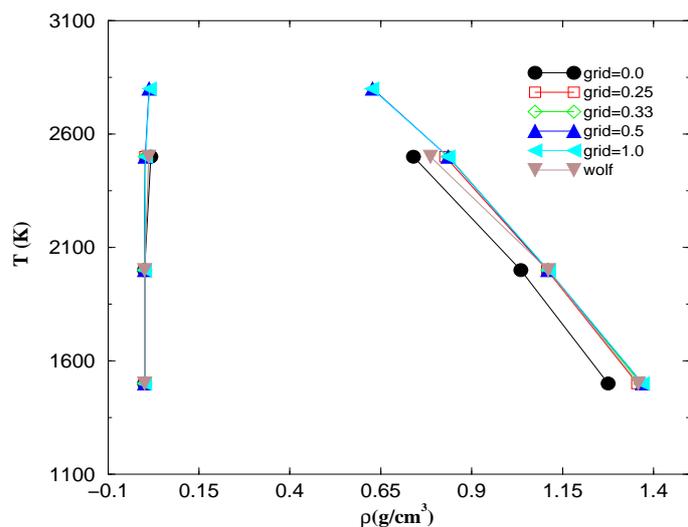


Figura 6.8: Densidades de coexistencia en función de la temperatura para NaCl. Se compara el método de Wolf con Ewald a diferentes densidades de vectores recíprocos.

de 2800K no puede formar la coexistencia líquido-vapor. El método de Ewald con densidad de vectores de 0.5 y 1.0 tienen buen acuerdo en los valores de tensión superficial tanto a bajas temperaturas como en altas temperaturas.

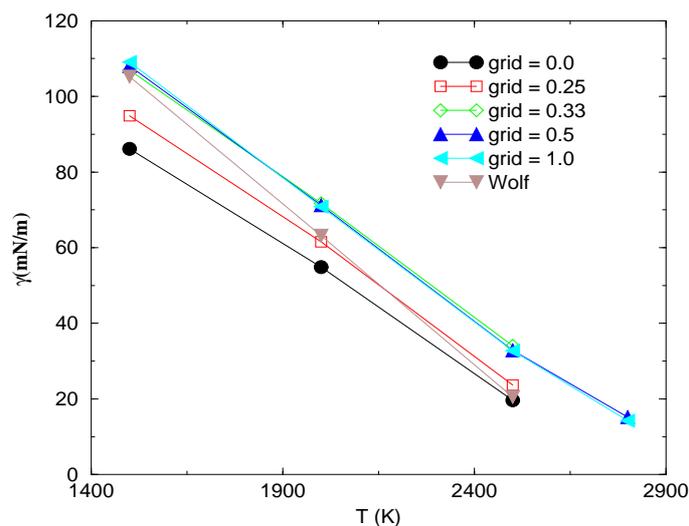


Figura 6.9: Tensión superficial en función de la temperatura para NaCl. Se muestran los resultados para el método de Ewald con diferentes densidades de vectores recíprocos y los resultados del método de Wolf.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados de las densidades de coexistencia y tensión superficial obtenidos para las diferentes densidades de vectores recíprocos y el método de Wolf a cuatro diferentes temperaturas. Los valores de α se tomaron para dar el menor error en la fuerza. Para indicar la densidad de vectores recíprocos en la tabla y en las gráficas usamos la palabra grid.

6.5. Conclusiones

Se muestra en este capítulo que el método de Wolf y el de las sumas de Ewald dan las mismas funciones de distribución radial para un modelo flexible de agua. El mismo caso se vio para la simulación

Tabla 6.1: Densidades de coexistencia y tensión superficial en la interfase líquido-vapor para NaCl con diferentes densidades de vectores recíprocos en el método de Ewald. Se incluyen los resultados del método de Wolf. Se usaron 4096 moléculas de NaCl. Los subíndices en la tensión superficial se refieren al error.

T/K	método	ρ_V/gcm^{-3}	ρ_L/gcm^{-3}	γ/mNm^{-1}
1500	grid1	-	1.27	86.14 _{0,7}
	grid2	-	1.36	94.88 _{0,9}
	grid3	-	1.36	106.92 _{0,8}
	grid4	-	1.37	108.04 _{0,8}
	grid5	-	1.37	109.10 _{0,9}
	Wolf	-	1.36	105.23 _{0,2}
2000	grid1	-	1.04	54.86 _{0,6}
	grid2	-	1.11	69.47 _{0,6}
	grid3	-	1.11	71.76 _{0,7}
	grid4	-	1.11	71.24 _{0,8}
	grid5	-	1.11	70.91 _{0,7}
	Wolf	-	1.11	63.15 _{0,6}
2500	grid1	0.014	0.75	19.64 _{0,4}
	grid2	0.002	0.83	22.13 _{0,6}
	grid3	0.002	0.83	34.03 _{0,5}
	grid4	0.002	0.83	32.88 _{0,5}
	grid5	0.003	0.83	32.75 _{0,5}
	Wolf	0.013	0.78	20.50 _{0,5}
2800	grid1	-	-	-
	grid2	-	-	-
	grid3	-	-	-
	grid4	0.013	0.63	15.228 _{0,7}
	grid5	0.014	0.62	14.221 _{0,8}
	Wolf	-	-	-

de NaCl. Las propiedades de estructura dependen de las interacciones de corto alcance puede ser esta la razón por la que los dos métodos dan los mismos resultados. Las ILA son importantes en la simulación de interfases, estas son computacionalmente caras para calcularlas en sistemas inhomogeneos. Tanto para el agua como para el NaCl el diagrama de fases calculado con Wolf tiene inconsistencias. Mayores diferencias se observan en los resultados para la tensión superficial. Nuestros resultados muestran que la metodología de Wolf no es capaz de capturar las interacciones correctamente en sistemas inhomogeneos. Se muestra que con método de Ewald se es capaz de calcular propiedades interfaciales como la tensión superficial y el diagrama de fases. También se muestra la dependencia de la precisión en el cálculo de la tensión superficial y el diagrama de fases con la densidad de vectores recíprocos. La tensión superficial en la interfase líquido-vapor es sensitiva a las ILA, cualquier metodología que pretenda calcularla debe

incluir el cálculo de las interacciones electrostáticas con buena precisión.

Capítulo 7

Simulaciones con líquidos iónicos a temperatura ambiente

7.1. Introducción

El término líquido iónico ha sido usado en años recientes para describir una clase de sales orgánicas que son líquidas en su estado natural o a temperatura ambiente. Muchos de los más recientemente estudiados tienen temperaturas de fusión del orden de -70° a 3° C[79].

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente LITA son compuestos orgánicos que consisten de un catión heterocíclico como base de una sustitución de piridina o imidazol y un anión inorgánico. Estos compuestos han tenido una reciente atención como una buena alternativa para sustituir los solventes orgánicos tóxicos convencionales. Su presión de vapor es esencialmente cero, los productos volátiles pueden ser separados completamente por destilación y los líquidos iónicos se pueden recuperar completamente para volver a utilizarse. Se están haciendo esfuerzos experimentales considerables para entender sus propiedades de solvatación[49].

Algunas de sus propiedades son:

- ◆ Propiedad de disolución para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos.
- ◆ Estabilidad a temperatura alta.
- ◆ Presión de vapor no medible
- ◆ no flamable

Algunas aplicaciones pueden ser:

- ◆ Como solvente para síntesis y propósitos catalíticos como en las reacciones de Diels-Alder, reacción de ciclo adición, reacción de hidrogenación, y oxidación.

- ◆ Con agua se pueden usar en tecnologías de extracción y separación.
- ◆ Por su fácil reciclado en la catálisis homogénea.

En la figura 7.1 se muestra la molécula LITA BMIM-BF₆. Una característica notoria en estos compuestos es debida al anillo con dos nitrógenos (llamado imidazol) que genera una deslocalización de carga en el anillo y da como resultado una carga positiva o catión.

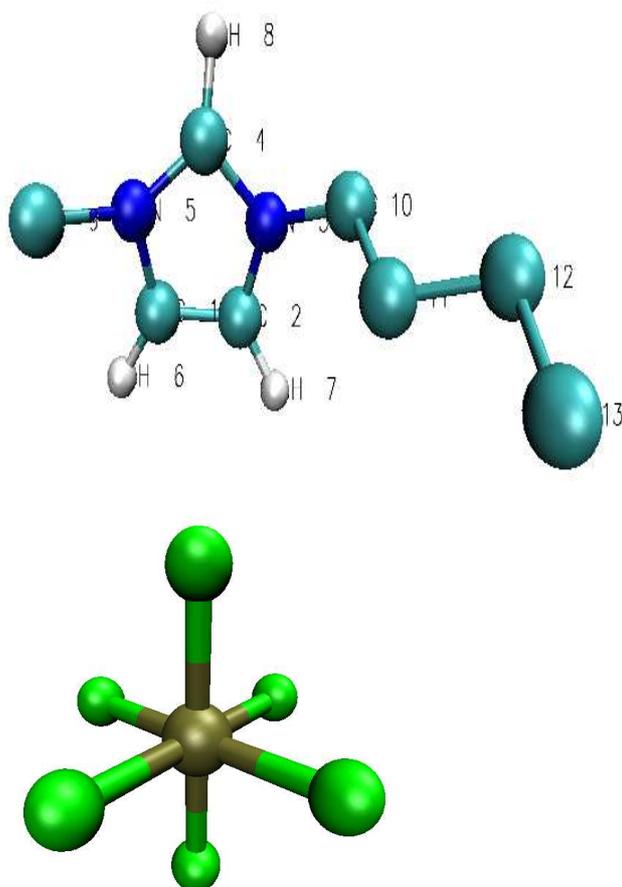


Figura 7.1: Figura del LITA BMIM-BF₆, arriba molécula orgánica que es el catión (+) con la nomenclatura usada para reportar los parámetros del potencial. Abajo molécula inorgánica BF₆⁻ forma parte del anión (-).

De los estudios con simulación de los líquidos iónicos a temperatura ambiente Shim, Duan, Choi y Kim[79], han estudiado su equilibrio de solvatación con solutos modelo diatómicos usando Dinámica molecular. Los LITA empleados tienen de base al imidazol con doble sustitución *meta*. Los mismos autores en otra publicación[80], hacen un estudio más detallado del equilibrio de solvatación para dos LITA que son el cloruro de 1-etil-3-metilimidazol ([EMI⁺] [Cl⁻]) y el nitrato de 1-etil-3-metilimidazol (EMI⁺)[NO₃⁻] usando información de la función de distribución radial. Encuentran que la estructura del solvente varía con la distribución de carga del soluto, también encontraron que la movilidad del LITA depende del tamaño del soluto.

Tabla 7.1: Sistema simulados hasta el momento

Catión	Anión	Nombre
BMIM ⁺	PF ₆ ⁻	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol
BMIM ⁺	BF ₄ ⁻	hexafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol
EMIM ⁺	NO ₃ ⁻	nitrateo de 1-etil-3-metilimidazol
EMIM ⁺	Cl ⁻	cloruro de 1-etil-3-metilimidazol

Otros autores como, Margulis, Stern y Berne[81], han hecho dinámicas donde calculan el desplazamiento cuadrático medio individualmente para los iones y lo relacionan con los coeficientes de difusión y estiman la conductividad eléctrica. También Morrow y Maginn[82], calculan el coeficiente de difusión, la función de distribución radial y el volumen molar entre otras propiedades, usando una dinámica molecular con todos los átomos explícitamente (esto se refiere a que hay moléculas que se pueden representar por un sólo sitio, por ejemplo el metanol que son 5 átomos se representa por un sólo sitio, el agua que tiene tres átomos se puede representar por un sitio) y algunos datos son calculados con la ayuda de la química cuántica. Algunos autores como Wagner, Stanga y Schröer [83], han reproducido experimentalmente puntos en el diagrama de fases de LITA a temperatura ambiente en mezclas binarias de alcoholes y agua. Ellos hacen un análisis de los datos para estados correspondientes en términos de las variables del modelo primitivo restringido que es usado en fluidos iónicos.

Recientemente estudios con simulación han explorado los efectos de la polarizabilidad en LITA de algunas propiedades termodinámicas como la densidad del líquido, la tensión superficial [26] y algunas propiedades de transporte como la viscosidad [25]. Estos estudios muestran la importancia de calcular los efectos de polarizabilidad (efecto de muchos cuerpos) en sistemas donde la fuerza electrostática es predominante.

7.2. Resultados preliminares de simulaciones de LITA

A continuación mostramos resultados de dinámicas moleculares para cuatro diferentes líquidos iónicos simulados a presión y temperatura constante y explicaremos lo que significan los acronismos ver tabla 7.1.

7.2.1. EMIM-Cl en bulto

El objetivo de desarrollar esta simulación es para mostrar que con la metodología que se ha desarrollado en el grupo de simulación, es posible estudiar estos sistemas iónicos. En este caso hicimos una simulación con 250 iones de EMI^+ neutralizados con 250 iones de cloro Cl^- . Los resultados preliminares muestran que la densidad a 400K y 1 atm es 1.09 g/cm^3 en comparación con 1.12 g/cm^3 reportada experimentalmente.

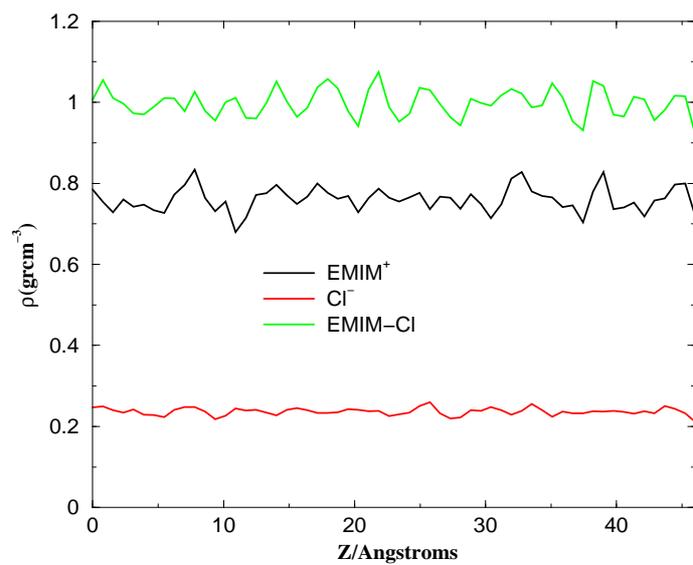


Figura 7.2: Perfil de densidades en bulto para el sistema EMIM-Cl con el ensamble NPT a una temperatura de 400 K.

En la densidad que se obtuvo para este sistema se usó el ensamble NPT con la metodología de Shake en la distancia de enlace y MTS para acelerar el cálculo. Las cargas se trataron con Ewald y SPME en la parte recíproca y en la parte de la dispersión. Los demás parámetros del potencial para este LITA se encuentran en el apéndice.

El perfil de densidad se encuentra en la figura 7.2 en donde se observa un fluido homogéneo. La gráfica roja corresponde al Cloro que por su baja concentración tiene esa baja densidad. La gráfica negra es la del catión que es de mayor tamaño que el cloro y la gráfica verde que es la densidad total del sistema. La figura 7.3 muestra la funciones de distribución radial para algunos pares de átomos. Se observa la estructura atómica típica de un líquido homogéneo. En especial la correlación C-C es muy parecida en su forma a la estructura de un hidrocarburo, líneas negra y azul[64].

7.2.2. Sistema BMIM- PF_6

En este sistema se analizan los resultados de dinámica molecular para líquido en bulto y liquido-vapor. El sistema se preparó con 256 moléculas totales 128 moléculas del anión y 128 del catión. La

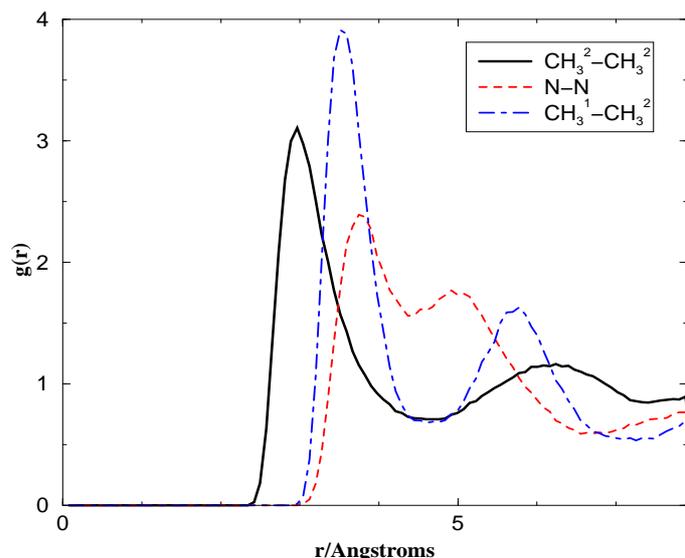


Figura 7.3: Función de distribución radial para diferentes pares de átomos en el sistema EMIM-Cl a 400 K

celda cúbica final de simulación fue de 34.92 Å, de longitud.

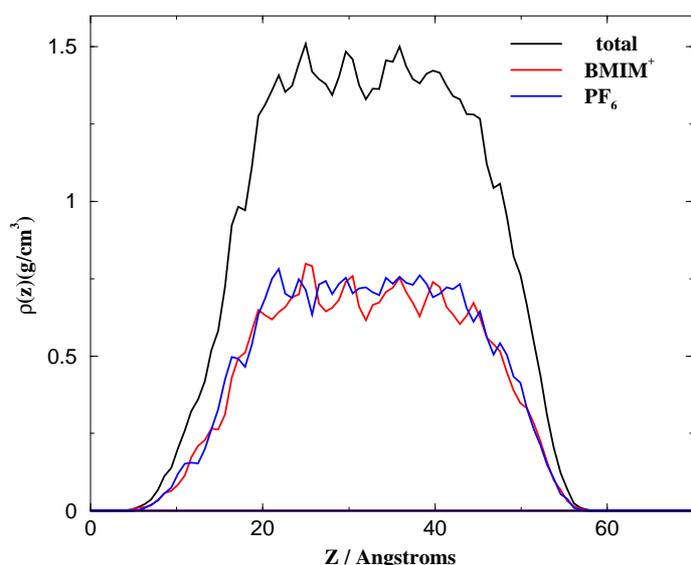


Figura 7.4: Perfil de densidades para el RTIL BMIM-PF₆ en la coexistencia líquido-vapor a 298K. La densidad del catión es la línea roja, la del anión es la azul y la negra es la densidad de todo el sistema

Los parámetros para el campo de fuerza se tomaron de la literatura [84–86], se pueden consultar en el apéndice al final del escrito. Se usó la metodología de múltiples pasos de integración para acelerar la dinámica seis veces más. La simulación en bulto se hizo a presión y temperatura constante con valores de 1 atm y 298 K respectivamente. Para el bulto el tiempo total de simulación fue de 1.68 ps el promedio para la densidad se hizo con el último picosegundo. Comparando con el experimento a las mismas condiciones de temperatura y presión [87] para la densidad del líquido el error cometido fue de 1.32%. En la figura 7.4 se puede ver el perfil de densidades para el BMIM-PF₆ en la interfase líquido-vapor, tenemos aproximadamente 50 Å de líquido el sistema se construyó en el ensamble NVT. Para el cálculo de la tensión superficial se usó el mismo sistema que para el bulto con volumen y

temperatura constantes y con una celda de simulación rectangular el lado mayor fue de 78 Å. Para obtener el líquido-vapor lo que se hizo fue tomar el líquido en bulto y agrandar un lado de la celda de simulación por lo regular el lado que se toma es el Z. Se cambian las condiciones para fijar los lados (volumen constante) y la temperatura, se hace la dinámica para que evolucione el sistema. Los resultados de tensión superficial para nuestra dinámica fueron de 50.04 mN/m en comparación con el valor experimental de 47.5 mN/m esto está en buen acuerdo. Sabemos que para evitar dependencias con el área superficial hay que hacer simulaciones con áreas mas grandes en este caso la tensión superficial está en buen acuerdo eso significa que no es necesario aumentar el tamaño del sistema y que además los parámetros del potencial usados para líquido son buenos también para interfases.

7.2.3. Sistema EMIM-NO₃

Para este líquido iónico se usaron 256 moléculas 128 del anión con 128 moléculas del catión para tener el sistema total con carga eléctrica cero. La presión y la temperatura se mantienen constantes durante la simulación y las dimensiones de la caja se ajustan para las condiciones impuestas que fueron de 1 atm y 400 K respectivamente. La longitud final de la caja fue de 31.43 Å, y el error que cometemos al obtener la densidad del líquido a esas condiciones fue del 1.51 % por arriba del valor de simulación[88]. La figura 7.5 muestra una foto del sistema EMIM-NO₃ en la interfase líquido-vapor.

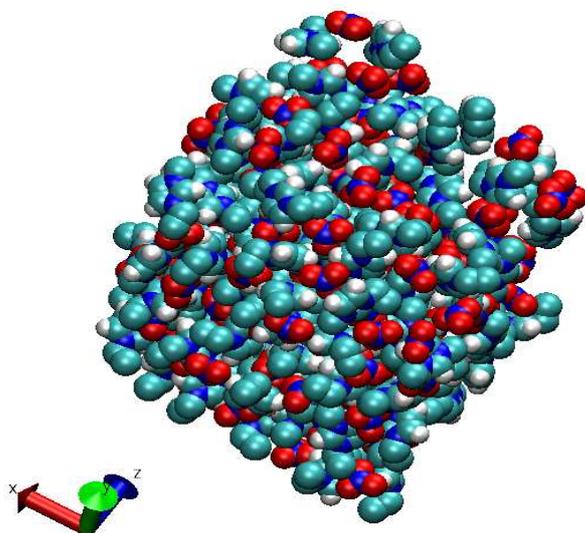


Figura 7.5: Foto del sistema EMIM-NO₃ con 256 moléculas a 400 K en el ensamble NVT

Para el caso de la tensión superficial obtuvimos el valor promedio por encima del valor reportado con simulación molecular [26]. Nuestro valor promedio fue de 86.16 mN/m en comparación con el valor reportado de 58.5 mN/m, ellos incluyeron la polarización en el potencial de interacción. Puede ser que

el tamaño del sistema no sea muy grande y se necesite aumentar el área superficial para evitar valores erróneos en el cálculo de la tensión superficial.

Creemos que al reproducir con cierta precisión la densidad del líquido solo puede haber dos fuentes de error. Una es pensar que los parámetros del potencial no son tan buenos como para predecir propiedades en la interfase líquido-vapor. La otra posibilidad es pensar que el campo de fuerza no es preciso o está incompleto para este tipo de sistemas. Aunque este campo de fuerzas se ha usado para otras simulaciones como las de hidrocarburos[12], metanol y el agua[49] y se han obtenido buenos resultados. En nuestro caso al ser todas las moléculas cargadas los efectos electrostáticos son muy importantes conduciéndonos a modificar nuestro campo de fuerzas para incluir los efectos de polarización atómica.

7.2.4. Sistema EMIM-BF₄

Finalmente hicimos simulaciones de otro líquido iónico en bulto usando los parámetros del potencial de la misma fuente[85, 86] y comparamos la densidad con el experimento. La densidad calculada con la dinámica nos da un error del 1.67% por encima del experimento en este caso. Este resultado nos sugiere que los parámetros para el campo de fuerza son buenos para la simulación de este tipo de LITA en bulto. Nuestro resultado de tensión superficial promedio está diez unidades arriba del valor experimental reportado. El valor que obtuvimos fue de 56.14 mN/m en comparación con 46.4 mN/m del experimento. Se muestra una configuración de este sistema en la coexistencia líquido-vapor ver figura 7.6

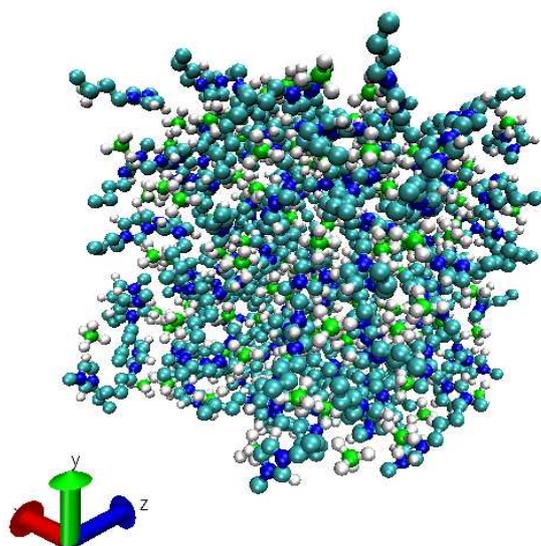


Figura 7.6: foto de la configuración del sistema BMIM-BF₄ en la coexistencia líquido-vapor simulado a 302 K de temperatura y 1 atm de presión.

También para este caso la simulación se hizo a temperatura y presión constante y se usó la técnica MTS para acelerar la dinámica para la simulación del líquido. Nuestra expectativa es que pronto se pueda

Tabla 7.2: Resultados de densidades en el líquido y tensión superficial en la interfase líquido-vapor para los cuatro sistemas estudiados

Catión	Anión	$\rho_{exp}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\rho_{MD}(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\gamma_{exp}(\text{mN}/\text{m})$	$\gamma_{MD}(\text{mN}/\text{m})$	T (K)	Error (%)
EMIM ⁺	Cl ⁻	1.12 ^a	1.09	-	-	400	-
EMIM ⁺	NO ₃ ⁻	1.18 ^a	1.17	58.5 ^a	85.16	400	45.6
BMIM ⁺	PF ₆ ⁻	1.37	1.38	47.5	50.04	298	5.0
BMIM ⁺	BF ₄ ⁻	1.21	1.23	46.6	56.14	302	20.5

^a Resultados de simulación tomados de la literatura [26, 80]

terminar de probar la parte de la polarización en el código de dinámica molecular. Para empezar las pruebas de los efectos que ésta tiene en la tensión superficial y corroborar los resultados experimentales y los de la literatura [26]. En la tabla 7.2 se escriben los resultados de la densidad y la tensión superficial para cada uno de los sistemas estudiados así como los datos experimentales o de simulación.

7.3. Conclusiones

Las densidades en líquido para líquidos iónicos a temperatura ambiente fueron calculadas usando la metodología de las sumas de Ewald en las interacciones de Coulomb. Los resultados obtenidos están en acuerdo con los datos experimentales y los de simulación reportados. Para el cálculo de la tensión superficial usando los mismos parámetros del campo de fuerza que se usaron para el líquido, obtuvimos valores por arriba de los datos experimentales y de simulación molecular. La mayor diferencia con el experimento fue para el sistema BMIM-BF₄ y con la simulación molecular para el sistema EMIM-NO₃. Para el sistema EMIM-Cl no tenemos resultados aun de tensión superficial. Creemos que una diferencia mayor en el valor de tensión superficial para el EMIM-NO₃ se debe a la diferencia en algunos parámetros del potencial y posiblemente al tamaño del sistema. También se cuestiona en la literatura que para sistemas cargados los efectos de polarización juegan un papel muy importante en interfases. Trataremos de incluir la polarizabilidad atómica en el LITA y checar los efectos de la polarización en interfases.

Capítulo 8

Soluciones iónicas con potenciales polarizables.

8.1. Introducción

Recientemente estudios con simulación han explorado los efectos de la polarizabilidad en algunas propiedades termodinámicas como la densidad de líquido, la tensión superficial[26] y algunas propiedades de transporte como la viscosidad[25]. Estos estudios muestran la importancia de calcular los efectos de polarizabilidad (efecto de muchos cuerpos) en sistemas donde la fuerza electrostática es predominante. La polarizabilidad es una redistribución en el espacio de una distribución de carga debida a un campo eléctrico[27]. El campo eléctrico puede ser aplicado externamente o puede ser originado por el ambiente molecular de un sistema molecular. La distribución de carga de un sistema molecular está determinada básicamente por las cargas nucleares localizadas en los átomos y la distribución de densidad de carga alrededor del núcleo. Nosotros estamos interesados en incluir la polarización en nuestras dinámicas moleculares.

Existen diferentes caminos para poder simular la polarizabilidad nosotros usaremos el modelo de la polarizabilidad molecular explícita. Es decir introduciremos la formación de dipolos en nuestro potencial molecular o campo de fuerza. Para ello usaremos el modelo del dipolo polarizable puntual PPD donde la idea es poner polarizabilidades atómicas(escalares) en cada sitio o átomo de la molécula y calcular la polarización en cada átomo debido a todos los demás átomos usando la teoría de la polarización eléctrica[27] y de las sumas de Ewald dipolar.

En los últimos años ha habido un amplio interés por incluir los efectos de polarizabilidad en los campos de fuerzas usados para simular fluidos con interacciones electrostáticas [89, 90]. Hay varias rutas para introducir estos efectos. Uno de los más populares es el método del dipolo inducido puntual. En este caso se parte de la geometría y cargas de una molécula aislada con momento dipolar permanente igual al experimental. Cuando el sistema es llevado a la fase líquida, el campo eléctrico alrededor de

cada átomo induce un momento dipolar que contribuye a la energía electrostática del sistema.

8.2. Resultados preliminares

Se describen los detalles para simular agua pura con el modelo de potencial RPOL y soluciones iónicas de NaCl para asegurarnos que la implementación de la polarización es adecuada. También se esta experimentando en el equilibrio líquido-vapor.

8.2.1. Agua pura

Para validar la metodología de potenciales polarizables desarrollamos una simulación del agua usando el modelo RPOL. En este modelo la geometría del agua es rígida y la interacción intermolecular incluye contribuciones de LJ, Coulomb y de dipolos inducidos vía el campo eléctrico molecular. La distancia de enlace es 1.0 \AA y el ángulo de enlace es 109.4° . Las cargas son $q_H = 0,36e$ y $q_O = -0,76e$, donde e es la carga del electrón. La geometría y las cargas en cada átomo en una molécula aislada se eligen para que el momento dipolar permanente sea 2.02 D en contraste con el valor experimental de 1.86 D . Los parámetros de Lennard-Jones son $\sigma = 3.196 \text{ \AA}$ y $\epsilon/k_B = 80.515 \text{ K}$, donde k_B es la constante de Boltzmann. En este modelo se usan polarizabilidades atómicas, para el hidrógeno es 0.17 \AA^3 y para el oxígeno es 0.528 \AA^3 . Estos valores conducen a la polarizabilidad molecular cuyo valor es 1.44 \AA^3 .

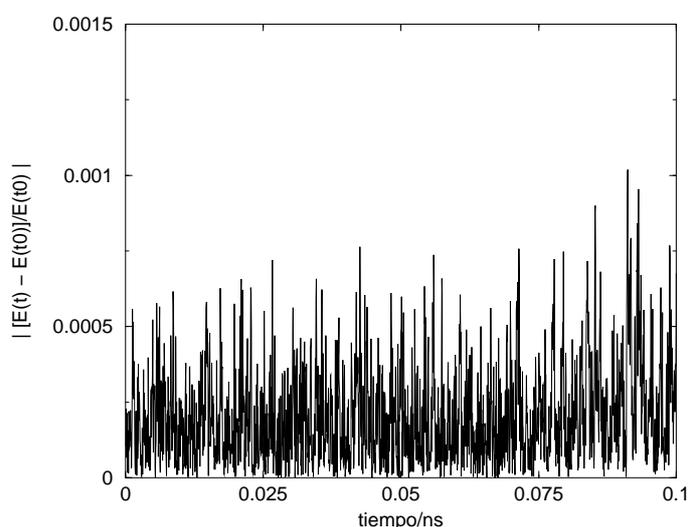


Figura 8.1: Error relativo de la energía interna en función del tiempo en una simulación de dinámica molecular a energía constante para el agua usando el modelo polarizable RPOL.

Con esta información se desarrollaron dos dinámicas moleculares usando 512 moléculas de agua. En la primera se mantuvieron constantes el número de moléculas, el volumen y la energía interna. La densidad en este caso se fijó a 1 g/cm^3 . La tolerancia usada en el proceso iterativo fué de 1.0×10^{-10}

D. Para esta tolerancia el número promedio de iteraciones es 10. Las interacciones de LJ, Coulomb y de polarización se determinaron usando las sumas de Ewald y la técnica SPME en la contribución recíproca de todas las interacciones. El sistema se equilibró por un tiempo de 0.1 ns y las propiedades se obtuvieron por 0.1 ns. En la figura 8.1 se muestra el error relativo de la energía potencial en función del tiempo. Como puede observarse la energía es constante y el error es cercano a 0.0001. Esto significa que las ecuaciones debidas a las fuerzas polarizables están correctamente implementadas.

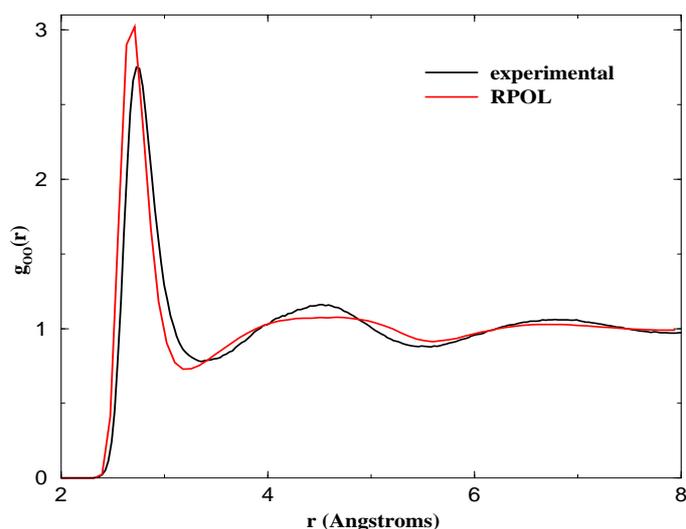


Figura 8.2: Función de distribución radial O-O para el potencial polarizable RPOL (línea roja) en comparación con resultados experimentales (línea negra) tomados de la referencia[91]

La segunda simulación se hizo a presión de 1 atm y temperatura de 300 K, ambas se mantuvieron constantes usando el algoritmo isotérmico-isobárico descrito en el capítulo 2. En esta simulación la energía interna extendida (energía debida a las interacciones, al termostato y al barostato) también fué constante. Una vez alcanzado el equilibrio la densidad del agua líquida fué 0.997 g/cm^3 , el momento dipolar total fué 2.64 D, la energía potencial fué 9.84 kcal/mol. Estos valores son similares a los reportados por Dang [28] ver figura 8.2 para este modelo RPOL a las mismas condiciones termodinámicas. También se obtuvieron las funciones de distribución radial para cada pareja de átomos. Los resultados se muestra en la figura. 8.3 y son idénticos a los reportados por Dang [28]. El valor de la constante dieléctrica fue de 106

En otro estudio se preparo una simulación de agua en la interfase líquido-vapor a 400 K. La simulación se hizo en una celda no-cúbica con lados $L_x = L_y = 18 \text{ \AA}$ y $L_z > L_x = 60 \text{ \AA}$. Las interacciones de LJ, Coulomb y de polarización se determinaron usando las sumas de Ewald y el método SPME en la contribución recíproca de todas las interacciones. La figura. 8.4 muestra en la parte superior el perfil de densidad del agua, se observan dos interfaces simétricas con una región líquida y dos de vapor. La densidad del líquido es 0.84 g/cm^3 en comparación con el dato experimental de 0.90 g/cm^3 . Este resultado es similar el reportado para otros modelos polarizables de agua [92]. En la parte inferior de la

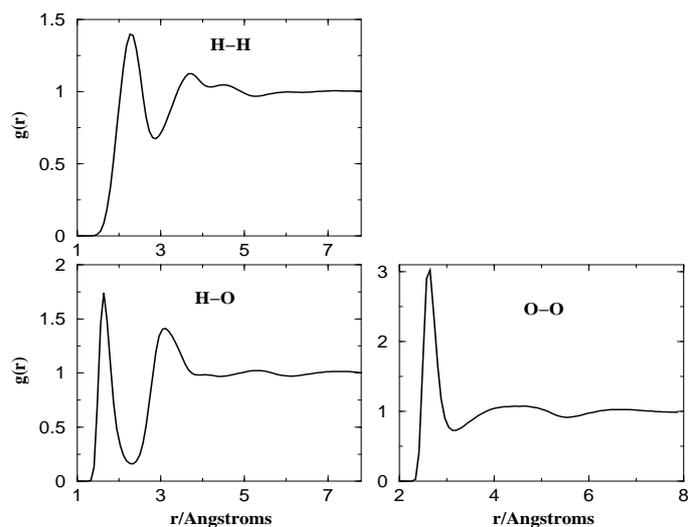


Figura 8.3: Función de distribución radial para el agua con dipolos explícitos. Se muestran los resultados para H-H, O-H y O-O usando el modelo RPOL a 300 K y 1 atm.

figura se muestra el perfil del momento dipolar total, permanente + inducido, por molécula. El valor en la fase vapor es 2.05 D, cercano al de la molécula aislada en este modelo. En el líquido este valor es 2.56 D, la contribución del momento dipolar inducido es 0.51 D. En la interface hay una diferencia de momento dipolar que va desde el valor en el vapor hasta el líquido. Esto muestra que los efectos de polarización aumentan al aumentar la densidad del fluido, como es de esperarse.

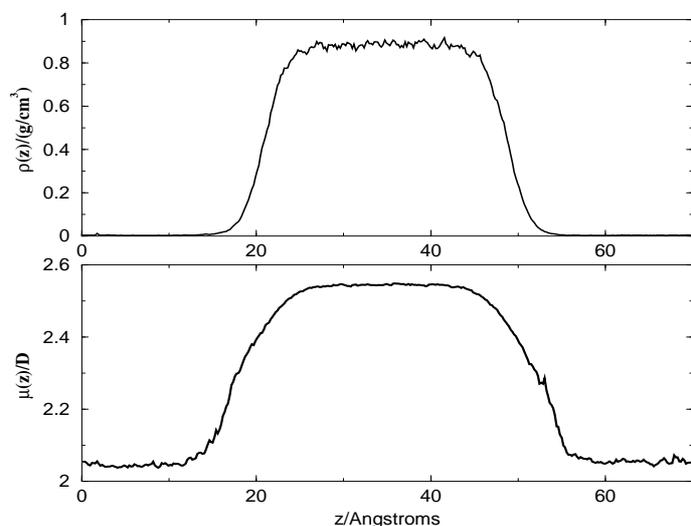


Figura 8.4: Se muestra en la parte de arriba el perfil de densidades para agua con polarizabilidades atómicas a 400 K de temperatura. La parte de abajo es el perfil del momento dipolar por molécula en la interfase líquido-vapor del agua.

En la tabla 8.1 se resumen los resultados obtenidos para el agua con el modelo potencial de RPOL.

Finalmente se hizo un estudio para la coexistencia líquido-vapor del agua con el propósito de entender como afecta la polarizabilidad el diagrama de fases en la región líquido-vapor. Se tomo el sistema anterior y se efectuaron simulaciones NVT a diferentes temperaturas para el modelo RPOL con las polarizabilidades para el Hidrógeno de 0.17 \AA^3 y del Oxígeno de 0.528 \AA^3 . Se hicieron dos

Tabla 8.1: Resultados para el modelo de agua polarizada RPOL, usando la implementación PPD con SPME.

	Dang	nosotros	experimental
$U_{pot}(\text{kcal/mol}^{-1})$	-9.9	-9.84	-9.92
$\rho(\text{g cm}^{-3})$	0.994 ^a	0.997 ^a	0.995
$\alpha_{agua}(\text{\AA}^3)$	1.47	1.47	1.47
$\mu_{total}(\text{D})$	2.62	2.64	2.60

^a Temperatura de 300 K

pruebas la primera fue modificando la polarizabilidad del hidrógeno de 0.17\AA^3 a 0.25\AA^3 y la segunda prueba modificando la polarizabilidad del Oxígeno de 0.528\AA^3 a 0.4\AA^3 . Los resultados se muestran en la figura 8.5.

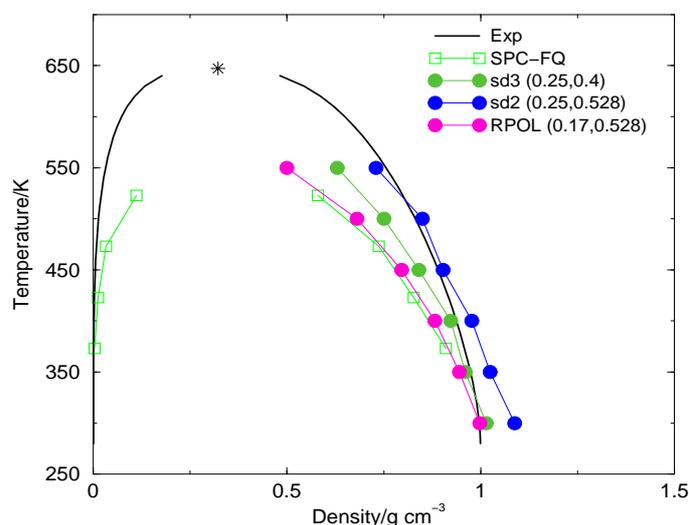


Figura 8.5: Comparación de la coexistencia líquido-vapor para varios modelos de polarización del agua en comparación con datos experimentales

8.2.2. Soluciones iónicas de NaCl

La metodología se extendió para estudiar cloruro de sodio en agua tanto en fase líquida como en el equilibrio líquido-vapor. La carga de los iones es $+1e$ y $-1e$. Los parámetros de LJ son $\sigma_{+}=2.35 \text{\AA}$, $\sigma_{-}=4.45 \text{\AA}$, $\epsilon_{+}/k_B=65.42 \text{ K}$ y $\epsilon_{-}/k_B=50.32 \text{ K}$. Se hizo una simulación en fase líquida a 300 K y 1 atm de presión usando 480 moléculas de agua y 10 pares de NaCl. Las interacciones de LJ, Coulomb y de polarización se determinaron usando las sumas de Ewald y el método SPME en la contribución recíproca de todas las interacciones secciones 3.2.2, 3.2.3 y 3.2.4. Para este sistema hay resultados de dinámica molecular reportados por Dang [93] a dilución infinita, un sólo par de NaCl. El sistema se equilibró por 100 ps y las cantidades promedio se obtuvieron durante 0.1 ns adicionales. También se hizo

una simulación a 300 K y 1 atm para un sistema sin polarización, en este caso se usó el modelo SPC/E para modelar agua. Se determinaron las funciones de distribución radial entre los iones y el agua, los resultados se muestran en la figura. 8.6 para un sistema con y sin polarización. A esta concentración se observa que el efecto de incluir polarizabilidad en este sistema es pequeño. Estos resultados son similares a los reportados por Dang [93]. Es conveniente mencionar que el modelo de potencial para los iones propuesto por Dang [28] fue desarrollado para reproducir la posición experimental del primer pico de estas funciones de distribución. Se ha mostrado recientemente [94, 95] que este modelo no reproduce las propiedades de los iones como componente puro, por ejemplo predicen una densidad del sólido igual a 1.86 g/cm^3 en comparación con el dato experimental de 2.16 g/cm^3 .

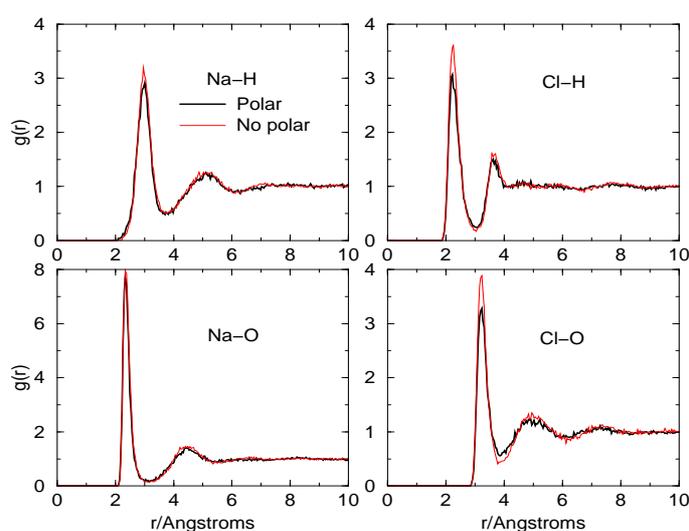


Figura 8.6: Resultados para 10 pares de NaCl en 480 moléculas de agua a 300 K y 1 atm. Se muestran los resultados de la función de distribución radial para Na-H, Na-Cl, Na-O y Cl-O. Se comparan los resultados para sistemas con y sin polarización.

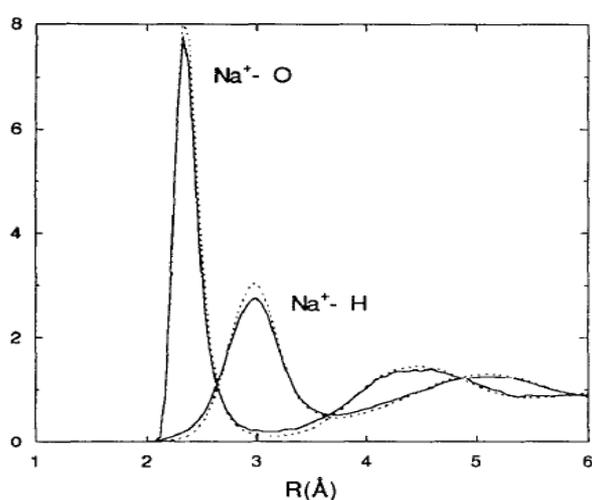


Figura 8.7: Funciones de distribución radial para Na-O y Na-H de una solución iónica con 1 par de NaCl en 214 moléculas de agua a 300 K 1 atm de presión. Resultados con el modelo polarizable RPOL (línea continua) y resultados del potencial SPC/E (línea discontinua). Estos resultados son reportados por Smith y Dang [93]

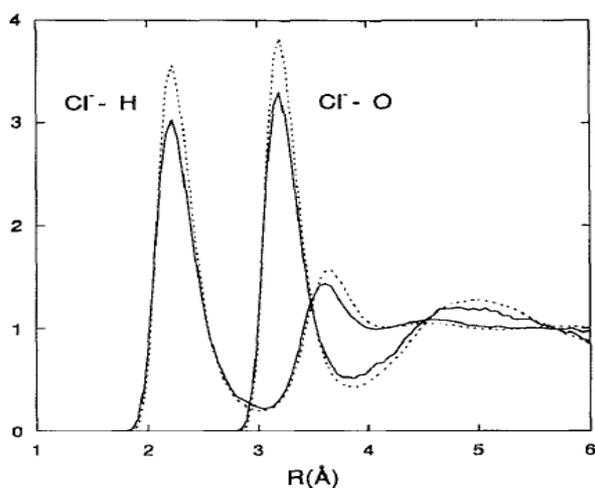


Figura 8.8: Función de distribución radial para Cl-O y Cl-H de una solución iónica de 1 par de Na y 214 moléculas de agua a 300 K y 1 atm. RPOL (línea continua), SPC/E (línea discontinua)

8.3. Conclusiones

Implementamos de manera muy eficiente dipolos polarizables puntuales en nuestro código usando el método de transformadas rápidas de Fourier en el esquema SPME para determinar las interacciones electrostáticas en sistemas totalmente cargados. El programa conserva la energía interna tanto en simulaciones a energía constante como a temperatura y presión constante. El programa se usó para simular agua pura en fase líquida y en el equilibrio líquido-vapor. El perfil del momento dipolar en la interfase cambia de 2.02 D en la fase vapor a 2.56 D en la fase líquida. En ambas simulaciones los resultados obtenidos son similares a los reportados en la literatura. También se desarrolló una simulación de NaCl en agua líquida para comparar los resultados de las funciones de distribución radial con los reportados en la literatura. Los valores obtenidos son similares de los ya reportados para este sistema. Estos resultados muestran que la metodología está implementada de manera correcta y que el programa se puede usar para estudiar los efectos de polarización en fase líquida o en interfases.

Capítulo 9

Conclusiones generales y perspectivas

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos desarrollado simulaciones de dinámica molecular para estudiar propiedades en fase líquida y en la interfase líquido-vapor de sistemas tales como hidrocarburos, agua, soluciones salinas y líquidos iónicos a temperatura ambiente. Además se implementó el método de potenciales polarizables en un programa de dinámica molecular. Las conclusiones sobre los sistemas estudiados en este trabajo se han mencionado en los capítulos correspondientes. En esta parte resaltamos las más importantes.

- ◆ Es posible aplicar el método de las sumas de Ewald en las interacciones de dispersión para calcular las fuerzas de largo alcance de manera correcta y obtener el valor verdadero de la tensión superficial de hidrocarburos en la interfase líquido-vapor. La ventaja de este método es que no requiere ninguna consideración sobre el perfil de densidad en la interfase a diferencia de lo que ocurre en otros métodos donde es posible incluir las correcciones de largo alcance.
- ◆ Mostramos que el método de Wolf para estimar las interacciones electrostáticas falla en predecir correctamente la tensión superficial del agua y sistemas iónicos en la interfase líquido-vapor. Los resultados difieren de manera importante de los obtenidos usando el mejor método para determinar tales interacciones que es el de las sumas de Ewald. La contribución de las fuerzas en el espacio recíproco es la principal causa. La diferencia es más notable a altas temperaturas.

- ◆ Se implementó y se validó la metodología de potenciales polarizables en el programa de dinámica molecular del grupo del Dr. Alejandro usando una técnica muy rápida. Se describe el campo eléctrico alrededor de una molécula por medio del momento dipolar inducido. En el modelo de agua utilizado, su valor cambia desde 2.02 D en la fase vapor hasta 2.6 D en la fase líquida. La energía interna del sistema se mantuvo constante, lo que indica que las ecuaciones de polarizabilidad estuvieron bien implementadas. En la interface líquido-vapor el momento dipolar cambia desde 2.02 D hasta 2.6 D cuando las moléculas pasan del vapor al líquido.

- ◆ Los resultados preliminares en tensión superficial de las soluciones iónicas indican que el efecto de la polarizabilidad es importante a altas concentraciones.

- ◆ Las simulaciones preliminares de los líquidos iónicos a temperatura ambiente muestran que con los potenciales reportados en la literatura se reproducen las densidades experimentales de la fase líquida. Sin embargo la tensión superficial es sistemáticamente mayor que los datos experimentales. Las diferencias podrían asociarse a la necesidad de usar potenciales polarizables.

PERSPECTIVAS

1. Extender la aplicación del método de Ewald para las fuerzas de dispersión en el estudio de interfases en sistemas multicomponentes en varias fases.

2. Con la metodología de potenciales polarizables incluida en nuestro programa de dinámica molecular es posible estudiar sistemas altamente polares donde se espera que este tipo de fuerzas sean importantes. Actualmente estamos estudiando soluciones iónicas en fase líquida, en la interface líquido-vapor y en condiciones supercríticas. La adsorción de iones en la interfase líquido-vapor ha sido un campo de mucha actividad experimental y de simulación en los últimos años. Tenemos la posibilidad de estudiar de manera sistemática sistemas que interactúan con y sin polarizabilidad para entender el efecto de estas fuerzas en el comportamiento de iones en interfases.

3. Antes de considerar la posibilidad de incluir potenciales polarizables en la simulación de líquidos iónicos a temperatura ambiente habría que analizar los diversos factores que modifican la tensión superficial tales como el tamaño finito en el área superficial y las interacciones de dispersión usando las sumas de Ewald.

Apéndice A

Derivación de fuerzas en potenciales polarizables

La derivación siguiente esta basada en el artículo de W. Smith[96], para dipolos.

Definamos $\nabla_i(r_{ji}^{\vec{r}}) = -I$ tal que,

$$\begin{aligned}\nabla_i(r_{ij}^{\vec{r}}) &= \left(\hat{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial}{\partial y_i} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial}{\partial z_i} \right) [\hat{\mathbf{x}}(x_j - x_i) + \hat{\mathbf{y}}(y_j - y_i) + \hat{\mathbf{z}}(z_j - z_i)] \\ &= \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{x}} \frac{\partial(x_j - x_i)}{\partial x_i} + \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial(y_j - y_i)}{\partial y_i} + \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial(z_j - z_i)}{\partial z_i} \\ &= -\hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{z}} \\ &= -I\end{aligned}\tag{8.1}$$

en la misma forma definimos

$$\nabla_j(r_{ij}^{\vec{r}}) = I\tag{8.2}$$

así si tomamos la derivada con respecto al j a la función error tenemos la expresión

$$\nabla_j[Erfc(\beta r_{ji})]\tag{8.3}$$

usando la regla de la cadena en cada dirección

$$\frac{\partial}{\partial x_j}[Erfc(\beta r_{ji})] = \frac{\partial[Erfc(\beta r_{ji})]}{\partial r_{ji}} \frac{\partial r_{ji}}{\partial x_j}\tag{8.4}$$

por la primera derivada sabemos que

$$\frac{d}{dz}[Erfc(z)] = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2)\tag{8.5}$$

escribiendo en otra forma, haciendo un cambio de variable y tomando la derivada implícita

$$\begin{aligned}
 d[Er f c(z)] &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) dz \\
 z &= \beta r_{ji} \\
 dz &= \beta dr_{ji} \\
 d[Er f c(\beta r_{ji})] &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) \beta dr_{ji} \\
 \frac{d}{dr_{ji}} [Er f c(\beta^2 r_{ji}^2)] &= -\frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2)
 \end{aligned} \tag{8.6}$$

Para la segunda parte de la derivada,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial r_{ji}}{\partial x_j} \Rightarrow r_{ji} &= [(x_j - x_i) + (y_j - y_i) + (z_j - z_i)]^{1/2} \\
 \frac{dr_{ji}}{dx_j} &= \frac{(x_j - x_i)}{r_{ji}}
 \end{aligned} \tag{8.7}$$

juntando las derivadas en las tres dimensiones, tenemos

$$\begin{aligned}
 \nabla_j [Er f c(\beta r_{ji})] &= -\frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) [(x_j - x_i) + (y_j - y_i) + (z_j - z_i)] \frac{1}{|r_{ji}|} \\
 &= -\frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) \left[\frac{\vec{r}_{ji}}{|r_{ji}|} \right]
 \end{aligned} \tag{8.8}$$

Otra derivada importante para hacer esto es,

$$\nabla_j [\exp(-\beta^2 r_{ji}^2)] \Rightarrow \tag{8.9}$$

usando la regla de la cadena

$$\frac{\partial f(r_{ji})}{\partial x_j} = \frac{\partial f(r_{ji})}{\partial r_{ji}} \frac{\partial r_{ji}}{\partial x_j} \tag{8.10}$$

sabemos el resultado de la segunda derivada (8.7) de esta ecuación, haciendo la primera derivada y juntando todo tenemos

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dr_{ji}} [\exp(-\beta^2 r_{ji}^2)] &= -2\beta^2 r_{ji} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) \\
 \nabla_j [\exp(-\beta^2 r_{ji}^2)] &= -2\beta^2 \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) [\vec{r}_{ji}].
 \end{aligned} \tag{8.11}$$

Aplicando la ecuación de arriba a la primera derivada de la función hacemos lo siguiente,

$$\begin{aligned}
\nabla_j B_0 &= \nabla_j \left[\frac{\text{Erfc}(\beta r_{ji})}{r_{ji}} \right] \\
&= \nabla_j \left[\frac{1}{r_{ji}} \right] \text{Erfc}(\beta r_{ji}) + \frac{1}{r_{ji}} \nabla_j [\text{Erfc}(\beta r_{ji})] \\
&= \left[\frac{-1}{r_{ji}^2} \frac{\vec{r}_{ji}}{|r_{ji}|} \right] \text{Erfc}(\beta r_{ji}) + \frac{1}{r_{ji}} \left(-\frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) \left[\frac{\vec{r}_{ji}}{|r_{ji}|} \right] \right) \\
&= \frac{-\vec{r}_{ji}}{r_{ji}^2} \left[\frac{\text{Erfc}(\beta r_{ji})}{r_{ji}} + \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) \right] \\
B_1 &= \frac{1}{r_{ji}^2} \left[\frac{\text{Erfc}(\beta r_{ji})}{r_{ji}} + \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta^2 r_{ji}^2) \right] \\
\nabla_j B_0 &= -r_{ji}^{\vec{}} B_1
\end{aligned}$$

En el caso de la segunda derivada del resultado anterior seguimos la misma idea que en las ecuaciones previas. La ecuación principal es dividida en dos partes, cada una es de nuevo dividida hasta llegar a usar la regla de la cadena. Después juntar todas las partes de la ecuación total para obtener el resultado final.

Primero escribimos la derivada de B_1 como,

$$\left. \begin{aligned}
&\nabla_j(\nabla_j B_0) = \nabla_j[-r_{ji}^{\vec{}} B_1] \\
&= -[\nabla_j(r_{ji}^{\vec{}})^{\Re} B_1 + r_{ji}^{\vec{}} \nabla_j(B_1)^{\clubsuit}] \\
&\quad \Re) \nabla_j(r_{ji}^{\vec{}}) B_1 = B_1 \\
\clubsuit) \nabla_j(B_1) &= \nabla_j \left(\frac{1}{r_{ji}^2} \left[\frac{\text{Erfc}(\beta r_{ji})}{r_{ji}} + \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} e^{(-\beta^2 r_{ji}^2)} \right] \right) \\
&\quad \text{usando la regla de la cadena} \\
&= \nabla_j \left(\left(\frac{1}{r_{ji}^2} \right)^{\aleph} [\dots] + \frac{1}{r_{ji}} \nabla_j([\dots])^{\spadesuit} \right) \\
&\quad \aleph) \nabla_j \left[\frac{1}{r_{ji}^2} \right] = \frac{-2\vec{r}_{ji}}{r_{ji}^3 |r_{ji}|} \\
\spadesuit) \nabla_j \left[\frac{\text{Erfc}(\beta r_{ji})}{r_{ji}} + \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} e^{(-\beta^2 r_{ji}^2)} \right] &= \nabla_j B_0 + \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \nabla_j [e^{(-\beta^2 r_{ji}^2)}] \\
&\quad \nabla_j B_0 = -r_{ji}^{\vec{}} B_1
\end{aligned} \right\}$$

tomando el resultado de la ecuación (8.11) tenemos

$$\nabla_j [e^{(-\beta^2 r_{ji}^2)}] = (-2\beta^2 e^{(-\beta^2 r_{ji}^2)}) r_{ji}^{\vec{}} \quad (8.12)$$

Ahora, unimos las partes de las ecuaciones anteriores y continuar con el desarrollo algebraico.

para el campo eléctrico en el átomo j tenemos que aplicar el operador siguiente,

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}(r_j) &= -\nabla_j[\phi(r_j)] = -\nabla_j(q_i - \mathbf{p}_i \nabla_j)B_0 \\
&= -\nabla_j[q_i B_0 + (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})B_1] \\
&= -\{q_i(-\mathbf{r}_{ji})B_1 + [\mathbf{p}_i B_1 + (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(-\mathbf{r}_{ji})B_2]\} \\
&= q_i(\mathbf{r}_{ji})B_1 - \mathbf{p}_i B_1 + (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji})B_2
\end{aligned} \tag{8.17}$$

para el cálculo de la fuerza en el átomo j necesitamos aplicar el siguiente operador al campo eléctrico,

$$\mathbf{F}(r_j) = -\nabla_j \mathbf{E}(r_j) = -(q_j + \mathbf{p}_j \nabla_j) \nabla_j \phi(r_j) = (q_j + \mathbf{p}_j \nabla_j) \mathbf{E}(r_j) \tag{8.18}$$

$$\mathbf{F}(r_j) = (q_j + \mathbf{p}_j \nabla_j) \{q_i(\mathbf{r}_{ji})B_1 - \mathbf{p}_i B_1 + (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji})B_2\}$$

la primera parte se obtiene multiplicando por q_j el resultado del campo eléctrico

$$q_j q_i(\mathbf{r}_{ji})B_1 - q_j \mathbf{p}_i B_1 + q_j (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji})B_2 \tag{8.19}$$

para la segunda parte aplicamos el operador $\mathbf{p}_j \nabla_j$ al resultado del campo eléctrico

$$\mathbf{p}_j \nabla_j \{q_i \mathbf{r}_{ji} B_1 - \mathbf{p}_i B_1 + (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji})B_2\}$$

para esta última ecuación aplicamos el operador término a término y haciendo las operaciones correspondientes obtenemos los siguientes resultados,

$$\mathbf{p}_j \nabla_j (q_i \mathbf{r}_{ji} B_1) = \mathbf{p}_j q_i B_1 - q_i (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ji}) \mathbf{r}_{ji} B_2 \tag{8.20}$$

$$\mathbf{p}_j \nabla_j (-\mathbf{p}_i B_1) = (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) \mathbf{r}_{ji} B_2 \tag{8.21}$$

finalmente para el último término tenemos

$$\mathbf{p}_j \nabla_j \{(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji})B_2\} = \mathbf{p}_i (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ji}) B_2 + \mathbf{p}_j (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji}) B_2 - (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji})B_3. \tag{8.22}$$

juntando todas las ecuaciones (8.19), (8.20), (8.21) y (8.22) tenemos que la fuerza eléctrica en el átomo j es:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}(r_j) &= q_i q_j (\mathbf{r}_{ji}) B_1 + \{q_j (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji}) - q_i (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ji}) + \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j\} \mathbf{r}_{ji} B_2 - q_j \mathbf{p}_i B_1 + \mathbf{p}_j q_i B_1 + \\
&\quad \mathbf{p}_i (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ji}) B_2 + \mathbf{p}_j (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji}) B_2 - (\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ji})(\mathbf{r}_{ji}) B_3
\end{aligned} \tag{8.23}$$

Esta es la ecuación que está incluida en el programa de dinámica molecular para determinar las fuerzas de la contribución electrostática debida a las cargas puntuales y al momento dipolar inducida.

Apéndice B

Ecuaciones del momento dipolar y campo eléctrico adimensionales.

Es común reportar el momento dipolar, polarizabilidad y campo eléctrico como cantidades adimensionales. En este Apéndice describimos el procedimiento utilizado en en este trabajo y que es usado en algunas partes del programa de dinámica molecular.

El momento dipolar para una molécula que contiene N átomos se define como,

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N Z_i e \mathbf{r}_i \quad (8.1)$$

donde Z es la valencia del átomo (el valor que damos en param.xx), e es la carga del electrón y \mathbf{r}_i es la posición del átomo i .

El campo eléctrico \mathbf{E} es,

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^2} \hat{\mathbf{r}} \quad (8.2)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica el vacío y $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$.

La carga la dimensionamos como,

$$q_i^* = \frac{Z_i e}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_R\sigma_R)^{1/2}} = \frac{Z_i e}{FQ} \quad (8.3)$$

y la distancia como,

$$\mathbf{r}_i^* = \frac{\mathbf{r}_i}{\sigma_R} \quad (8.4)$$

donde σ_R y ϵ_R son parámetros de Lennard-Jones que usamos como referencia.

El momento dipolar en unidades reducidas es,

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{q}_i^* \sigma_R \times FQ \quad (8.5)$$

El momento dipolar en cantidades reducidas es,

$$\mathbf{p}_i^* = q_i^* \mathbf{r}_i^* \quad (8.6)$$

El campo eléctrico es,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^* \frac{FQ}{4\pi\epsilon_0\sigma_R^2} \quad (8.7)$$

donde en campo eléctrico en cantidades reducidas es,

$$\mathbf{E}^* = \frac{q^*}{r^{*2}} \hat{\mathbf{r}}^* \quad (8.8)$$

La relación entre el momento dipolar y el campo eléctrico está dada por,

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (8.9)$$

donde α es la polarizabilidad. Sustituyendo las ecuaciones 8.5 y 8.7 en la ecuación 8.9 se obtiene,

$$\mathbf{p}^* = \alpha \mathbf{E}^* \frac{1}{4\pi\epsilon_0\sigma_R^3} \quad (8.10)$$

por tanto,

$$\mathbf{p}^* = \alpha^* \mathbf{E}^* \quad (8.11)$$

donde la polarizabilidad reducida es,

$$\alpha^* = \alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0\sigma_R^3} \quad (8.12)$$

Si en estas ecuaciones usamos el sistema internacional de unidades, la polarizabilidad α tiene unidades de $(Coulomb * metro^2 / Volt)$, donde $Volt = Joule / Coulomb$.

Es común dar α en cm^3 o en Å^3 . En ese caso la conversión es,

$$\alpha(cm^3) = \frac{10^6}{4\pi\epsilon_0} \alpha(Coulomb * metro^2 / Volt) \quad (8.13)$$

Si α se da en Å^3 , la conversión es ,

$$\alpha(\text{\AA}^3) = \frac{10^{30}}{4\pi\epsilon_0} \alpha(\text{Coulomb} * \text{metro}^2 / \text{Volt}) \quad (8.14)$$

Para el agua, $\alpha(\text{\AA}^3) = 1,44$ y $\sigma_R = 3,166 \times 10^{-10}$ metros, por tanto,

$$\alpha^* = \alpha(\text{Coulomb} * \text{metro}^2 / \text{Volt}) \frac{1}{4\pi\epsilon_0\sigma_R^3} \quad (8.15)$$

Sustituyendo la ecuación 8.14 en la ecuación 8.15, se tiene,

$$\alpha^* = \frac{\alpha(A^3)}{10^{30}\sigma_R^3} = \frac{\alpha(A^3)}{3,166^3} \quad (8.16)$$

Si la polarizabilidad se da en \AA^3 y σ_R en \AA entonces,

$$\alpha^* = \frac{\alpha(A^3)}{[\sigma_R(\text{\AA})]^3} \quad (8.17)$$

En el programa de dinámica molecular usado en este trabajo, la carga y la distancia se adimensionan de acuerdo a la notación usada en este escrito (ver rutina UNITS), por tanto el momento dipolar y el campo eléctrico en unidades reducidas esta bién calculado dentro del programa. Si la polarizabilidad se adimensiona con la ecuación 8.17, los resultados de la dinámica molecular incluyendo la polarizabilidad están correctos.

Apéndice C

Parámetros del potencial

Parámetros del potencial para el catión EMIM⁺ [80, 86].

Se usaron los índices de la figura 7.1 para identificar cada sitio.

Distancia de enlaces

Sitio	Sitio	r_0 (Å)
C_1	C_2	1.38
C_2	N_3	1.40
N_3	C_4	1.38
C_4	N_5	1.38
H_6	C_1	1.1
C_9	N_5	1.47
N_3	C_{10}	1.48
C_{10}	C_{11}	1.52

ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	k_θ (KJmol ⁻¹ rad ⁻²)	θ_0
C_1	C_2	N_3	415.72	107.0
C_2	N_3	C_4	415.72	109.7
N_3	C_4	N_5	415.72	106.5
C_4	N_5	C_1	415.72	109.4
H_6	C_1	C_2	415.72	129.0
C_2	N_3	C_{10}	415.72	125.1
N_3	C_{10}	C_{11}	415.72	112.3
C_4	N_5	C_9	415.72	125.3
N_5	C_4	H_8	415.72	126.8
C_1	N_5	C_9	415.72	125.3
H_7	C_2	N_3	415.72	124.0

ángulos de torsións (C_i en kJmol⁻¹)

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
C_2	C_3	C_{10}	C_{11}	9.279	12.156	-13.120	-3.060	26.241	-31.495

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	q(e)
C_1	3.40	0.3598	0.1050
N_3	3.25	0.7113	-0.2670
C_4	3.40	0.3598	0.4070
H_6	2.42	0.0628	0.0940
C_9	3.905	0.7330	0.3160
C_{10}	3.80	0.4943	0.2400
C_{11}	3.8	0.7540	0.0760
CH_3	3.85	0.853	0.0
CH_2	3.93	0.380	0.0
CH_3	3.85	0.853	0.0
CH_2	3.93	0.380	0.0

Para poder hacer la matriz zeta con estos datos es necesario saber que la molécula es plana y las ramificaciones también están en el plano.

Parámetros del potencial para aniones [80].**anión Cl^-** **Lennard-Jones y Cargas**

Sitio	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	q(e)
Cl^-	4.40	0.4190	-1.0

anión PF_6^- **Distancia de enlaces**

Sitio	Sitio	$K_r(KJmol^{-1}\text{\AA}^{-2})$	$r_0(\text{\AA})$
<i>F</i>	<i>P</i>	795.0	1.60

Ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	334.7	90.0

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	$q(e)$
<i>P</i>	3.742	0.8368	0.7562
<i>F</i>	3.118	0.2552	-0.2927

En la construcción de esta molécula es necesario saber que la menor estructura posible para acomodar los seis F es en una geometría octaédrica.

anión BF_4^-

Distancia de enlaces

Sitio	Sitio	$K_r(KJmol^{-1}\text{\AA}^{-2})$	$r_0(\text{\AA})$
<i>F</i>	<i>B</i>	1213.0	1.390

Ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>F</i>	<i>B</i>	<i>F</i>	109.5	209.2

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	$q(e)$
<i>B</i>	3.581	0.3975	1.1504
<i>F</i>	3.118	0.2552	-0.5376

Ésta molécula se construye si se sabe que se acomoda como un tetraédro.

Parámetros del potencial para el Agua [49].

Distancia de enlaces

Sitio	Sitio	$r_0(\text{\AA})$
<i>H</i>	<i>O</i>	1.0

Ángulo de enlace

Sitio	Sitio	Sitio	$k_\theta(KJmol^{-1}rad^{-2})$	θ_0
<i>H</i>	<i>O</i>	<i>H</i>	383.0	109.47

Lennard-Jones y Cargas

Sitio	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(KJmol^{-1})$	$q(e)$
<i>H</i>	0.0	0.0	0.4238
<i>O</i>	3.07	0.711	-0.8476

La molécula del agua es plana trigonal.

Bibliografía

- [1] F. Noé-Mendoza, R. López-Rendón, J. López-Lemus, J. Cruz, and J. Alejandro, *Molecular Physics* **106**, 1055 (2008).
- [2] F. Noé-Mendoza, J. López-Lemus, G. A. Chapela, and J. Alejandro, *J. Chem. Phys.* **129**, 024706 (2008).
- [3] P. Orea, J. López-Lemus, and J. Alejandro, *Journal of Chemical Physics* **123**, 114702 (2005).
- [4] M. González-Melchor, P. Orea, J. López-Lemus, F. Bresme, and J. Alejandro, *Journal of Chemical Physics* **122**, 094503 (2005).
- [5] A. Trukhymchuk and J. Alejandro, *J. Chem. Phys* **111**, 8510 (1999).
- [6] C. Ibergay, A. Ghoufi, F. Goujon, P. Ungerer, A. Boutin, R. Rousseau, and P. Malfreyt, *Physical Review E* **75**, 051602 (2007).
- [7] J. Alejandro, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, *Molecular Physics* **85**, 651 (1995).
- [8] J. Klauda, X. Wu, R. Pastor, and B.R.Brooks, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4393 (2007).
- [9] D. Duque and L. Vega, *J. Chem. Phys* **121**, 8611 (2004).
- [10] N. Karasawa and W. G. III, *J. Phys. Chem.* **93**, 7320 (1989).
- [11] J. López-Lemus and J. Alejandro, *Molecular Physics* **101**, 743 (2003).
- [12] J. López-Lemus, M. Romero-Bastida, T. A. Darden, and J. Alejandro, *Molecular Physics* **104**, 2413 (2006).
- [13] J. K. Singh and J. R. Errington, *J. Phys. Chem. B* **110**, 1369 (2006).

- [14] B. A. Luty, M. E. Davis, I. G. Tironi, and W. F. V. Gunsteren, *Molecular Simulation* **14**, 11 (1994).
- [15] M. Deserno and C. Holm, *Journal of Chemical Physics* **109**, 7694 (1998).
- [16] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *Journal of Chemical Physics* **98**, 10089 (1993).
- [17] U. Essman, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, *Journal of Chemical Physics* **103**, 8577 (1995).
- [18] C. Sagui and T. Darden, *Annu. Rev. Biophys. Struct.* **28**, 155 (1999).
- [19] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys* **110**, 8254 (1999).
- [20] P. Demontis, S. Spanu, and G. B. Suffritti, *J. Chem. Phys* **114**, 7980 (2001).
- [21] D. Zahn, B. Schilling, and S. M. Kast, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10725 (2002).
- [22] P. Keblinski, J. Eggebrecht, D. Wolf, and S. R. Phillpot, *J. Chem. Phys.* **113**, 282 (2000).
- [23] M. C. C. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 9520 (2003).
- [24] C. J. Fennell and J. D. Gezelter, *J. Chem. Phys.* **124**, 234104 (2006).
- [25] T. Yan, C. J. Burnham, M. G. D. Popolo, and G. A. Voth, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 11877 (2004).
- [26] T. Yan, S. Li, W. Jiang, X. Gao, B. Xiang, and G. A. Voth, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 1800 (2006).
- [27] C. J. F. Bottcher, *Theory of Electric polarization* (Elsevier ,Company, Amsterdam, The Netherlands, 1973), 1st ed., p. 8–23, 109–127, 208–215.
- [28] L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **97**, 2659 (1992).
- [29] T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- [30] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press A Division of Harcourt, Inc, 525 B street, suite 1900, San Diego, California 92101-4495, 2002), second edition ed., p. 63–70.

- [31] M. Tuckerman, *Generating equilibrium ensembles via molecular dynamics* (Handbook of Materials Modelling. Springer, :Printed in the Netherland, 2005).
- [32] R. López-Rendón, *Simulación con dinámica molecular de soluciones acuosas de etanolaminas en presencia de gases ácidos* (Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 2007).
- [33] M. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. Jochim, and G. Martyna, J. Phys. A: Math. Gen. **39**, 5629 (2006).
- [34] W. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [35] G. Martyna, M. Tuckerman, and M. Klein, J. Chem. Phys. **97**, 2635 (1992).
- [36] W. Hoover, Phys. Rev. A **34**, 2499 (1986).
- [37] M. E. Tuckerman, A. Hughes, and G. J. Martyna., J. Chem. Phys. **110**, 3275 (1999).
- [38] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **101**, 4177 (1994).
- [39] S. Melchiona, G. Ciccotti, and B. L. Holian, Mol. Phys. **78**, 533 (1993).
- [40] J. B. Sturgeon and B. B. Laird, J. Chem. Phys. **112**, 3474 (2000).
- [41] M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti, and G. J. Martyna, J. Chem. Phys. **115**, 1678 (2001).
- [42] G. Solomons, *Química Orgánica* (Editorial Limusa, S.A. de C.V., Mexico D.F., 1992), séptima reimpresión ed.
- [43] H. P. Berens and R. K. Wilson, Journal of Computational Chemistry. **4**, 3313 (1983).
- [44] J. P. Ryckaert and A. Bellemans, Discuss Faraday Soc. **66**, 95 (1978).
- [45] D. J. Evans and R. O. Watts, Molecular Physics **32**, 93 (1976).
- [46] J. L. Rivera, J. Alejandre, S. K. Nath, and J. D. Pablo, Molecular Physics **98**, 43 (2000).
- [47] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins, Molecular Physics **78**, 591 (1992).

- [48] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, and W. B. Streett, *Molecular Physics* **37**, 1429 (1979).
- [49] J. Alejandro, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, *J. Chem. Phys* **102**, 4574 (1995).
- [50] D. Brown and S. Neyertz, *Molec. Phys.* **84**, 577 (1995).
- [51] J. W. Perram, H. G. Petersen, and S. W. D. Leeuw, *Mol. Phys* **65**, 875 (1988).
- [52] P. Ewald, *Ann. phys* **64**, 253 (1921).
- [53] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser A* **373**, 27 (1980).
- [54] I. J. Schoenberg, *Cardinal Spline Interpolation* (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1973).
- [55] J. H. Irving and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).
- [56] J. G. Harris, *J. Phys. Chem.* **96**, 5077 (1992).
- [57] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation in Chemical Physics, Serie C:Mathematical and Physical Sciences - Vol. 397* (Kluwer Academic Publishers, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, 1992), p. 165–171.
- [58] G. Ciccotti and J. P. Ryckaert, *Comput. Phys. Rep.* **4**, 345 (1986).
- [59] J. López-Lemus and J. Alejandro, *Molec. Phys.* **100**, 2983 (2002).
- [60] A. Ismail, M. Tsige, P. Veld, and et al., *Molec. Phys.* **105**, 3155 (2007).
- [61] M. Tuckerman, B. Berne, and G. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97**, 1990 (1992).
- [62] J. I. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit, *Nature* **365**, 330 (1993).
- [63] M. G. Martin and J. I. Siepmann., *J. Phys. Chem. B* **102**, 2569 (1998).
- [64] N. Shyamal, F. A. Escobedo, and J. J. de pablo, *J. Chem. Phys* **108**, 9905 (1998).
- [65] J. C. Pamies, C. McCabe, P. T. Cummings, and L. F. Vega, *Molecular. Simulation.* **29**, 463 (2003).
- [66] W. Jorgensen, J. Madura, and C. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 813 (1984).

- [67] J. de Pablo, M. Laso, and J. Siepmann, *Molec Phys.* **80**, 50 (1993).
- [68] J. P. Nicolas and B. Smit, *Molec. Phys.* **100**, 2471 (2002).
- [69] B. Chem, J. Siepmann, and J. K. et. al., *J. Chem. Phys.* **116**, 4317 (2002).
- [70] J. Alejandre, G. Chapela, and D. Tildesley, *Molec. Phys.* **85**, 651 (1995).
- [71] J. Klaudia, X. Wu, and R. Pastor, *J. Phys. Chem B* **111**, 51602 (2007).
- [72] S. K. Nath, F. A. Escobedo, and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **108**, 9905 (1998).
- [73] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and D. G. Friend, *Thermophysical properties of fluid systems*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, NIST Standard Reference Database, <http://webbook.nist.gov> (2005).
- [74] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **123**, 134703 (2005).
- [75] E. Spohr, *J. Chem. Phys.* **107**, 6342 (1997).
- [76] P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [77] I.-C. Yeh and M. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **111**, 3155 (1999).
- [78] J. A. J. López-Lemus, G. Chapela, *J. Chem. Phys.* **submitted for publication**, 1744 (2004).
- [79] Y. Shim, J. Duan, M. Y. Choi, and H. Kim, *Journal of Chemical Physics* **119**, 6411 (2003).
- [80] Y. Shim, M. Y. Choi, and H. J. Kim, *Journal of Chemical Physics* **122**, 044510 (2005).
- [81] C. J. Margulis, H. A. Stern, and B. J. Berne, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 12017 (2002).
- [82] T. I. Morrow and E. J. Maginn, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 12807 (2002).
- [83] M. Wagner, O. Stanga, and W. Schrór, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 3943 (2003).
- [84] J. de Andrade, E. S. Boes, and H. Stassen, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 13344 (2002).

- [85] Z. Liu, S. Huang, and W. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 12978 (2004).
- [86] Z. Liu, X. Wu, and W. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 1096 (2006).
- [87] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, and V. Majer, *Green Chemical* **8**, 172 (2006).
- [88] M. G. D. Popolo and G. A. Voth, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1744 (2004).
- [89] P. Ren and J. W. Ponder, *J. of Computational Chem.* **23**, 1497 (2002).
- [90] D. Elking, R. J. Woods, and T. Darden, *Lecture series on Computer and Computational Sciences* **6**, 1 (2006).
- [91] A. K. Soper, *The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 k and at pressures up to 400 mpa*, ISIS, Science and Technology Facilities Council, <http://www.isis.stfc.ac.uk/groups/disordered-materials/database/water-data6260.html> (2000).
- [92] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **101**, 6141 (1994).
- [93] D. E. Smith and L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
- [94] N. Galamba and B. J. C. Cabral, *J. of Chem. phys* **126**, 124502 (2007).
- [95] J. Alejandre and J. P. Hansen, *Physical Rev. E* **76**, 061505 (2007).
- [96] W. Smith, *CCP5 Quarterly* **26**, 43 (1987).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00054

Matricula: 201180091

INTERACCIONES MOLECULARES Y PROPIEDADES INTERFACIALES DE HIDROCARBURO Y AGUA.

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 29 del mes de enero del año 2010 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES
- DRA. ANA LAURA BENAVIDES OBREGON
- DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
- DR. HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA
- DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: FRANCISCO NOE MENDOZA AMBROSIO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



FRANCISCO NOE MENDOZA AMBROSIO
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISION DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES

VOCAL

DRA. ANA LAURA BENAVIDES OBREGON

VOCAL

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL

DR. HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA

SECRETARIO

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA