

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Estudio de Simulación Molecular del Agua

Tesis Presentada al

Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de

Licenciada en Física

por

Andrea Ruiz Millán

asesorada por

Dra.Minerva González Melchor

Puebla, Pue. Noviembre 2015

Estudio de Simulación Molecular del Agua

Tesis

Andrea Ruiz Millán

Dra.Minerva González Melchor



Título: Estudio de Simulación Molecular del Agua

Estudiante: ANDREA RUIZ MILLÁN

COMITÉ

Dra. Alexandra Deriabina Presidente

Dr. Eduardo González Jiménez Secretario

Dr. Fernando Rojas Rodríguez Vocal

Dr. Roberto Ramírez Sánchez Suplente

Dra.Minerva González Melchor Asesora

Dedicatoria

10 mis padres por su apoyo incondicional, a mi hermano Emiliano por inspirarme cada día, a Jordi por mostrarme que todo es posible y a mi gran familia por impregnarme de su alegría.

Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial a la doctora Minerva González Melchor por su apoyo y paciencia a lo largo de este trabajo, así como las valiosas enseñanzas que me ha dejado no solamente para este trabajo, si no para siempre.

A los miembros del jurado, los doctores: Alexandra Deriabina, Eduardo González Jiménez, Fernando Rojas Rodríguez y Roberto Ramírez Sanchéz por sus valiosos comentarios a este proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México por permitir realizar la primera parte de este trabajo.

Al centro de cómputo del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

A mis profesores y colegas de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

A Rosario Eustaquio Armenta por su apoyo en la realización de este trabajo.

A mis amigos que siempre han sido una parte muy importante en mi vida y por su apoyo moral en todo momento.

A la VIEP por el apoyo recibido mediante el proyecto GOMM-EXC15-I.

Índice general

Ag	grade	ecimientos	IX	
Re	Resumen XVII			
In	trodu	ıcción	XIX	
1.	Con	ceptos Generales	1	
	1.1.	Mecánica Estadística	1	
	1.2.	Descripción clásica de un sistema de N-partículas interactuantes	4	
	1.3.	Fuerzas intermoleculares	6	
	1.4.	El agua y sus propiedades	10	
2.	El n	nétodo de Dinámica Molecular (DM)	15	
	2.1.	Objetivo de DM	15	
	2.2.	Elementos de DM	16	
	2.3.	Algoritmo de DM	24	
	2.4.	Etapas de Simulación molecular	25	
3.	3. Campo de fuerzas para agua		27	
	3.1.	Modelo SPC	28	
	3.2.	Modelos TIP n P y TIP4Q	30	
4.	Pro	piedades de interés	35	
	4.1.	Energía interna del sistema	35	

ÍNDICE GENERAL ÍNDICE GENERAL

	4.2.	Funciones de correlación de pares	36	
	4.3.	Constante dieléctrica	39	
	4.4.	Presión	40	
5.	Res	ultados y discusión	41	
	5.1.	Detalles de las simulaciones	41	
	5.2.	Constante dieléctrica	42	
	5.3.	Presión	43	
	5.4.	Funciones de distribución radial	45	
	5.5.	Densidad	47	
Co	onclu	siones	48	
А.	A. Unidades usadas en GROMACS			
в.	B. Momento dipolar de la molécula de agua			
c.	C. Constante dieléctrica			
D.	D. Densidad			

Índice de figuras

1.1.	Ensamble formado de réplicas del sistema a un nivel macroscópico. Cada sistema representa un estado microscópico diferente, compatible con los parámetros macroscópicos $N, V, T.$	2
1.2.	(a) Fuerza nuclear fuerte, mantiene los protones y neutrones en el núcleo atómico.La fuerza débil está implícita en la emisión de electrones. (b) Fuerzas electrostáticas determinan las fuerza cohesivas que mantienen a los átomos y moléculas unidos en líquidos	
	o gases [7]	6
1.3.	Representación gráfica de una molécula polar y una molécula no polar $\ . \ . \ . \ .$	7
1.4.	Potencial de Lennard-Jones [9]	9
1.5.	Diagrama de la molécula del agua, con $1.2\mathring{A}$ y $1.4\mathring{A}$ los radios de Van der Waals del hidrógeno y oxígeno respectivamente [13]	11
1.6.	Diagrama de fase del agua	14
2.1.	Condiciones de frontera periódicas en dos dimensiones.Cuando una partícula abandona la caja (celda) central, una partícula imagen la reemplaza.	18
2.2.	Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional.La caja central contiene cinco partículas. La caja que se construye también contiene cinco partículas y un corte en el potencial, representado por el círculo.	19
2.3.	N-partículas interactuantes	20
2.4.	Simetría del algoritmo de Verlet, en un intervalo de tiempo $[t-\delta t,t+\delta t].$	22
2.5.	Algoritmo de <i>leap-frog</i> o salto de rana	23
2.6.	Esquema general del algoritmo de DM	25
3.1.	Modelos de interacción de n-sitios, con H hidrógeno, O oxígeno, y sitios ficticios denotados M y L.	27
3.2.	Geometría de los modelos SPC y SPC/E	29

ÍNDICE DE FIGURAS ÍNDICE DE FIGURAS

3.3.	Geometría de los modelos TIP4P y TIP4P/2005	31
3.4.	Geometría del modelo TIP4Q.	32
4.1.	Partículas cuyos centros caen a una distancia $r + dr$ respecto a una partícula de referencia situada en el origen O	36
4.2.	Comportamiento de la densidad de probabilidad de un sólido cristalino, donde σ es el diámetro de las partículas y $n = 1$. La función de densidad es continua debido a las fluctuaciones que presentan las partículas alrededor de su posición de equilibrio	37
4.3.	Función de correlación a pares que obedece el modelo de potencial de Lennard-Jones en estado líquido	38
5.1.	Resultados de la constante dieléctrica para el modelo TIP4Q [2]. (a) En función del tiempo $[ns]$ a temperaturas de 273 K, 298 K, 400 K, 500 K y 600 K. (b) Constante dieléctrica en función de la temperatura $[K]$: ¹ Resultados calculados por J. Alejandre et al. [2]. ² Resultados obtenidos por nosotros. Los datos experimentales [32] se representan con la línea punteada verde.	43
5.2.	Presión en función de la densidad calculada en el ensamble NVT con T=373 K. ¹ Datos obtenidos por J. Alejandre et al. [2]. ² Resultados calculados en esta tesis. La línea punteada verde representa los datos experimentales [33]	44
5.3.	Funciones de distribución radial calculadas en el ensamble <i>NPT</i> a 298 K y 1 bar. Distancia r en Angstroms. (a) Oxígeno-oxígeno. (b) Oxígeno-hidrógeno. (c) Hidrógeno-hidrógeno. d)Los tres tipos.	45
5.4.	Funciones de distribución radial del oxígeno-oxígeno calculadas en el ensamble NPT a 1 bar, para el modelo TIP4Q. a) Comportamiento de $g_{OO}(r)$ a distintas temperaturas. b) ² Comparación de la función de distribución radial a 298 K, para el modelo TIP4Q con la ¹ obtenida en la ref. [2] y los datos experimentales	46
5.5.	Funciones de distribución radial del oxígeno-oxígeno calculadas en el ensamble NVT , para el modelo TIP4Q a ditistintas temperaturas [K] y densidades $[g/cm^3]$	47
5.6.	Densidad en función de la temperatura a 1 bar. Los datos experimentales se tomaron de ref.[34] (línea continua verde). ¹ La línea roja muestra las densidades calculadas por J. Alejandre et. al [2]. ² Los resultados calculados en esta tesis se presentan con la línea azul.	48
C.1.	Constante dieléctrica en ensamble NPT	56
D.1.	Densidad en función de la temperatura, variando los parámetros de acoplamiento del barostato de Berendsen para la temperatura de 150 K	58

Índice de Tablas

1.1.	Fuerzas intermoleculares y dependencia del potencial de interacción respecto a la distancia entre átomos, moléculas y átomos-moléculas	8
1.2.	Propiedades del agua	12
3.1.	Simulaciones de lo modelos SPC y SPC/E (con corrección de polarización) para agua	30
3.2.	Parámetros de los modelos para agua: SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP4Q.	33
3.3.	Parámetros de Lennard Jones.	33
5.1.	Constante dieléctrica y presión para el modelo TIP4Q a diferentes temperaturas y densidades calculadas a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistencia líquido-vapor	44
A.1.	Unidades básicas de GROMACS. Los números en paréntesis dan el valor de incertidumbre	51
A.2.	Unidades derivadas.	51
A.3.	Constantes físicas.	52
B.1.	Momentos dipolares μ de los modelos SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP4Q.	53
D.1.	Valores de la densidad a 150 K con distintos parámetros de a coplamiento: $\tau_T \ y \ \tau_P$	57

Resumen

Debido que el agua es una sustancia fundamental para la subsistencia, en la literatura se han propuesto varios modelos para describir sus propiedades en términos de las interacciones entre sus moléculas constituyentes. Esta tesis tiene como objetivo fundamental el cálculo de propiedades de agua en fase líquida usando métodos de simulación molecular. Realizamos dinámica molecular del modelo TIP4Q a diferentes condiciones de densidad, temperatura y presión para calcular la constante dieléctrica, la densidad en fase líquida, las funciones de distribución radial y la presión. La tesis se conforma de cinco capítulos, los primeros cuatro contienen la descripción del agua desde un punto de vista mecánico-estadístico, una descripción del método de dinámica molecular, algunos campos de fuerza para agua y las propiedades de una breve discusión. La conclusión general es que el modelo TIP4Q es capaz de reproducir las propiedades de agua en fase líquida y puede ser usado en el estudio de sistemas más complejos, donde las propiedades de agua líquida son fundamentales.

Introducción

La curiosidad humana ha impulsado el estudio de fenómenos físicos, químicos, etc., que acontecen en escalas de longitud y tiempo muy variadas, desde lo microscópico hasta lo macroscópico. En particular los científicos se han interesado por el comportamiento del agua en diferentes épocas. Así, en 1781 Cavendish y Lavoisier establecieron que el agua es una molécula compuesta de hidrógeno y oxígeno. En 1804, Gay-Lussac y von Humboldt demostraron que el agua consistía de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno, tal como se expresa en la formula actual H_2O [1]. El agua es sumamente importante debido a que es una sustancia esencial para la subsistencia de los organismos vivos, incluyendo nuestra especie. Se puede encontrar de forma natural en fase líquida, fases sólidas, que comunmente denominamos hielo, o en fase gaseosa. La molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno ligados covalentemente a un átomo de oxígeno, los cuales poseen cargas eléctricas parciales y por lo tanto se puede asociar un momento dipolar eléctrico a cada molécula.

En muchos casos los fenómenos que ocurren en la naturaleza se pueden expresar a través de ecuaciones diferenciales, cuya solución permite conocer el comportamiento de los sistemas físicos bajo estudio. Sin embargo, algunas veces la solución no puede ser obtenida analíticamente, por lo que se emplean métodos numéricos para hacer la descripción del sistema. Este es precisamente el caso de un sistema de N-partículas interactuantes, cuyas ecuaciones de movimiento están acopladas y por lo tanto, una solución analítica es básicamente inalcanzable. En este tipo de problemas matemáticos solubles numéricamente, las computadoras modernas han mostrado ser de gran utilidad debido a su gran velocidad de cálculo y a las capacidades actuales de almacenamiento de datos.

Esta tesis se enmarca dentro del área de la Física Estadística. En la cual se aplicarán los conceptos fundamentales y una descripción microscópica del agua. Usaremos el método de dinámica molecular clásica, clasificado como un método de simulación molecular, el cual consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de un sistema de N-partículas interactuantes. Las ecuaciones de movimiento se complementan con los denominados campos de fuerza y con algoritmos para simular diferentes condiciones de temperatura y presión. Usaremos el campo de fuerzas TIP4Q, que se sabe reproduce la constante dieléctrica experimental a 298 K y la máxima densidad para agua en fase líquida [2].

Capítulo 1

Conceptos Generales

1.1. Mecánica Estadística

La mecánica estadística estudia sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico. Los sistemas macroscópicos están formados aproximadamente de 10^{23} partículas, por ejemplo gases, sólidos y líquidos. Debido a esto si se quisieran resolver las ecuaciones de movimiento se llegaría a un callejón sin salida, pues es prácticamente imposible resolverlas aun con la mejor máquina existente. A esto, la mecánica estádistica propone un enfoque distinto al de la mecánica newtoniana, estudiando el comportamiento colectivo del sistema y no individual de las partículas [3].

La descripción de los sistemas microscópicos está dada en términos de los estados cúanticos φ posibles que son compatibles con las propiedades macroscópicas del sistema. Dado que no es posible precisar en que estado cuántico se encuentra el sistema, se procede a un estudio estadístico haciendo uso de un concepto importante conocido como ensamble. Un ensamble es una representación mental de una colección de sistemas que son réplicas macroscópicas del sistema de interés. Para su estudio estadístico cada uno de ellos se debe encontrar en uno de los estados accesibles que son compatibles con el macroestado [4].

La mecánica estadística se basa en tres postualdos muy importantes:

1. Postulado de igual probabibilidad a priori, el cual dice que cada microestado o estado permitido del sistema compatible con el macroestado tiene la misma probabilidad de ocurrir a priori.

2. Postulado de Gibbs, el cual dice que el promedio de una variable microscópica corresponde a propiedades termodinámicas del sistema. Por ejemplo, la presión y la energía del sistema.

$$P \longleftrightarrow \langle P \rangle_{ensamble}$$
$$E \longleftrightarrow \langle E \rangle_{ensamble}$$

3. Hipótesis ergódica, la cual dice que el promedio de una variable M microscópica es igual al promedio temporal de esa variable M.

$$\langle M \rangle_{ensamble} = \langle M \rangle_{tiempo}$$

Ensamble Canónico

Existen distintos tipos de ensambles, dependiendo de las características del sistema que se deseen estudiar. Para un sistema donde el número de partículas N, el volumen V y la temperatura T, se mantienen constantes el ensamble se denomina ensamble canónico, mostrado esquemáticamente en la figura (1.1), donde cada cuadro es una réplica del sistema a un nivel macroscópico que representa todos los posibles microestados compatibles con los parámetro N, V, T.

N,V,T	N,V,T	N,V,T	N,V,T	N,V,T
$\varphi_1 \rightarrow E_1$	$\varphi_2 \rightarrow E_2$	$\varphi_3 \rightarrow E_3$	$\varphi_4 \rightarrow E_4$	 $\varphi_i \rightarrow E_i$

Figura 1.1: Ensamble formado de réplicas del sistema a un nivel macroscópico. Cada sistema representa un estado microscópico diferente, compatible con los parámetros macroscópicos N, V, T.

La probabilidad P_i de que el sistema se encuentre en un i-ésimo estado y usando el postulado de Gibbs, se pueden conocer las propiedades termodinámicas M, es decir

$$\langle M \rangle_{ensamble} = \sum_{i} M_i P_i$$
 (1.1)

Función de Partición Canónica

La probabilidad de encontrar a un sistema en uno de sus posibles estados permitidos, es decir en algún i-ésimo estado es [5],

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i(N,V)}}{\sum_i e^{-\beta E_i(N,V)}} \tag{1.2}$$

donde E_i es la energía en el i-ésimo estado y $\beta = \frac{1}{k_B T}$, con k_B la constante de Boltzmann. La función de partición canónica está dada por,

$$Q(N,V,\beta) = \sum_{i} e^{-\beta E_i(N,V)}.$$
(1.3)

Las propiedades termodinámicas se pueden obtener de la función de partición canónica Q, esta función conecta ciertos valores de energía que se conocen como eigen-valores de la energía correspondientes a cada j-ésimo estado del sistema, con las propiedades macroscópicas de dicho sistema, tales como la energía y la presión,

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{1.4}$$

$$p = k_B T \left(\frac{\partial lnQ}{\partial V}\right)_{N,T} \quad . \tag{1.5}$$

El potencial termodinámico asociado al ensamble canónico es la energía libre de Helmholtz A, expresado de la siguiente manera,

$$A(N,V,T) = -k_B T ln Q(N,V,T).$$
(1.6)

Un ensamble **isotérmico-isobárico** tiene como variables independientes termodinámicas a N, P y T. Se considera un ensamble inmerso en un baño térmico, cada sistema está separado por paredes diatérmicas y flexibles, es decir permiten el paso de calor y el volumen puede variar. La función de partición es,

$$\Delta(N, P, T) = \sum_{E} \sum_{V} \Omega(N, V, E) e^{-E/k_B T} e^{-PV/k_B T},$$
(1.7)

donde $\Omega(N, V, E)$ es la función de partición microcanónica; el número de partículas, el volumen del sistema y su energía interna se mantienen constantes. Las funciones de partición de otros ensambles pueden ecribirse en términos de la función de partición microcanónica.

El potencial termodinámico asociado a este ensamble es la energía libre de Gibbs G, expresada de la siguiente manera,

$$G(N, P, T) = -k_B T ln \Delta(N, P, T).$$
(1.8)

En este caso las propiedades macroscópicas, volumen y potencial químico se obtienen a través del cambio del logaritmo de la función de partición Δ respecto a la presión y el número de partículas.

$$V = -k_B T \left(\frac{\partial ln\Delta}{\partial P}\right)_{N,T} \tag{1.9}$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial ln\Delta}{\partial N}\right)_{T,P}.$$
(1.10)

1.2. Descripción clásica de un sistema de N-partículas interactuantes

La estadística de Boltzmann estudia sistemas formados de partículas clásicas, es decir que son idénticas y distinguibles, además supone que no existen interacciones entre las partículas. Al suponer un sistema como el gas diluido podemos descomponer el operador Hamiltoniano en Hamiltonianos independientes , es decir la energía total del sistema se puede escribir como la suma de energías de cada partícula [5], el Hamiltoniano total se escribe como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_c + \dots \tag{1.11}$$

donde a, b, c... son las partículas del sistema. La función de partición canónica se puede reescribir de la siguiente manera.

$$Q(N, V, \beta) = \sum_{i} e^{-\beta \varepsilon_{i}^{a}}$$
$$= \sum_{i} e^{-\beta \varepsilon_{i}^{a}} \sum_{j} e^{-\beta \varepsilon_{j}^{b}} \sum_{k} e^{-\beta \varepsilon_{k}^{c} \dots}$$
(1.12)

$$= q_a q_b q_c \cdots \tag{1.13}$$

donde ε_i^a , ε_j^c , ε_k^c ,..., son las energías individuales de las partículas a, b, c, ..., en el estado i-ésimo, j-ésimo, k-ésimo,... respectivamente. Por tanto la función de partición $Q(N, V, \beta)$ de N-partículas se reduce a una función de partición $q(N, V, \beta)$ de una sola partícula, donde

=

$$q(V,\beta) = \sum_{i} e^{-\beta\varepsilon_i}.$$
(1.14)

Como las partículas son idénticas y distinguibles la función de partición del sistema puede escribirse de la siguiente manera,

$$Q(N, V, \beta) = [q(V, \beta)]^{N}.$$
(1.15)

En general las partículas no pueden distinguirse fácilmente. Sin embargo a temperaturas demasiado altas se puede describir la energía del sistema con las leyes de la mecánica clásica. Esto se debe a que el número de estados cuánticos a los que puede acceder una partícula es mucho mayor que el número de partículas que constituyen el sistema, es decir la partícula tiene un rango más grande para escoger algún estado,

$$\Phi(\varepsilon) \gg N \tag{1.16}$$

donde $\Phi(\varepsilon)$ es el número de estados cuánticos que tienen energías $\leq \varepsilon$. En otras palabras para que se pueda aplicar la estadística de Boltzmann se debe cumplir que,

$$\Lambda \ll \rho^{-1/3} \approx d \tag{1.17}$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie, definida como

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2m\pi k_B T}\right)^{1/2} \tag{1.18}$$

 $\rho = N/V$ es la densidad del sistema y d es la separación media entre las N-partículas. En la expresión de la onda de De Broglie se tiene que m es la masa de la partícula y h la constante de Planck[6]. Físicamente esto implica que la longitud de onda térmica de De Broglie debe ser mucho menor en comparación con la separación media entre partículas [5]. Considerando esta aproximación, la función de partición del sistema conformado por partículas idénticas e indistinguibles se expresa como,

$$Q(N,V,\beta) = \frac{q^N}{N!},\tag{1.19}$$

donde el factor $\frac{1}{N!}$ descuenta las permutaciones repetidas.

En el límite clásico, que es cuando a temperaturas muy altas se puede describir la energía del sistema con la mecánica clásica, prácticamente los valores de las energías están muy cerca, es decir el espectro de energías se considera continuo y se puede emplear el Hamiltoniano clásico $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$.

Se debe tomar en cuenta que la función de partición es adimiensional por lo tanto se introduce un factor de correción h^{3N} . Por generalidad es importante estudiar sistemas donde las partículas interactúan unas con otras. En estas condiciones, la función de partición está dada de la siguiente manera,

$$Q_{clas} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H\left(\mathbf{p}^{(N)}, \mathbf{r}^{(N)}\right)} d\mathbf{p}^{(N)} d\mathbf{r}^{(N)}.$$
 (1.20)

Con H es el Hamiltoniano clásico asociado a las N-partículas que depende de los momentos $\mathbf{p}^{(N)}$ y las coordenandas $\mathbf{r}^{(N)}$. Si tratamos por ejemplo con un fluido puro, es decir un fluido monoatómico con N-partículas interactuantes, el Hamiltoniano se expresa de la siguiente forma,

$$H\left(\mathbf{p}^{(N)}, \mathbf{r}^{(N)}\right) = K\left(\mathbf{p}^{(N)}\right) + U\left(\mathbf{r}^{(N)}\right) = \frac{\mathbf{p}^{(N)^2}}{2m} + U\left(\mathbf{r}^{(N)}\right).$$

En coordenadas cartesianas explícitamente se tiene,

$$=\sum_{i=1}^{N} \frac{(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)}{2m} + U(x_1, y_1, z_1, ..., x_N, y_N, z_N)$$
(1.21)

Sustituyendo la ecuación (1.21) en (1.20)

$$Q_{clas} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^{(N)^2}}{2m} + U(\mathbf{r}^{(N)})\right)} d\mathbf{p}^{(N)} d\mathbf{r}^{(N)}$$
$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} Z_N$$
(1.22)

donde Z_N se conoce como la integral de configuración clásica,

$$Z_N = \int_V e^{-U(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)\beta} dx_1 \dots dz_N$$
(1.23)

Esta integral se vuelve extremadamente complicada de resolver analíticamente dado que la energía potencial total de las N-partículas en el sistema depende de la posición de las partículas.

1.3. Fuerzas intermoleculares

Hasta ahora se conocen cuatro fuerzas fundamentales que rigen las interraciones existentes en la naturaleza las cuales son: la interacción nuclear fuerte, la interacción nuclear débil, la fuerza electromagnética y la fuerza gravitacional. Las primeras dos fuerzas como su nombre lo indica son a un nivel de partículas elementales como protones, neutrones, electrones entre otras y son de corto alcance, entretanto las fuerzas electromagnética y gravitacional actúan entre los átomos y moléculas (también entre partículas elementales), éstas abarcan un intervalo de distancia mucho mayor, desde un nivel subatómico hasta prácticamente distancias infinitas [7].



Figura 1.2: (a) Fuerza nuclear fuerte, mantiene los protones y neutrones en el núcleo atómico. La fuerza débil está implícita en la emisión de electrones. (b) Fuerzas electrostáticas determinan las fuerza cohesivas que mantienen a los átomos y moléculas unidos en líquidos o gases [7].

Las fuerzas intramoleculares son las responsables de mantener unidos a los átomos que forman una molécula, por ejemplo los enlaces entre iones (partículas cargadas

CAPÍTULO 1 CONCEPTOS GENERALES 1.3. FUERZAS INTERMOLECULARES

eléctricamente) y los enlaces covalentes: los primeros ocurren cuando un átomo cede o recibe electrones de otro átomo, los segundos ocurren cuando dos o más átomos comparten electrones de la última capa electrónica, formando una orbital molecular. Las *fuerzas intermoleculares*, que surgen de fuerzas electromagnéticas, es decir interacciones atractivas y repulsivas; se encargan de definir las propiedades macroscópicas de la materia. Estas fuerzas se pueden clasificar en dos categorias: fuerzas puramente electrostáticas que se derivan de la fuerza de Coulomb y fuerzas de polarización que surgen de momentos dipolares inducidos.

Antes de mencionar las distintas fuerzas intermoleculares, es importante saber que existen moléculas no polares y polares. Las moléculas están formadas por átomos que tienen cierta electronegatividad, por lo tanto la distribución de la densidad electrónica en ellas puede estar o no distribuida uniformemente. Entonces para una molécula no polar esta distribución es uniforme, es decir los centros de las cargas positivas y de la cargas negativas coinciden con el núcleo de cada átomo. En una molécula polar no hay tal simetría esto implica que surgan cargas parciales, δ^+ y δ^- , en la molécula debido a las diferencias en la electronegatividad de cada átomo [8], como se muestra en la figura (1.3).



Figura 1.3: Representación gráfica de una molécula polar y una molécula no polar

En la tabla (1.1) se muestran las fuerzas intermoleculares conocidas, así como las respectivas dependencias del potencial de interacción con respecto a la distancia de separación entre un par de partículas.

Las últimas tres fuerzas que se encuentran en la tabla se les conoce como fuerzas de Van der Waals, son de corto o largo alcance dependiendo el tipo de sistema que se esté estudiando, estas describen las interacciones atractivas entre moléculas o átomos que varían respecto a la distancia como $1/r^6$ [9, 7]. La importancia de estas fuerzas es enorme debido a que están presentes en cualquier tipo de sistema. Un caso particular de estas fuerzas son los **enlaces de hidrógeno** que se describirán en la sección 1.4.

Tabla 1.1: Fuerzas intermoleculares y dependencia del potencial de interacción respecto a la distancia entre átomos, moléculas y átomos-moléculas.

Fuerza Intermolecular	Dependencia de la
	interacción potencial respecto
	a la distancia
Ión-ión	1/r
Ión- dipolo	$1/r^3$ dipolo fijo
	$1/r^4$ dipolo en rotación
Ión- dipolo inducido	$1/r^4$
Dipolo- dipolo	$1/r^3$ dipolos fijos
	$1/r^6$ dipolos en rotación
Dipolo- dipolo inducido	$1/r^{6}$
Dipolo instantáneo- dipolo	$1/r^{6}$
inducido	

Modelos de interacción

Un modelo de interacción consiste en proponer una función matemática que describa las interacciones que ocurren en un sistema de N-partículas interactuantes a través de fuerzas intramoleculares e intermoleculares y los parámetros asociados a esta.

$$U(\mathbf{r}^{(N)}) = U_{inter} + U_{intra} \tag{1.24}$$

Potenciales intermoleculares

Si consideramos un sistema de N-partículas que no están enlazadas, es decir interacciones de tipo intermolecular, la energía potencial $U_{inter}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, ..., \mathbf{r}_N)$ que está en función de sus posiciones $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ puede separarse en interacciones individuales, a pares, tripletes, etc.:

$$U_{inter}(\mathbf{r}^{(N)}) = \sum_{i} v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i} \sum_{j>i} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i} \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$
(1.25)

El término $v(\mathbf{r_i})$ representa una fuerza externa aplicada al sistema por ejemplo, los efectos de superficie. Los términos consecutivos en la ecuación (1.25) representan interacciones entre las partículas. Puede resultar extremadamente complicado calcular los potenciales de interacción de tres o más cuerpos por lo que se puede hacer una aproximación a pares definiendo un potencial efectivo a pares que incluya, en el caso de los líquidos, interacciones hasta de tres cuerpos despreciando los demás [10].

$$U_{inter}(\mathbf{r}^{(N)}) = \sum_{i} v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i} \sum_{j>i} v^{ef}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$
(1.26)

Un potencial efectivo comúnmente utilizado en la simulación de líquidos es el potencial de Lennard-Jones 12-6 que representa la interacción entre dos partículas, expresado de la siguiente forma,

$$v^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \qquad (1.27)$$

esta relación depende de dos parámetros: σ es la distancia de separación en la cual $v(r = \sigma) = 0$, y ϵ el parámetro de energía (profundidad del pozo). El primer término $1/r^{12}$ representa repulsión y el segundo $-1/r^6$ atraccación de Van Der Waals. La figura (1.4) muestra el potencial Lennard-Jones entre un par de átomos en función de su distancia de separación.

Alternativamente el potencial de Lennard-Jones se puede escribir como,

$$v^{LJ}(r) = -\left(\frac{A}{r}\right)^6 + \left(\frac{B}{r}\right)^{12} \tag{1.28}$$

donde $A^6 = 4\epsilon\sigma^6$ y $B^{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$.



Figura 1.4: Potencial de Lennard-Jones [9].

Cuando $r \to \infty$ el potencial es atractivo y decae en r^{-6} que corresponde a la dispersión de London. El potencial alcanza su mínimo en $r_{min} = 2^{1/6} \sigma$ y $v_{min} = -\varepsilon$, cuando $r > r_{min}$ las atracciones repsulvias se vuelven atractivas. Conforme $r \to 0$, el potencial se vuelve repulsivo en r^{-12} , esto corresponde al principio de exclusión de Pauli, se escoge el exponente 12 por conveniencia matemática [7].

Las componentes de atracción y repulsión del potencial L-J son:

$$v^{RLJ}(r) = \begin{cases} v^{LJ}(r) + \varepsilon, & r < r_{min} \\ 0, & r_{min} \le r \end{cases}$$
(1.29)

$$v^{ALJ}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_{min} \\ v^{LJ}(r), & r_{min} \le r. \end{cases}$$
(1.30)

Si se considera la presencia de cargas electrostáticas en las partículas, debemos tomar en cuenta esta contribución en el potencial total de interacción. La energía potencial intermolecular queda de la forma,

$$U_{inter}(\mathbf{r}^{(N)}) = \sum_{\substack{\text{pares} \\ \text{de átomos}}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\substack{\text{pares} \\ \text{de átomos}}} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}.$$
 (1.31)

Potenciales intramoleculares

Para un sistema molecular se toma en cuenta la estructura covalente del sistema con los enlaces, ángulos de enlace y ángulos de torsión que se forman entre los átomos de cada molécula.

$$U_{intra}(\mathbf{r}^{(N)}) = \frac{1}{2} \sum_{enlaces} k_{ij}^r (r_{ij} - r_0)^2$$
(1.32)

$$+\frac{1}{2}\sum_{\substack{\text{ángulos}\\\text{de enlace}}} k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \tag{1.33}$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\substack{\text{ángulos}\\\text{de torsión}}}\sum_{m}k_{ijkl}^{\phi,m}\left[1+\cos(m\phi_{ijkl}-\gamma_m)\right]$$
(1.34)

1.4. El agua y sus propiedades

El agua es una sustancia única y además ubicua, puesto que es el principal componente de todos los organismos vivos; algunas de sus propiedades son esenciales para la vida, mientras que otras tienen profundos efectos en el tamaño y forma de los organismos vivos y en su funcionamiento. También es de gran importancia en nuestra vida diaria puesto que se utiliza en cualquier aspecto de nuestras actividades, desde beber, cultivar alimentos, cocinar, bañarnos, producir bienes, generar energía eléctrica y transportarnos, es por ello que continúa siendo un tema fundamental. La simulación computacional juega un papel importante en el estudio del agua, interptetando experimentos y simulando propiedades que no pueden ser medidas directamente [11, 12].

Estructura molecular del agua

La estructura tetraédrica de la molécula de agua se debe a la hibridación sp3 que presenta el átomo de oxígeno para formar enlaces covalentes con los dos átomos de hidrógeno. El ángulo formado entre los dos átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno, H - O - H, es de 104.52°, la distancia media entre los átomos de hidrógeno y oxígeno es de 0.957Å; estas cantidades se obtuvieron utilizando distintos métodos experimentales. Dado que los núcleos de cada átomo están rodeados por nubes de electrones que están en constante movimiento, la molécula de agua no tiene un volumen definido, pero se le asigna un radio efectivo de 1.41Å considerando que los radios de Van der Waals del oxígeno y el hidrógeno son 1.4Å y 1.2Å respectivamente [13], la figura (1.5) muestra la estructura de la molécula de agua junto con los radios de Van der Waals de cada átomo.



Figura 1.5: Diagrama de la molécula del agua, con 1.2Å y 1.4Å los radios de Van der Waals del hidrógeno y oxígeno respectivamente [13].

Debido a que el átomo de oxígeno es mucho más electronegativo que el átomo de hidrógeno, se produce una distribución asimétrica de los electrones compartidos. El núcleo del O ejerce una atracción mayor sobre los electrones compartidos que los núcleos de H, dejando a éstos con una pequeña carga neta positiva y consecuentemente al O con una carga débilmente negativa, es decir la molécula de agua es un dipolo eléctrico, donde el oxígeno tiene una densidad de carga negativa δ^- , y los hidrógenos una densidad de carga positiva δ^+ , aunque en su totalidad es eléctricamente neutra. El momento dipolar calculado para una molécula de agua en estado líquido oscila entre 2.4D a 3.0D [14].

Una característica muy peculiar del agua es la formación de enlaces de hidrógeno (puentes de hidrógeno). Estos enlaces se forman entre átomos electronegativos (e.g. O, N, F y Cl) y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a un átomo con electronegatividad similar. La energía de interacción de un enlace de hidrógeno se encuentra entre las interacciones de van der Waals (~ 1 $kJmol^{-1}$) y los enlaces covalentes o iónicos (~ 500 $kJmol^{-1}$) con un rango de 10 a 40 $kJmol^{-1}$. Los enlaces de hidrógeno juegan un papel importante en el agua ya que cada molécula de agua, al estar polarizada, tiene la posibilidad de formar cuatro enlaces de hidrógeno. El mayor número de enlaces se establece cuando el agua se encuentra en estado sólido, en forma de hielo, dando lugar a una estructura regular

cristalina basada en la disposición tetraédrica que adoptan las moléculas de agua unidas entre sí por puentes de hidrógeno [7].

Propiedades físicoquímicas del agua

El agua tiene propiedades físicas y químicas que son anómalas con respecto a otros compuestos, y la hacen un compuesto muy especial que presenta tres fases diferentes: líquido, sólido y gas. Es un líquido inodoro, incoloro e insípido. A una presión atmosférica de 1 bar ($\approx 1atm$), el punto de congelación del agua es de 273 K (0°*C*) y su punto de ebullición es 373 K (100°*C*) [12]. En la tabla (1.2) se presentan las propiedades físicas y más adelante se presenta una breve explicación de cada una de ellas, considerando su estructura dipolar y la formación de enlaces de hidrógeno.

Tabla 1.2: Propiedades del agua				
Propiedad	Agua			
Fórmula	H_2O			
Peso molecular $[gmol^{-1}]$	18			
Densidad $[kgL^{-1}]$ o $[gcm^{-3}]$	0.998			
Punto de ebullición (K)	373			
Volumen molecular $[nm^3]$	0.0299			
Volumen de fusión $[nm^3]$	0.0027			
Densidad máxima líquida [K]	277			
Calor específico $[JK^{-1}g^{-1}]$	4.18			
$[JK^{-1}mol^{-1}]$	75.2			
Vaporización de calor $[kJg^{-1}]$	2.3			
$[kJmol^{-1}]$	41.1			
Tensión Superficial $[mNm^{-1}]$	72.8			
Viscosidad [Pas]	1002			
Constante dieléctrica	78.6			
Momento dipolar $[Cm \times 10^{30}]^a$	6.01			

Valores a 293 K. ^a En fase gas [11].

• Es altamente cohesiva debido a las fuertes interacciones intermoleculares que ocurren (enlaces de hidrógeno), estas interacciones dan lugar a:

1) Una viscosidad alta, la cual determina qué tan rápido las moléculas y iones se pueden difundir en un disolvente. Esta propiedad es la responsable de dos funciones importantes para los seres vivos: es el medio en que transcurren la mayoría de las reacciones del metabolismo, el aporte de nutrientes y la eliminación de desechos se realizan a través de sistemas de transporte acuosos. 2) Un calor específico grande, 4.18J/grK, esta propiedad le permite absorber calor sin cambiar mucho su temperatura, por ejemplo así se mantiene la temperatura corporal.

- Tiene capacidad de disociación en moléculas cuyos átomos están débilmente unidos por enlaces iónicos, la interferencia de los enlaces de hidrógeno es suficiente para debilitar sus fuerzas de atracción y separar o disociar sus átomos.
- Es un electrolito débil, se disocia en una proporción muy baja, dando un ión hidrógeno (o protón o ión hidronio) H^+ y un ión hidroxilo OH^- .
- Alcanza su densidad máxima de $0.999gr/cm^3$ a una temperatura de 273 K (4° C), lo que significa que se encuentra en su fase líquida.
- Su calor de vaporización o calor latente es de 41.1 $kJmol^{-1}$ a 295 K, lo cual explica la eliminación de grandes cantidades de energía térmica a través de la vaporización de pequeñas cantidades de agua, logrando incluso que la temperatura corporal sea inferior a la temperatura ambiente.
- Posee un alto valor de tensión superficial de 72.8 m Nm^{-1} a 293 K, debido a las interacciones fuertes entre sus moléculas.
- Tiene una elevada constante dieléctrica de 78.6 a 293 K y aproximadamente 78.4 a 298 K.

Diagrama de fase del agua

Un diagrama de fase es una representación que muestra los cambios de estado que presenta una sustancia a ciertas temperaturas y presiones. Las regiones donde ocurren transiciones de fase se conocen como curvas de coexistencia. La figura (1.6) muestra el diagrama de fase del agua donde se encuentran las regiones de la fase líquida, sólida y gas, las curvas donde coexisten dos fases y el punto triple del agua.

En el caso del agua, a condiciones normales (P = 1 bar, T = 298 K) se encuentra en su fase líquida. Si se mantiene la presión constante y se varía la temperatura ocurren transiciones de fase, por debajo de 273 K el agua se encuentra en su fase sólida (hielo), mientras que por arriba de 373 K está en fase gas. El punto en donde convergen las tres curvas de coexistencia se conoce como *punto triple del agua*, ahí coexisten las tres fases. Los puntos críticos son regiones en donde termina la coexistencia de dos fases, es decir, no se puede distinguir una fase de la otra [9]. Se puede observar que para el agua, si se aumenta la presión y la temperatura hasta alrededor de 221 bars y 647 K surge un punto crítico. Justamente en esta región, el agua tiene propiedades líquidas y de gas (Ver figura 1.6) [13].



Figura 1.6: Diagrama de fase del agua.

Capítulo 2

El método de Dinámica Molecular (DM)

2.1. Objetivo de DM

La Dinámica Molecular clásica es un método de simulación computacional que tiene por objetivo resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton de un sistema con N-partículas interactuantes y así derivar propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas del sistema [10].

No todas las propiedades que se pueden calcular directamente mediante DM, se pueden medir en un experimento real. Un ejemplo de ello es en la simulación de dinámica molecular del agua; se pueden calcular instantáneamente las posiciones y velocidades de cada molécula, sin embargo esta información no puede ser comparada con los datos experimentales porque nigún experimento real puede dar una información tan detallada. Es decir, en un experimento lo que se está midiendo es el promedio de propiedades sobre las N-partículas interactuantes y también sobre un cierto intervalo de tiempo [15].

Como se mencionó anteriormente, este método está basado en la descripción clásica del movimiento de las partículas del sistema. Para tratar a estas partículas (átomos o moléculas) clásicamente es necesario considerar ciertas aproximaciones. La aproximación de Born-Oppenheimer establece que las velocidades de los electrones de un átomo son mucho mayores respecto al núcleo debido a la gran diferencia de masa entre el núcleo (más masivo) y los electrones, lo cual permite separar la parte nuclear de la parte electrónica. El núcleo se mueve en el campo fijo generado por el promedio de densidades eléctronicas que cambian rápidamente respecto al movimiento del núcleo. Así, la dinámica clásica del núcleo queda determinada en términos de una superficie de energía potencial. Los efectos electrónicos en el núcleo se expresan mediante un potencial que podemos interpretar como efectivo.

2.2. Elementos de DM

Una simulación típica de dinámica molecular se conforma de cinco partes importantes que son: las condiciones iniciales, las condiciones de frontera, el cálculo de las fuerzas sobre las partículas, la solución numérica de las ecuaciones de movimiento a través de métodos de diferencias finitas para la generación de configuraciones y el cálculo de propiedades [16]. Estas etapas se describen a continuación.

Condiciones iniciales

Antes de comenzar una simulación es importante establecer qué propiedades se desean estudiar para elegir adecuadamente el número de partículas que estarán en la simulación, el ensamble en donde se realizará, los parámetros a usar, el potencial de interacción, etc.

Primero se deben asignar posiciones y velocidades inciales a las N-partículas del sistema. Si se desea simular un líquido, una estrategia común para escoger las posiciones es considerar un arreglo cristalino. Subsecuentemente a una temperatura y densidad típica de la fase líquida el arreglo se desordenará. Las velocidades asignadas a cada partícula se seleccionan al azar de una distribución de Maxwell-Boltzmann a la temperatura deseada [15, 17],

$$p(v_j) = \sqrt{\frac{m_j}{2\pi k_B T}} exp\left(-\frac{m_j v_j^2}{2k_B T}\right).$$
(2.1)

Esta ecuación es la probabilidad de que una partícula j con masa m_j tenga una velocidad v_j en dirección (x, y, z) a una temperatura T. La velocidad del centro de masa del sistema se iguala a cero en cada paso, dado que no hay una fuerza externa sobre el sistema; es decir, la velocidad del centro de masa debe permanecer constante.

En una simulación de dinámica molecular la descripción del sistema ocurre naturalmente en el ensamble microcanónico (N, V, E). Sin embargo si se desea realizar la simulación en otros ensambles se puede conseguir introduciendo restricciones al sistema. Los termostatos y barostatos permiten mantener la temperatura y presión constantes respectivamente mediante distintos métodos. Por ejemplo el método de Berendsen, Nosé- Hoover entre otros. Nos limitaremos a explicar solamente el método de Berendsen para ambas propiedades termodinámicas [17].

Termostato de Berendsen

La temperatura de un sistema está relacionada con la energía cinética promedio. Para un sistema sin restricciones está dada por,

$$\langle K \rangle = 3/2Nk_BT \tag{2.2}$$
de donde

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2}.$$
 (2.3)

Entonces, para modificar la temperatura del sistema lo que se hace es multiplicar las velocidades por un factor λ , por lo que el cambio de temperatura resulta ser,

$$\Delta T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i (\lambda \mathbf{v}_i)^2}{2} - \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} = (\lambda^2 - 1)T(t), \quad (2.4)$$

por tanto el factor de escalamiento de velocidades al cuadrado es,

$$\lambda^2 = 1 + \Delta T/T. \tag{2.5}$$

En el termostato de **Berendsen**, la forma de mantener la temperatura del sistema es acoplarlo a un baño térmico externo que esté a la temperatura deseada, dicho baño aplica o remueve calor (energía) del sistema cuando sea necesario.

Las velocidades se escalan a cada paso, de forma que el cambio de temperatura en el tiempo es proporcional a la diferencia de la temperatura del baño T_{bath} y la temperatura del sistema T

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_{bath} - T(t)}{\tau_T}$$
(2.6)

donde τ_T es un parámetro que indica que tanto están acoplados el baño y el sistema.

De la ecuación (2.6) se tiene que

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau_T} (T_{bath} - T(t)) \tag{2.7}$$

por lo que el factor de escalamiento de velocidades resulta ser, usando la ecuación (2.5)

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{bath}}{T(t)} - 1 \right). \tag{2.8}$$

Barostato de Berendsen

Análogamente al caso del termostato de Berendsen, la presión puede mantenerse a un valor constante deseado, escalando el volumen con un factor λ . El cambio de presión es

$$\Delta P = \frac{\delta t}{\tau_P} (P_{bath} - P(t)) \tag{2.9}$$

donde P_{bath} es la presión del "baño" de presión (presión externa), τ_P es el factor de acoplamiento y P(t) la presión del sistema.

Por lo tanto el factor de escalamiento de volumen es,

$$\lambda = 1 + \kappa \Delta P = 1 - \kappa \frac{\delta t}{\tau_P} (P - P_{bath})$$
(2.10)

donde κ es la comprensibilidad isotérmica.

Condiciones de Frontera Periódicas

En la simulación computacional se trabaja usualmente con un número pequeño de partículas debido al tiempo que tarda en ejecutarse el programa. Consideremos un arreglo de 1000 partículas que se encuentran en un cubo de $10 \times 10 \times 10$. Las partículas que están cerca de las superficies de las caras del cubo experimentan fuerzas distintas a las partículas del bulto. Para evitar estos efectos de supeficie, se implementan condiciones de frontera periódicas, que consisten en replicar infinitas veces el arreglo original. En el transcurso de la simulación mientras una partícula de la caja (celda) original se mueve, las partículas imagen se mueven de la misma forma. Entonces, si una partícula sale de la caja central su partícula imagen entrará por el lado opuesto, por lo que la densidad de partículas, es decir el número total de ellas que se encuentran en la caja original se conservarán durante toda la simulación [18].La figura (2.1) ilustra las condiciones de frontera en un plano. La caja central corresponde a la celda de simulación que contiene cinco partículas.



Figura 2.1: Condiciones de frontera periódicas en dos dimensiones.Cuando una partícula abandona la caja (celda) central, una partícula imagen la reemplaza.

La convención de mínima imagen

En DM se requiere la fuerza que actúa sobre cada partícula en el sistema. Para esto se consideran las interacciones entre una i-ésima partícula y las N-1 restantes, sin embargo no debemos olvidar que una vez incluidas las condiciones de frontera periódicas, existen interacciones con las partículas imagen. Si consideramos este hecho, obtendríamos un número infinito de términos, por lo que se realiza una aproximación llamada *convención de mínima imagen*. Tomemos una partícula que se encuentra en la caja central, por ejemplo la 1, ahora se construye alrededor de ella una caja con las mismas dimensiones que la caja central. La *convención de mínima imagen* considera solamente las interacciones de cada partícula con los átomos o N-1 imágenes más cercanas a ellas, es decir si nos fijamos nuevamente en la partícula 1, todas las partículas que interaccionan con ella son aquellas cuyos centros caen en la caja que se ha construido. Si además incluimos un corte en la interacción, el número de interacciones a calcular se reduce aún más. La figura (2.2) muestra la *convención de mínima imagen*.



Figura 2.2: Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional.La caja central contiene cinco partículas. La caja que se construye también contiene cinco partículas y un corte en el potencial, representado por el círculo.

Solución de las ecuaciones de movimiento

Consideremos un sistema de N-partículas interactuando en un volumen V (ver figura 2.3). La energía interna del sistema queda expresada como,

$$E \equiv K + U \tag{2.11}$$

donde K es la energía cinética.

$$K \equiv \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i | \dot{\mathbf{r}}_i(t) |^2, \qquad (2.12)$$

y $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la energía potencial total de interacción que se propone (ver sección 1.3), $\mathbf{r}_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t))$ es el vector de posición de la i-ésima partícula. La energía total interna del sistema debe conservarse, si este está aislado.



Figura 2.3: N-partículas interactuantes

Para un sistema conservativo la solución de las ecuaciones de movimiento de Newton que nos propocionan la evolución temporal del sistema están dadas por la ecuación,

$$\mathbf{F}_{i} = m_{i} \frac{d^{2} \mathbf{r}_{i}(t)}{dt^{2}} \quad donde \qquad \mathbf{F}_{i} = -\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}_{i}} U \tag{2.13}$$

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} \tag{2.14}$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza neta que ejercen las demás partículas sobre la i-ésima, esta usualmente se deriva de la energía potencial de interacción, U, propuesta [10].

Truncamiento del potencial de interacción

En la convención de mínima imagen se tienen que calcular $\frac{1}{2}N(N-1)$ términos, que son todas las interacciones a pares que ocurren dentro de esa región. Esta aproximación sigue siendo un número grande de cálculos por hacer; con una nueva aproximación para potenciales de corto alcance, se puede reducir la cantidad de términos a calcular aplicando una radio de corte r_c al potencial, en inglés cutoff potential,

$$v(r_{ij}) = 0 \quad si \quad r_{ij} > r_c \tag{2.15}$$

donde r_c es el radio de corte, en la figura (2.2) se ve que esta distancia no puede ser mayor a $\frac{1}{2}L$ que es consistente con la convención de mínima imagen. El número de términos a calcular (las interacciones a pares) se reduce a $4\pi r_c^3/3L^3$. En una simulación de Lennard-Jones el radio de corte que usualmente se utiliza es $r_c \approx 2.5\sigma$, donde σ está asociado al tamaño de una partícula de Lennard-Jones [10].

Corecciones de largo alcance

Dado que a distancias $r_{ij} > r_c$ el potencial de interacción se desprecia, se debe hacer una corrección al potencial total para tomar en cuenta las interacciones de largo alcance, de tal manera que

$$U_{total}(\mathbf{r}^{(N)}) \approx U(\mathbf{r}^{(N)}) + U(\mathbf{r}^{(N)}_{correc})$$
(2.16)

Al considerar las interacciones electrostáticas de Coulomb que son de largo alcance, se deben tomar en cuenta todas las interacciones entre partículas de la caja central y todas sus imágenes periódicas. Una forma de calcular estas interacciones es mediante el método de las sumas de Ewald, convirtiendo la energía potencial electrostática total que es una suma que converge muy lento, a sumas que converjan rápidamente [19].

Métodos de diferencias finitas

La ecuación (2.13) es un conjunto de 3N ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden que pueden extenderse a un formalismo Hamiltoniano para conseguir 6N ecuaciones diferenciales de primer orden [20].

Debido a que es un problema de muchas partículas, las ecuaciones de movimiento deben resolverse de manera numérica. Las soluciones a estas ecuaciones dan como resultado trayectorias generadas por las posiciones y velocidades que describen la evolución temporal del sistema en el espacio fase [21].

Una técnica para resolver ecuaciones diferenciales como la ecuación de movimiento (2.13), es el método de diferencias finitas. Dadas las posiciones, velocidades y aceleraciones de las partículas en un instante de tiempo t, la idea general es discretizar el tiempo en pequeños intervalos δt , para conocer la configuración del sistema en un tiempo posterior $t + \delta t$ [10].

Existen distintos algoritmos para resolver la ecuación de movimiento con el método de diferencias finitas, todos ellos asumen que la trayetoria de las partículas son continuas por lo que las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc., pueden ser aproximadas por una expansión de Taylor en un tiempo $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{b}(t) + \frac{1}{24} \delta t^4 \mathbf{c}(t) + \dots$$
(2.17)

$$\mathbf{v}(t+\delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{c}(t) + \dots$$
(2.18)

$$\mathbf{a}(t+\delta t) = \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{c}(t) + \dots$$
(2.19)

$$\mathbf{b}(t+\delta t) = \mathbf{b}(t) + \delta t \mathbf{c}(t) + \dots$$
(2.20)

donde \mathbf{v} es la velocidad (la primera derivada de la posición respecto al tiempo), \mathbf{a} es la aceleración (la segunda derivada) y \mathbf{b} es la tercera derivada.

Algoritmo de Verlet

El algortimo de Verlet [Verlet1967] es uno de los algoritmos más utilizados para resolver las ecuaciones de movimiento en dinámica molecular. Este algoritmo usa la posición $\mathbf{r}(t)$, la aceleración $\mathbf{a}(t)$ en el tiempo t, y la posición $\mathbf{r}(t - \delta t)$ para calcular las nuevas posiciones $\mathbf{r}(t+\delta t)$ en un tiempo $(t+\delta t)$. Se obtienen las siguientes relaciones haciendo una expansión de Taylor alrededor del tiempo t:

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$
(2.21)

$$\mathbf{r}(t-\delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots$$
(2.22)

Sumando estas dos ecuaciones se tiene,

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + O(\delta t^4) \qquad \text{con un error local del orden de } \delta t^4. \tag{2.23}$$

Las velocidades no aparecen explícitamente en el algoritmo de Verlet, es decir no son necesarias para calcular las trayectorias, pero sí son útiles para estimar la energía cinética. Se pueden obtener restando la ecuación (2.21) de la ecuación (2.22),

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+\delta t) - \mathbf{r}(t-\delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^3) \qquad \text{con un error local del orden de } \delta t^3.$$
(2.24)

El algoritmo de Verlet es un algoritmo centrado debido a su simetría, esto hace posible que sea reversible en el tiempo. Almacena 9N variables y debido a que las fuerzas son conservativas, el momento lineal también se conserva, (ver figura 2.4).



Figura 2.4: Simetría del algoritmo de Verlet, en un intervalo de tiempo $[t - \delta t, t + \delta t]$.

Algoritmo de "leap-frog"

Existen distintas variantes del algoritmo de Verlet, el que se muestra a continuación se llama algoritmo de *"leap-frog"*, en español salto de rana. Las ecuaciones son

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t+\frac{1}{2}\delta t), \qquad (2.25)$$

$$\mathbf{v}(t+\frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t-\frac{1}{2}\delta t) + \delta t \mathbf{a}(t).$$
(2.26)

Este algoritmo consiste en calcular primero la velocidad en un tiempo $t - \frac{1}{2}\delta t$ y la aceleración en un tiempo t, para así obtener $\mathbf{v}(t+\frac{1}{2}\delta t)$ y posteriormente usar esta velocidad y la posición al tiempo t para finalmente determinar la nueva posición $\mathbf{r}(t+\delta t)$.



Figura 2.5: Algoritmo de leap-frog o salto de rana.

La velocidad en un tiempo t se calcula considerando las siguientes expansiones de Taylor alrededor del tiempo t:

$$\mathbf{r}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{1}{2}\delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{4}\delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$
(2.27)

$$\mathbf{r}(t - \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{1}{2}\delta t\mathbf{v}(t) + \frac{1}{4}\delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots$$
(2.28)

Restando ambas ecuaciones se obtiene,

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} [\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t)].$$
(2.29)

En este algoritmo la velocidad aparece explícitamente. A diferencia del algoritmo de Verlet, en el algoritmo de *leap-frog* no es posible calcular la energía cinética instantánea al mismo tiempo que las posiciones han sido definidas.

Cálculo de propiedades

La simulación de DM permite calcular las propiedades termodinámicas del sistema con gran exactitud, sin embargo los errores provienen de los potenciales de interacción propuestos. Las propiedades que se pueden calcular se clasifican en cuatro categorías [16]:

1. Propiedades estructurales estáticas: función de distribución radial.

2. Ecuaciones de estado: funciones de energía libre, diagrama de fases, etc.

3. Transporte: viscosidad, conductividad térmica, función de correlación temporal, difusión, etc.

4. Respuestas fuera de equilibrio: deformación del plástico, patrones de deformación.

Supongamos que podemos obtener el valor instantáneo de una cierta propiedad B que

depende del espacio fase Γ del sistema (posiciones y velocidades de las partículas del sistema). Como el sistema evoluciona en el tiempo, el espacio fase evoluciona y por lo tanto $B(\Gamma)$ también. Asumimos entonces que la propiedad macroscópica observable B_{obs} es el promedio en el tiempo de $B(\Gamma)$ en un intervalo temporal largo

$$B_{obs} = \langle B(\Gamma) \rangle = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} B(\Gamma(\tau))$$
(2.30)

donde τ_{obs} es el número de pasos temporales de longitud $\delta t = \frac{t_{sim}}{\tau_{obs}}$.

Si cada $B(\tau)$ es independiente estadísticamente de las otras, la varianza de B será simplemente

$$\sigma^2(\langle B \rangle) = \frac{\sigma^2(B)}{\tau_{obs}} \tag{2.31}$$

donde,

$$\sigma^{2}(B) = \langle (B - \langle B \rangle)^{2} \rangle = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} (B(\tau) - \langle B \rangle)^{2}.$$
(2.32)

El error estimado en el promedio esta dado por $\sigma(\langle B \rangle)$.

2.3. Algoritmo de DM

Un programa de dinámica molecular funciona de la siguiente manera:

El programa lee los parámetros ingresados por el usuario tales como temperatura inicial, número de partículas, tamaño del paso de tiempo, tiempo de simulación, densidad, etc. Una vez hecho esto se asignan las posiciones y las velocidades iniciales de las partículas, así como su potencial de interacción.

Se realiza un ciclo que se repetirá hasta haber alcanzado la evolución del sistema durante el tiempo de simulación indicado anteriormente. El ciclo consta de dos etapas: primero se calculan las fuerzas sobre cada partícula, que provienen de pares de partículas no enlazadas y partículas enlazadas; después se integran numéricamente las ecuaciones de Newton para actualizar la configuracion del sistema, esto es, nuevas posiciones y velocidades de las partículas. De forma adicional se van guardando datos sobre posiciones, velocidades, presiones, fuerzas, temperaturas, etc. de cada paso de dinámica para después ser procesados. Una vez terminado el ciclo se calculan los diferentes promedios requeridos.

La figura (2.6) muestra el algoritmo de DM.



Figura 2.6: Esquema general del algoritmo de DM

2.4. Etapas de Simulación molecular

Una simulación general de DM se constituye de tres etapas básicas [17].

1. Configuración inical

En esta primera etapa se asignan las posiciones y velocidades a cada partícula, se asigna también la temperatura, densidad, etc. a las que se desea ralizar la simulación. Las velocidades iniciales son ajustadas para que el momento total del sistema sea cero.

2. Equilibrio

El propósito de esta etapa es dejar evolucionar al sistema desde su configuración inicial hasta que alcance el equilibrio. Los parámetros que se usan para caracterizar al sistema cuando ha llegado al equilibrio son la energía cinética, la energía potencial, la energía total, las velocidades; la temperatura y la presión se monitorean. Durante esta etapa se reescalan las velocidades para ajustar la temperatura.

3. Producción de resultados

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio se deja evolucionar al sistema un cierto tiempo adicional, guardando la información que se obtiene en cada paso de tiempo para luego ser analizada. Esta estapa corresponde a lo que se le conoce como etapa de producción de resultados.

Capítulo 3

Campo de fuerzas para agua

En este capítulo se describe el modelo de la energía potencial total del sistema junto con sus parámetros, que en el contexto de la dinámica molecular se conoce como campo de fuerzas. Un potencial de interacción ideal debería derivarse de cálculos cuánticos ab-initioy predecir los datos experimentales conocidos para cada fase del agua. Sin embargo en la realidad esto no es posible debido a que los modelos ab - initio no son aditivos a pares y cuando se emplea un número grande de moléculas para describir la fase líquida, éstos no son los suficientemente precisos. Para resolver esta dificultad, se busca ajustar los parámetros del modelo para la energía potencial total de acuerdo a datos empíricos (el modelo se vuelve semi-empírico) y la no aditividad a pares se reduce a un potencial efectivo a pares [22].

Existen diferentes modelos de interacción que describen el comportamiento del agua. Estos modelos se clasifican por las siguientes características: el número de sitios (puntos interactuantes en una molécula), si el modelo es rígido ó flexible, y si el modelo considera efectos de polarización explícitamente. En los modelos rígidos las distancias de enlace r_{OH} así como los ángulos de enlace HOH se mantienen fijos. Así que en un intento por describir mejor las propiedades del agua, en la literatura se han propuesto modelos de la molécula que consisten de tres sitios, cuatro, cinco, etc., [23], ver figura (3.1).



Figura 3.1: Modelos de interacción de n-sitios, con H hidrógeno, O oxígeno, y sitios ficticios denotados M y L.

Los modelos rígidos no polarizables se describen principalmente mediante una interacción de Coulomb más una interacción de Lennard-Jones centrada en el óxigeno. Para un modelo no polarizable los efectos de inducción deben ser incluidos en las cargas asignadas a los sitios [24]. La energía potencial entre dos moléculas de agua resulta ser,

$$\mathcal{U}_{inter}(r_{oo}) = 4\epsilon_{oo} \left[\left(\frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{oo}}{r_{oo}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$
(3.1)

El potencial L-J puede escribirse de las siguientes formas,

$$v^{LJ}(r_{oo}) = -\left(\frac{A}{r_{oo}}\right)^6 + \left(\frac{B}{r_{oo}}\right)^{12}$$
 (3.2)

$$v^{LJ}(r_{oo}) = -\frac{C_{ij}^{(6)}}{r_{oo}^6} + \frac{C_{oo}^{(12)}}{r_{oo}^{12}}.$$
(3.3)

Donde $A^6 = C_{oo}^{(6)} = 4\epsilon_{oo}\sigma_{oo}^6$ y $B^{12} = C_{oo}^{(12)} = 4\epsilon_{oo}\sigma_{oo}^{12}$ son los parámetros de Lennard-Jones.

Es necesario incluir una corrección de polarización en el potencial efectivo a pares para mejorar los parámetros en la región del espacio de parámetros. Debido a que el calor de vaporización es demasiado largo se producen errores en la parametrización [25]. Esta corrección consiste en sumar a la energía del sistema una auto-energía que corresponde a la energía requerida para inducir los dipolos, expresada como,

$$E_{pol} = \frac{(\mu - \mu_g)^2}{2\alpha}$$
(3.4)

donde μ es el momento dipolar del potencial efectivo, μ_g es el momento dipolar de un mónomero de agua y α es el la polarizabilidad experimental molecular. Los modelos descritos en esta sección hacen referencia a modelos rígidos no polarizables utilizando potenciales efectivos a pares.

3.1. Modelo SPC

El modelo SPC por sus siglas en inglés, Simple Point Charge (carga puntual simple), consiste en un modelo tetraédrico del agua, con una distancia r_{OH} de 1Å, como se muestra en la figura (3.2), las cargas puntuales se encuentran en el oxígeno e hidrógeno, -0.82*e* y +0.41*e* respectivamente, y una interacción tipo Lennard-Jones en la posición del oxígeno. Su momento dipolar μ es de 2.27 *D* comparado con la molécula de agua aislada que tiene $\mu = 1.85 D$ [25]. El modelo SPC fue ajustado para reproducir los valores de la densidad y el calor de vaporización a 300 K.

Los parámetros que caracterizan a este modelo fueron obtenidos en el espacio de

CAPÍTULO 3 CAMPO DE FUERZAS PARA AGUA 3.1. MODELO SPC

parámetros de la carga del hidrógeno q_H y el parámetro LJ_{oo} de repulsión B, contenido en la ecuación (3.2). Berendsen et al. [22] determinaron los valores q_H y B fijando el término atractivo de la interacción LJ entre dos oxígenos al valor experimental $A = 0.37122(kJ/mol)^{1/6} \cdot nm$. Los parámetros q_H y B se derivaron de una serie de 12 corridas en DM a una temperatura de 300 K utilizando 216 moléculas de agua en una caja con condiciones de frontera periódicas a una densidad de $1g/cm^3$. El tiempo para alcanzar el equilibrio fue de 2 ps usando un radio de corte de 0.6 nm con un paso de integración de 2 fs. Ajustaron los parámetros a la energía potencial de interacción, U = -41.8kJ/mol, proveniente del calor de vaporización a temperatura ambiente. La energía potencial obtenida para el modelo SPC fue de -41.7kJ/mol, una densidad de $0.98g \cdot cm^{-3}$ y un coeficiente de disfusión de $3.6 \times 10^{-5}cm^2 \cdot s^{-1}$.

Extensión del modelo SPC: SPC/E

Como una mejora al modelo SPC, se propuso el modelo SPC/E, extendend simple point charge (carga puntual simple extendida), por sus siglas en inglés. El modelo SPC/E mantiene la misma geometría que el modelo SPC. Al mejorar el potencial efectivo a pares del modelo SPC también hay una mejora en la densidad, la función de distribución radial y el coeficiente de difusión. Esto se logra introduciendo una corrección de polarización y reparametrizando al modelo SPC. El factor de auto-energía que corrige al potencial efectivo corresponde a 3.74kJ/mol. Dado que la energía potencial corregida es -38.0kJ/mol se deben ajustar nuevamente los parámetros q_H y B al valor de la entalpía de vaporización o calor de vaporización. Berendsen et al. [25] ejecutaron tres simulaciones con diferentes combinaciones para q_H y B. Cada simulación tenía 216 moléculas en una caja periódica a una temperatura y presión constantes, de 300K y 1 bar, respectivamente. El termostato se acopló con un tiempo de 4 ps y el barostato de 5 ps. Usaron un paso de tiempo de $0.001 \ ps$ y un radio de corte de 0.9nm. El cálculo de propiedades para la primera corrida se realizó después de 15 ps de equilibración. En las siguientes corridas cada etapa de equilibración fue de 5 ps para obtener los datos que posteriormente fueron procesados. El cuarto modelo arrojó mejores resultados por lo que a este lo llamaron SPC/E. La tabla (B.1) muestra los datos obtenidos en cada simulación, así como los parámetros q_H y B del modelo.



Figura 3.2: Geometría de los modelos SPC y SPC/E.

Como se ha mencionado, el modelo SPC/E es una versión modificada del modelo SPC, variando el valor de la carga del oxígeno a $q_O = -0.8476e$. Se debe cumplir neutralidad por lo que la carga de cada hidrógeno es $q_O/2 = +0.4238e$. Geométricamente la molécula está conformada de tres sitios, con una distancia r_{OH} de 1Å, el ángulo θ_{HOH} es de 109.47°, los parámetros A y B son los mismos que en el modelo SPC. Tiene un momento dipolar $\mu = 2.35 D$ y una corrección en la polarización de 5.22 kJ/mol. La figura (3.2) muestra la geomtería de los modelos SPC y SPC/E.

					4 =	
Modelo	SPC a	1	2	3	$\mathrm{SPC/E}$	Experimental
$q_H[e]$	0.41	0.437	0.422	0.427	0.4238	
$B[(kJ/mol)^{1/12}nm]$	0.3428	0.34505	0.343	0.3431	0.3428	
$\mu [10^{-30}C m]$	7.585	8.085	7.807	7.900	7.841	6.171 (vac)
$\mu[D]$	2.274	2.424	2.341	2.368	2.351	1.85 (vac)
$E_{pol}[kJ/mol]$	3.74	6.86	5.01	5.60	5.22	
Corrida DM [ps]	20	15	17.5	17.75	27.5	
$E_{pot}[kJ/mol]$	-37.7	-42.0	-40.6	-41.9	-41.4	-41.5^{b}
T[K]	308	306	307	305	306	
Presión [bar]	-1	4	6	9	6	
Densidad $[g \ cm^{-3}]$	0.970	0.981	0.992	0.994	0.998	0.995 (305 K)
Const. de difusión	4.3	(2.7)	2.9	2.2	2.5	2.4 (300 K)
$[10^{-5} \ cm^2 s^{-1}]$						2.7 (305 K)

Tabla 3.1: Simulaciones de lo modelos SPC y SPC/E (con corrección de polarización) para agua.

^aNueva corrida bajo las mismas condiciones de los modelos 1-4. ^b Incluyendo correcciones cuánticas [25].

3.2. Modelos TIPnP y TIP4Q

Entre los diferentes modelos para describir agua, también se encuentran los modelos denominados TIP*n*P. En todos los modelos TIP*n*P, del inglés Transferable Intermolecular Potential *n* Points, la fase gas determina la geometría de la molécula de agua. Con una distancia de enlace entre el oxígeno e hidrógeno de $r_{OH} = 0.9572 \text{\AA}$ y un ángulo de $\theta_{HOH} = 104.52^{\circ}$ [2]. Estos modelos pueden ser de tres sitios TIP3P, cuatro sitios TIP4P y cinco sitios TIP5P de interacción. La diferencia entre ellos radica en la ubicación de la carga negativa [26]. Enseguida se describe brevemente los modelos TIP4P y TIP4P/2005.

TIP4P

El modelo TIP4P es un modelo rígido no polarizable de cuatro sitios que al igual que el modelo SPC fue desarrollado para reproducir la densidad y calor de vaporización a condiciones ambientales. Consiste de un sitio Lennard-Jones en el oxígeno, y tres sitios cargados, dos en los hidrógenos y uno en el sitio ficticio M. La distancia entre el oxígeno



Figura 3.3: Geometría de los modelos TIP4P y TIP4P/2005.

y el sitio ficticio M es $r_{OM} = 0.15 \dot{A}$, la carga del oxígeno en este modelo es cero, mientras que la de cada hidrógeno es $q_H = 0.52e$ y del sitio M es $q_M = -2q_H = -1.04e$. La geometría se muestra en la figura (3.3). Los parámetros σ_{OO} y ϵ/k_B son 3.154 \dot{A} y 78.0 K respectivamente. Para determinar la interacción entre dos moléculas es necesario calcular diez términos, que corresponden a las nueve distancias carga-carga entre cada molécula, más la interacción de LJ entre sus oxígenos [27]. El modelo reproduce cualitativamente el diagrama de fase, pero falla al reproducir simultáneamente la constante dieléctrica y la temperatura a densidad máxima.

TIP4P/2005

El modelo TIP4P/2005 es un modelo propuesto por J. L. F. Abascal et al. [28]. Es una reparametrización del campo de fuerzas TIP4P para ajustar la temperatura de máxima densidad, la estabilidad de diferentes tipos de hielos, la ecuación de estado a presiones altas y otras propiedades de los líquidos [2]. Es un modelo rígido no polarizable de cuatro sitios de interacción que consiste de tres cargas puntuales fijas y un sitio de Lennard-Jones centrado en el oxígeno. La principal diferencia entre el TIP4P y el TIP4P/2005 consiste en la elección de las propiedades usadas en el ajuste de los parámetros, lo que permite reproducir un gran número de datos experimentales respecto a los modelos anteriores [26]. Sin embargo el modelo falla al reproducir la constante dieléctrica, la temperatura a densidad máxima, la presión de vapor, el calor de vaporización y la temperatura de fusión del hielo Ih [27]. La figura (3.3) muestra la geometría del modelo.

TIP4Q

En 2011 J. Alejandre et al. [2] propusieron el modelo TIP4Q, el cual es un modelo rígido no polarizable de agua que es capaz de reproducir de forma simultánea la constante dieléctrica, la temperatura de máxima densidad y la ecuación de estado a bajas presiones. Está constituido por cuatro cargas puntuales, una positiva q_O en el oxígeno, una carga positiva q_H en cada hidrógeno y una carga negativa q_M en el sitio ficticio M localizado a lo largo del bisector del ángulo Θ_{HOH} de enlace (ver figura 3.1). La carga q_M es colocada para

aumentar el momento dipolar molecular [27]. Como la molécula de agua es eléctricamente neutra se debe cumplir que,

$$q_M = -(2q_H + q_O). (3.5)$$

En este modelo se utiliza la geometría del agua en su estado gaseoso donde: la longitud del enlace es $r_{OH} = 0.9572$ Å, el ángulo de enlace es $\Theta_{HOH} = 104.52^{\circ}$, la distancia r_{OM} es 0.069Å, y las cargas tienen los valores: $q_H = 0.525e$, $q_O = 0.5e$ y $q_M = 1.55e$.

Para optimizar el campo de fuerza TIP4Q se deben ajustar valores de q_H , q_O , r_{OM} y σ_{OO} para reproducir la constante dieléctrica a 298 K, la temperatura de máxima densidad en el plano T- ρ y la ecuación de estado a 1 bar. Una vez que se han parametrizado estos valores, se pueden calcular también propiedades tales como la compresibilidad isotérmica $\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$, el coeficiente de expansión térmica $\alpha_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P$, el calor de vaporización ΔH_{vap} , el calor específico C_P y el coeficiente de auto-difusión D.

Alejandre et al. obtuvieron los parámetros del campo de fuerzas, utilizando 500 moléculas de agua en una caja periódica en rangos de temperaturas de 150 a 400 K y presiones de 1 a 24000 bars. La simulación se efectuó en un ensamble isotérmico-isobárico (NPT). Para mantener constante la temperatura y la presión se usaron el termostato y el barostato de Berendsen con parámetro de 0.1 ps y 0.2 ps respectivamente. El tiempo de equilibración fue de 2 ns y 80 ns adicionales para calcular las propiedades promedio con un paso de tiempo de 2 fs. Las interacciones de corto alcance fueron truncadas a 10Å, y las contribuciones de largo alcance se calcularon con el método de las sumas de Ewald vía el método PME [2], [19]. La constante dieléctrica se calculó usando también 500 moléculas como el promedio de dos simulacione de 200 ns para las densidades y temperaturas cercanas a la fase de coexistencia líquido-vapor.



Figura 3.4: Geometría del modelo TIP4Q.

En la tabla 3.2 se presentan los parámetros de los modelos SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP4Q. Así también en la tabla 3.2 se muestran los parámetros de Lennard-Jones donde A y B se relacionan con los valores σ_{OO} y ϵ_{OO}/k_B definidos en la ecuación (3.1).

<u>111 4Q.</u>								
Modelo	σ_{OO}	ϵ_{OO}/k_B	r_{OH}	r_{OM}	∡HOH	q_O	q_H	q_M
	$[\mathring{A}]$	[K]	$[\mathring{A}]$	$[\mathring{A}]$	grados	[e]	[e]	[e]
SPC ¹	3.166	78.2	1	0	109.47	-0.82	0.41	0
SPC/E^1	3.166	78.2	1	0	109.47	-0.8476	0.4238	0
$TIP4P^{1}$	3.154	78.0	0.9572	0.15	104.52	0	0.52	-1.04
$TIP4P/2005^{1}$	3.1589	93.2	0.9572	0.1546	104.52	0	0.5564	-1.1128
$TIP4Q^1$	3.1666	93.2	0.9572	0.069	104.52	0.5	0.525	-1.55

Tabla 3.2: Parámetros de los modelos para agua: SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP4Q.

¹ Modelo rígido y no polarizable.

Tabla 3.3: Parámetros de Lennard Jones.

Modelo	A	В
	$[(kJ/mol)^{1/6} \cdot nm]$	$[(kJ/mol)^{1/12} \cdot nm]$
SPC	0.37122	0.3428
SPC/E	0.37122	0.3428
TIP4P	0.3697	0.3414
TIP4P/2005	0.38142	0.38142
TIP4Q	0.38235	0.3479

La calidad de un modelo de agua se cuantifica en términos del número de propiedades experimentales que puede reproducir. Los modelos previamente descritos son buenos modelos en general, con la particularidad de que el modelo TIP4Q reproduce la constante dieléctrica del agua que es 80.6, con un error aproximado del 3% respecto al valor experimental [2].

Capítulo 4

Propiedades de interés

Las propiedades que son de interés en una simulación de dinámica molecular, son aquellas que pueden ser medidas experimentalmente o que son calculables teóricamente, como son: las propiedades termodinámicas del sistema por ejemplo la temperatura, la presión, la capacidad calorífica, etc.; las propiedades de estructura estáticas de un fluido, un ejemplo es la función de distribución radial g(r) que puede ser obtenida mediante la difracción de rayos-X; y por último están las propiedades de transporte. Estas últimas se pueden obtener considerando que las ligeras perturbaciones en el sistema que dependen del tiempo, se describen mediante propiedades de equilibrio dinámico. Debemos notar que los dos primeros tipo de propiedades son independientes del tiempo [15].

En este capítulo presentamos brevemente las definiciones de las propiedades a calcular para agua líquida.

4.1. Energía interna del sistema

La energía interna E del sistema es calculada a través de

$$E = \langle H \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i \mathbf{v}_i + U(\mathbf{r}^N) \right\rangle, \qquad (4.1)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética, calculada como la suma de contribuciones individuales de los momentos de las partículas mientras que el segundo término corresponde a la energía potencial y es calculada como la suma de contribuciones a pares de las partículas.

Debemos notar que la contribución a la energía que proviene de $U(\mathbf{r}^N)$ contiene todos los términos considerados en el campo de fuerzas.

4.2. Funciones de correlación de pares

La función de correlación de pares o función de distribución radial g(r) es una función que está relacionada con la probabilidad de encontrar una segunda partícula a cierta distancia radial respecto a una partícula de referencia [5]. Es decir, describe la forma en que varía la densidad en función de la distancia a una partícula de referencia. La figura (4.1) ilustra las posiciones de distintas partículas respecto a una central que se describe mediante g(r).



Figura 4.1: Partículas cuyos centros caen a una distancia r + dr respecto a una partícula de referencia situada en el origen O.

Para dar su definición formal consideremos un sistema de N-partículas en un volumen V y a temperatura T. La probabilidad de que la partícula 1 se encuentre en el intervalo $d\mathbf{r}_1$, la partícula 2 en $d\mathbf{r}_2$, etc., está dada por [?],

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N},$$
(4.2)

donde Z_N es la integral de configuración definida en el capítulo 1. Si nos fijamos en la probabilidad de que n < N partículas se encuentren en las posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N$, independientemente de las N - n partículas restantes, se debe integrar sobre las coordenadas $\mathbf{r}_{n+1}, ..., \mathbf{r}_N$, de donde

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N}.$$
(4.3)

Se define la densidad de probabilidad $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, ... \mathbf{r}_n)$ considerando que cualquiera de las n partículas se puede encontrar en cualquiera de los elementos de volumen, $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, ..., d\mathbf{r}_N$, suponiendo que son idénticas, como

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, ... \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot P^{(n)}(\mathbf{r}_1, ... \mathbf{r}_n).$$
(4.4)

El caso mas simple de una función de distribución es para n = 1, en cuyo caso $\rho^{1}(\mathbf{r}_{1})$

sucede cuando una partícula cualquiera se encuentra en $d\mathbf{r}_1$. En un sólido cristalino en donde se supone que las partículas no se desplazan, la densidad de probabilidad varía dependiendo de la dirección escogida y la distancia a la partícula de referencia. La figura (4.2) muestra el carácter periódico de la densidad.



Figura 4.2: Comportamiento de la densidad de probabilidad de un sólido cristalino, donde σ es el diámetro de las partículas y n = 1. La función de densidad es continua debido a las fluctuaciones que presentan las partículas alrededor de su posición de equilibrio.

Para un fluido, $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es independiente de \mathbf{r}_1 debido a que las posiciones donde se localizan las partículas que se encuentran en un volumen V son equivalentes, así

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho, \qquad (4.5)$$

donde ρ es la densidad de bulto del fluido, es un número que pierde el carácter local.

La función de correlación $g^{(n)}(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_n)$ queda definida a través de la relación,

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1,...\mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_n).$$
(4.6)

Esta ecuación expresa que si las partículas son independientes entre sí, $\rho^{(n)} = \rho^n$, es decir ρ^n es la densidad de bulto elevada a la n-ésima potencia. De donde podemos interpretar el factor $g^{(n)}$ como aquel que contiene la correlación entre partículas. Usando las ecuaciones (4.5) y (4.6), se obtiene

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \cdot \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{Z_N}.$$
(4.7)

Particularmente cuando n = 2 y se tiene un líquido conformado de moléculas esféricamente simétricas, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ solamente depende de la distancia de separación entre dos partículas. Esta función es importante debido a que puede ser determinada experimentalmente. En teoría de líquidos se pueden obtener todas las funciones termodinámicas a partir de g(r) [5]. Debido a estas consiedraciones la función de distribución radial $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se denota por g(r). Su comportamiento teórico se muestra en la figura (4.3), donde los picos en la curva representan las posiciones de los primeros vecinos, segundos vecinos, etc. En el caso del agua, el segundo pico es relevante, pues proporciona la información a cerca de las propiedades estructurales que caracterizan al agua.

En otras palabras g(r) es la función que relaciona la densidad de bulto ρ con la densidad local $\rho(r)$, donde r es la distancia relativa entre pares de partículas, la relación se expresa de la siguiente manera,

$$\rho(r) = g(r)\rho. \tag{4.8}$$



Figura 4.3: Función de correlación a pares que obedece el modelo de potencial de Lennard-Jones en estado líquido.

La función de distribución radial toma valores positivos para todo $r \in [0, \infty]$ [13]. Podemos resumir sus características de la siguiente manera,

 $\begin{pmatrix} g(r) \rightarrow 1, & r \rightarrow \infty \\ a & distancias grandes respecto a la partícula de referencia, la correlación entre las partículas en <math>r$ y la de referencia va disminuyendo hasta anularse, la densidad local es igual a la densidad de bulto $g(r) \rightarrow 0$ no se encuentran partículas en esa región puesto que no pueden traslaparse g(r) > 1 la densidad local es mayor que la densidad de bulto g(r) < 1 la densidad local es menor que la densidad de bulto

A partir de la función de distribución radial g(r) se puede obtener el número de coordinación, que corresponde al número promedio de partículas contiguas a una partícula de referencia. Esto es, el número de partículas que se encuentran dentro de una esfera de

radio R_m . Esta distancia se escoge como el primer mínimo de g(r). Por lo tanto el número de coordinación N_c se define como [29],

$$N_c = \int_0^{R_m} \rho g(r) 4\pi r^2 dr.$$
 (4.9)

El número de coordinación del agua a 4°C y 1 *atm* resulta ser aproximadamente 4.4, es decir hay aproximadamente cuatro moléculas alrededor de una molécula central. Esta estructura implica que la estructura local del agua líquida es similar a la estructura local del agua en fase sólida I_h (estructura hexagonal) [13].

4.3. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica ε_r es una propiedad física que nos dice que tan fácilmente se polariza un material en comparación con la polarización de dicho material en el vacío. El agua a una temperatura de 298 K tiene una constante dieléctrica aproximadamente 80 veces la constante dieléctrica del vacío [11]. Para un fluido polar, ε_r depende de los momentos dipolares permanentes moleculares, el número de dipolos por unidad de volumen y la facilidad con la que se reorientan debido a los momentos inducidos entre moléculas [1]. Esta propiedad se calcula a partir de las fluctuaciones del momento dipolar total, **M** a través de la relación

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{4\pi}{3k_B T V} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2).$$
(4.10)

Adicionalmente el factor de Kirkwood g_k , definido a través de

$$g_{k} = \frac{1}{N\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{\mu}} (\langle \mathbf{M}^{2} \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^{2})$$
$$= \frac{1}{N\boldsymbol{\mu}^{2}} (\langle \mathbf{M}^{2} \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^{2}), \qquad (4.11)$$

relaciona la orientación entre dos dipolos moleculares. En esta definición μ es el momento dipolar de una molécula dado por [30],

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{i} \mathbf{r}_{i} \cdot q_{i}, \qquad (4.12)$$

con \mathbf{r}_i y q_i , el vector de posición y la carga respectivamente de la i-ésima partícula y **M** es el momento dipolar total ,

$$\mathbf{M} = \sum_{i} \boldsymbol{\mu}_{i}.$$
 (4.13)

4.4. Presión

La presión P es una magnitud física que mide la fuerza que actúa perpendicularmente a una unidad de área o superficie [31],

$$P = \frac{F_n}{A} \tag{4.14}$$

donde ${\cal F}_n$ es la fuerza normal aplicada a una área A.

Para obtener la presión de un sistema de N-partículas interactuantes utilizaremos la ecuación del virial para la presión [10],

$$PV = Nk_BT + \langle \mathcal{W} \rangle \tag{4.15}$$

donde ${\mathcal W}$ es el virial interno expresado como,

$$\mathcal{W} = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{r}_{i}} U$$
$$= \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_{i} \cdot \mathbf{F}_{i}.$$
(4.16)

Para interacciones moleculares a pares se tiene [10],

$$\sum_{i} \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}. \tag{4.17}$$

Por tanto, la ecuación (4.15) se reescribe de la siguiente manera,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \qquad (4.18)$$

donde $\rho=N/V$ es la densidad de número de partículas. $\langle V\rangle$ puede ser calculado fácilmente en la simulación.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos en esta tesis. El estudio se concentró en una fase líquida y a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistencia líquido-vapor. Las propiedades del agua que calculamos fueron: las funciones de distribución radial, la presión en función de la temperatura, la constante dieléctrica y la densidad.

5.1. Detalles de las simulaciones

Utilizamos el programa GROMACS [19] y el campo de fuerzas TIP4Q [2]. La presión y la constante dieléctrica se obtuvieron de simulaciones NVT, mientras que la densidad se calculó en el ensamble NPT. Las funciones de distribución radial se determinaron en ambos ensambles. Para todas las simulaciones se emplearon condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones, el número de moléculas de agua fue 500, las interacciones de corto alcance fueron truncadas a 10 Å y las contribuciones de largo alcance se calcularon usando el algortimo PME por sus siglas en inglés, *Particle Mesh Ewald*.

$Ensamble \ NVT$

Para mantener la temperatura constante se utilizó el termostato de Nosé-Hoover con un parámetro de acoplamiento de $\tau_T = 0.2 \ ps$. Las ecuaciones de movimiento se resolvieron con el algoritmo de velocidades de Verlet con un paso de tiempo de 2 fs, el tiempo total de la simulación fue de 100 ns. La geometría de la molécula de agua se mantuvo rígida con el algoritmo LINCS [19]. Las propiedades fueron calculadas a distintas temperaturas a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistencia líquido-vapor. Ensamble NPT

Para asegurar la temperatura y presión constantes, se utilizaron el termostato y barostato de Berendsen con parámetros de acoplamiento de $\tau_T = 0.1 \ ps$ y $\tau_P = 0.2 \ ps$ respectivamente. Las ecuaciones de movimiento se resolvieron con el algoritmo de *"leap-frog"* en un paso de tiempo de 2 fs. La geometría de las moléculas se mantuvo rígida con el algoritmo SHAKE [19]. El tiempo de simulación total fue de 200 ns. En estas simulaciones la presión se mantuvo fija en 1 bar.

5.2. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica del agua se obtuvo de simulaciones NVT con temperaturas desde 273 K a 600 K. La figura (5.1 a) muestra la constante dieléctrica ε en función del tiempo en ns, se puede notar que el sistema alcanza el equilibrio después de 40 ns para las temperaturas de 273 K y 298 K, mientras que para temperaturas mayores, el valor de ε fluctúa alrededor del valor promedio después de 10 ns, esta diferencia se debe a que la energía cinética del sistema es menor a temperaturas bajas por lo que las moléculas tardarán más en llegar a una configuración de equilibrio.

La constante dieléctrica en función de la temperatura se muestra en la figura (5.1 b) y los valores obtenidos a distintas temperaturas se presentan en la tabla (5.1). De la figura (5.1 b) se puede observar que con el modelo TIP4Q [2] se obtienen valores muy similares de ε respecto a los datos experimentales. A medida que la temperatura aumenta la constante dieléctrica disminuye debido a la agitación térmica que presentan las moléculas, esto provoca una oposición a la alineación de los dipolos en la dirección de un campo electrostático interno. Para T ambiente, T=298 K, el valor de ε que se obtuvo fue de 80.38 con un error relativo del 2% respecto al valor experimental, 78.4. Además se realizaron simulaciones en el ensamble NPT (ver apéndice C) para determinar la constante dieléctrica en función del tiempo a distintas temperaturas. Adicionalmente calculamos el momento dipolar de una molécula de agua para los modelos SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP4Q. Estos valores se presentan en el apéndice B.

Observamos que de todos ellos, el modelo TIP4Q tiene el valor mayor de momento dipolar para una molécula de agua, lo que parece conducir a mejores predicciones de la constante dieléctrica. Es notable remarcar que esta relación no necesariamente es lineal.



Figura 5.1: Resultados de la constante dieléctrica para el modelo TIP4Q [2]. (a) En función del tiempo [ns] a temperaturas de 273 K, 298 K, 400 K, 500 K y 600 K. (b) Constante dieléctrica en función de la temperatura [K]: ¹ Resultados calculados por J. Alejandre et al. [2]. ² Resultados obtenidos por nosotros. Los datos experimentales [32] se representan con la línea punteada verde.

5.3. Presión

La presión fue calculada en el ensamble NVT a distintas densidades y temperaturas en un rango de 273 K a 600 K. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla (5.1); estos valores representan estados del sistema a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistenci líquido-vapor. Se puede notar que al aumentar la temperatura, la presión y la densidad disminuyen. Físicamente esto significa que al disminuir la densidad el volumen aumenta, por tanto la separación media entre las moléculas será mayor y la fuerza ejercida entre ellas disminuirá.

Tabla 5.1: Constante dieléctrica y presión para el modelo TIP4Q a diferentes temperaturas y densidades calculadas a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistencia líquidovapor.

T[K]	273	298	400	500	600
$\rho[g \cdot cm^{-3}]$	1.00	0.998	0.942	0.839	0.657
ε^1	89.2	80.6	52.9	33.2	18.6
ε^2	89.49	80.38	52.81	33.81	18.85
P[bar]	106.01	97.561	52.6102	15.569	11.622

 1 Valores de ε para el modelo TIP4Q calculados por J. Alejandre et al. [2]. 2 Valores de ε obtenidos por nosotros.

La isoterma (figura 5.2) muestra la presión en función de la densidad, con T=373 K, calculada en el ensamble NVT. En particular para esta simulación el tiempo total fue de 300 ns. Los valores obtenidos son cercanos a los valores experimentales, los errores en la densidad para presiones de 10000 bars y 15900 bars son 0.1% y 0.05% respectivamente. Se puede notar que a medida que aumenta la densidad, la presión del sistema también aumenta. Esto se debe a que las fuerzas repulsivas así como atractivas son mayores a distancias de saparación promedio menores entre las moléculas.



Figura 5.2: Presión en función de la densidad calculada en el ensamble NVT con T=373 K.¹ Datos obtenidos por J. Alejandre et al. [2].² Resultados calculados en esta tesis. La línea punteada verde representa los datos experimentales [33].

5.4. Funciones de distribución radial

Las funciones de distribución radial fueron calculadas en los ensambles NPT y NVTa distintas temperaturas. En la figura (5.3) se muestran $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ y $g_{HH}(r)$, determinadas en el ensamble NPT a 298 K y presión de 1 bar. Las distancias de los picos de las funciones $q_{OO}(r)$ y $q_{HH}(r)$, menores a 2.8Å (diámetro efectivo de la molécula de agua) se deben a las separaciones intramoleculares entre átomos, esto explica las altas probabilidades que presentan las funciones en el primer pico. La separación promedio que hay entre un primer oxígeno cualquiera respecto al óxigeno de referencia en $q_{OO}(r)$, es aproximadamente $\sigma = 2.8 \text{\AA}$. De lo anterior se esperaría encontrar el segundo vecino a una distancia $2\sigma = 5.6$ Å, sin embargo la figura (figura 5.3 a) muestra el máximo del segundo pico aproximadamente a 4.5Å del óxigeno de referencia, que es un valor menor al esperado. Este comportamiento se debe a los enlaces de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua. La distancia de los puentes de hidrógeno $O \cdots H$ es $\approx 1.8 Å$, como lo muestra el segundo pico de la función $g_{OH}(r)$ en la figura (5.3 b). La función $g_{HH}(r)$ presenta características similares a $g_{OO}(r)$, aunque la probabilidad de encontrar un primer vecino de hidrógeno respecto a un hidrógeno de referencia es menor que en el caso de $g_{OO}(r)$, esto se debe a la configuración que adoptan las moléculas de agua debido a los enlaces de hidrógeno. En conjunto las funciones de distribución radial, $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ y $g_{HH}(r)$ describen la estructura microscópica del agua (figura 5.3 d).



Figura 5.3: Funciones de distribución radial calculadas en el ensamble *NPT* a 298 K y 1 bar. Distancia r en Angstroms. (a) Oxígeno-oxígeno. (b) Oxígeno-hidrógeno. (c) Hidrógeno-hidrógeno. d)Los tres tipos.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 5.4. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

La dependencia de la estructura del agua con la temperatura se muestra en las figuras (5.4 a) y (5.5), determinadas en los ensambles NPT y NVT respectivamente. Al aumentar la temperatura, la probabilidad de encontrar algún oxígeno respecto a otro de referencia va disminuyendo. Esto se debe a que las moléculas tienen mayor movimiento y la configuración está menos definida. A medida que la distancia entre una molécula de referencia y otra cualquiera crece, la correlación g(r) tiende a uno y por tanto la densidad local tiende a la densidad de bulto.



Figura 5.4: Funciones de distribución radial del oxígeno-oxígeno calculadas en el ensamble NPT a 1 bar, para el modelo TIP4Q. a) Comportamiento de $g_{OO}(r)$ a distintas temperaturas. b) ²Comparación de la función de distribución radial a 298 K, para el modelo TIP4Q con la ¹obtenida en la ref. [2] y los datos experimentales.

Además se hizo una comparación de la función de distribución radial $g_{OO}(r)$, calculada en el ensamble NPT a 298 K y presión de 1 bar (ver figura 5.4 b), con la función obtenida en la ref. [2] para el modelo TIP4Q y los datos experimentales. Dentro del error estádistico, la función obtenida con nuestra simulación es muy similar a la obtenida en [2], con un error del 1% en el máximo del primer pico y un error del 20% respecto al experimental.



Figura 5.5: Funciones de distribución radial del oxígeno-oxígeno calculadas en el ensamble NVT, para el modelo TIP4Q a ditistintas temperaturas [K] y densidades $[g/cm^3]$.

5.5. Densidad

Un comportamiento particular del agua es que a 277 K (4°C) alcanza la densidad máxima $\rho = 0.9997 g/cm^3$ [2], cuatro grados por arriba del punto de fusión, 273 K [12].

Intuitivamente se espera que al disminuir la temperatura, la separación entre las moléculas del sistema también disminuya, aumentando su densidad, y el caso contrario cuando se aumenta la temperatura. Sin embargo experimentalmente se encuentra que la densidad del agua disminuye por debajo de 277 K.

La densidad fue calculada en el ensamble *NPT* a presión de 1 bar. La figura (5.6) muestra la densidad en función de la temperatura. Se puede notar que los valores que obtuvimos para la densidad (línea azul figura 5.6) son muy cercanos a los experimentales, teniendo un error relativo de 0.1 % en la densidad máxima y 2 % en la temperatura de máxima densidad. También se observa que el agua se expande desde la temperatura donde alcanza su máxima densidad hasta el punto de fusión y sigue en expansión al disminuir la temperatura. Dado que a temperaturas bajas la energía cinética es menor la estructura del agua está más definida y por tanto el promedio de enlaces de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua es mayor; esto explica el comportamiento anómalo en la densidad por debajo de 277 K. La conclusión de este cálculo es que efectivamente, el modelo TIP4Q es capaz de reproducir el comportamiento experimental que también se muestra en la figura (5.6).



Figura 5.6: Densidad en función de la temperatura a 1 bar. Los datos experimentales se tomaron de ref.[34] (línea continua verde). ¹ La línea roja muestra las densidades calculadas por J. Alejandre et. al [2]. ² Los resultados calculados en esta tesis se presentan con la línea azul.

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de agua en fase líquida mediante simulaciones de dinámica molecular. Usamos el modelo TIP4Q propuesto recientemente en la literatura. Las propiedades que obtuvimos nos permiten afirmar, que efectivamente el modelo TIP4Q reproduce razonablemnte bien los valores experimentales del agua. El valor de la constante dieléctrica determinada a lo largo de la rama líquida de la curva de coexistencia líquido-vapor fluctuó alrededor del valor promedio despues de 10 ns, obtuvimos un valor de 80.38 con un error relativo del 2 % con respecto al valor experimental. El momento dipolar de una molécula de agua para el modelo TIP4Q fue de 2.44 D, el cual dio mejores resultados que los modelos SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005. La estructura del agua se analizó en términos de las funciones de distribución radial $g_{OO}(\mathbf{r}), g_{OH}(\mathbf{r}) y g_{HH}(\mathbf{r})$. De las propiedades termodinámicas del agua se obtuvo la máxima densidad $\rho = 0.9984 g/cm^3$ localizada a T=270 K, en buen acuerdo con el valor experimental, $\rho = 0.999 g/cm^3$ y T=277 K. El cálculo de la presión en función de la densidad, manteniendo constante la temperatura en un valor T=373 K reproduce la isoterma experimental. Como una conclusión general podemos afirmar que el modelo TIP4Q puede ser usado de manera confiable en el estudio de sistemas complejos, donde la interacción con el agua es fundamental, por ejemplo en el estudio de proteínas y otras biomoléculas en agua.

Apéndice A

Unidades usadas en GROMACS

11	<u>ncertidumbre.</u>	
	Cantidad	Unidad
	longitud	$nm = 10^{-9}m$
	masa	u(unidad de masa atómica= $1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$)
		$(1/12 \text{ de la masa de un átomo } {}^{12}C)$
	tiempo	$ps = 10^{-12}s$
	carga	$e = \text{carga electrónica} = 1.60217733(49) \times 10^{-19}C$
	temperatura	K (Kelvin)

Tabla A.1: Unidades básicas de GROMACS. Los números en paréntesis dan el valor de incertidumbre.

Tabla A.2: Unidades de

Cantidad	Unidad
energía	$kJmol^{-1}$
fuerza	$kJmol^{-1}nm^{-1}$
presión	$kJmol^{-1}nm^{-3} = 10^{30}/N_{AV}Pa$
	$1.66054 \times 10^6 Pa = 16.6054 bar$
velocidad	$nm ps^{-1} = 1000ms^{-1}$
momento dipolar	e nm
potencial eléctrico	$kJmol^{-1}e^{-1} = 0.010364272(3)$ Volt
campo eléctrico	$kJmol^{-1}nm^{-1}e^{-1} = 1.0364272(3) \times 10^7 Vm^{-1}$

CAPÍTULO A UNIDADES USADAS EN GROMACS

Símbolo	Nombre	Valor
N _{AV}	constante de Avogadro	$6.0221367(36) \times 10^{23} mol^{-1}$
R	constante universal de lo gases	$8.314510(70) \times 10^{-3} k Jmol^{-1} K^{-1}$
k_B	constante de Boltzmann	idem
h	constante de Planck	$0.39903132(24)kJmol^{-1}ps$
\hbar	constante de Dirac	$0.063507807(38)kJmol^{-1}ps$
c	velocidad de la luz	$299792.458nm \ ps^{-1}$

Table A 3. Constantos física
Apéndice B

Momento dipolar de la molécula de agua

Se calcularon los momentos dipolares de una molécula de agua para los modelos SPC, SPCE, TIP4P, TIP4P2005 y TIP4Q los cuales se presentan en la tabla B.1.

Tabla B.1: Momentos dipolares μ de los modelos SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP4Q.

Modelo	Expresión	μ^1
SPC	$2q_H r_{OH} \cos(\frac{\theta}{2})$	2.27
SPC/E	$2q_H r_{OH} \cos(\frac{\overline{\theta}}{2})$	2.35
TIP4P	$2q_H[r_{OH}\cos(\frac{\theta}{2}) - r_{OM}]$	2.177
TIP4P/2005	$2q_H[r_{OH}\cos(\frac{\overline{\theta}}{2})-r_{OM}]$	2.305
$\mathrm{TIP4Q}$	$2q_H[r_{OH}\cos(\frac{\theta}{2})-r_{OM}]-q_Or_{OM}$	2.44

¹Valor del momento dipolar en unidades de Debye.

A continuación se muestra la deducción del momento dipolar μ de una molécula de agua para el modelo TIP4Q.

Por simplicidad se centra el origen en el oxígeno de la molécula de agua y el sitio ficticio M se localiza sobre el eje x.

$$\mu = q_H \mathbf{r}_{OH1} + q_H \mathbf{r}_{H2} + q_M \mathbf{r}_M + g_\Theta \mathbf{r}_{\mathcal{O}} \mathbf{r}_{\mathcal{O}}^{0}$$

$$= q_H \mathbf{r}_{H1} + q_H \mathbf{r}_{H2} - 2q_H \mathbf{r}_M - q_O \mathbf{r}_M$$

$$= q_H r_{OH} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{x} + g_H r_{\Theta H} sen\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{y}$$

$$+ q_H r_{OH} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{x} - g_H r_{\Theta H} sen\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{y}$$

$$- 2q_H r_{OM} \hat{x} - q_{O} r_{OM} \hat{x}$$

$$= 2q_H r_{OH} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{x} - 2q_H r_{OM} \hat{x} - q_O r_{OM} \hat{x}$$

$$= [2q_H (r_{OH} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - r_{OM}) - q_O r_{OM}] \hat{x}.$$
(B.1)

Apéndice C

Constante dieléctrica

La constante dieléctrica se obtuvo de simulaciones NPT en un rango de temperatura desde 200 K hasta 400 K, a presión constante de 1 bar. Se utilizaron el termostato y barostato de Berendsen con parámetros de acoplamiento de $\tau_T = 0.1 \ ps$ y $\tau_P = 0.2 \ ps$ respectivamente. Las ecuaciones de movimiento se resolvieron con el algoritmo de "leapfrog" en un paso de tiempo de 2 fs.

La geometría de las moléculas se mantuvo rígida con el procedimiento SHAKE. El tiempo de simulación fue de 200 ns. Se puede notar en la figura (C.1) que el sistema a 200 K no alcanzó el equilibrio. Una explicacióna este comportamiento es que a temperaturas muy bajas las moléculas se mueven más lento, por lo que tardan más tiempo en llegar a cierta configuración. Se podría comprobar este hecho alrgando la simulación. A temperaturas mayores de 200 K, el sistema alcanza las condiciones iniciales después de 30 ns, la constante dieléctrica a 298 K se acerca bastante al valor experimental, 78.4.



Figura C.1: Constante dieléctrica en ensamble NPT.

Apéndice D

Densidad

Parámetro 3

 $TIP4Q[2]^{1}$

La densidad se calculó en el ensamble NPT fijando la presión a un bar. A temperaturas mayores de 150 K se utilizaron el termostato y Barostato de Berendsen con parámetros de acoplamiento de $\tau_T = 0.1 \ ps \ y \ \tau_P = 0.2 \ ps$ respectivamente. El algortimo SHAKE se empleó para manetener rigída la geometría de las moléculas, mientras con el algoritmo de "leap-frog" se resolvieron las ecuaciones de movimiento en un paso de tiempo de 2fs y un tiempo de simulación de 200ns. Los resultados son muy similares a los obtenidos por J. Alejandre et. al [2], sin embargo a 150 K existe una diferencia considerable. Por lo que se modificaron los parámetros de acoplamiento para el barostato y termostato de Berendsen en ese punto.

	$\tau_T[ps]$	$\tau_P[ps]$	Densidad $[g/cm^3]$
Parámetro 1	0.1	0.2	0.979633
Parámetro 2	0.2	0.8	0.960846

Tabla D.1: Valores de la densidad a 150 K con distintos parámetros de a coplamiento: τ_T y τ_P .

 $^1 \mathrm{Valor}$ de la densidad a 150 K obtenido por J. Alejandre et. al [2].

1.0

0.2

0.952567

0.9433

0.2

0.1



Figura D.1: Densidad en función de la temperatura, variando los parámetros de acoplamiento del barostato de Berendsen para la temperatura de 150 K.

Bibliografía

- D. Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Oxford University Press (1969).
- [2] J. Alejandre, G.A. Chapela, H. Saint-Martin, N. Mendoza, A non-polarizable model of water that yields the dielectric constant and the density anomalies of the liquid: *TIP4Q*, Phys. Chem. Chem Phys. **13**, 19728 (2011).
- [3] L. García-Colín, Introducción a la Física Estadística, El Colegio Nacional de México, D.F. (2005).
- [4] N.P. Vásquez, Mecánica Estadística: Una introducción, Universidad de Los Andes Mérida, Venezuela (2002).
- [5] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, First Edition, Harper and Row (1976).
- [6] J.P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Third Edition, Elsevier Science Publishing, San Diego (2006).
- [7] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, Second Edition, Academic Press, London (1991).
- [8] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Fundamentos de Física, Octava edición, Vol.2, (Trad. J.H Romo), Grupo Editorial Patria (2009).
- [9] P. W. Atkins, Química física, Sexta edición, (Trad. C. M. Muller), Ediciones Omega (1998).
- [10] M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, First Edition, Oxford University Press (1991).
- [11] K. A. Sharp, Water: Structure and Properties, eLS (2001).
- [12] D. L. Nelson, M. M. Cox, Lehninger: Principles of Biochemistry, W. H. Freeman (2004).
- [13] A. Ben-Naim, Molecular theory of water and aqueuos solutions, World Scientific (2009).
- [14] A. V. Gubskaya, P. G. Kusalik, The total molecular dipole moment for liquid water, J. Chem. Phys. 177, 5290 (2002).

- [15] D. Frenkel, B. Smit, Understanding molecular simulation: from algorithms to aplications, Academic Press (1996).
- [16] J. Li, *Basic Molecular Dynamics*, Handbook of Materials Modeling, 565-588(2005).
- [17] A. R. Leach, Molecular Dynamics: Simulation Methods, Chapter 7, in Molecular Modelling Principles and Applications, Pearson Prentice Hall.
- [18] M. P. Allen, Introduction to Molecular Dynamics Simulation, 1-28 (2004).
- [19] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, and the GROMACS development team, GROMACS User Manual version 4.6.5, www.gromacs.org (2013).
- [20] H. Goldstein, C. Poole, J. Safko, *Classical Mechanics*, Third Edition, Addison Wesley (2002).
- [21] J. Meller, *Molecular Dynamics*, Cornell University, Nature Publishing Group(2005).
- [22] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Potsma, W. F. van Gunsterenand, J. Hermans, *Intermolecular Forces:* Interaction models for water in relation to protein hydratation, ed. Pullman, D. Reidel Publishing, 331-342 (1981).
- [23] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, J. Chem. Phys., 79, 926 (1983).
- [24] A. Wallqvist, B. J. Berne, Effective potentials for liquid water using polarizable and nonpolarizable models, J. Phys. Chem., 97(51), 13841-13851 (1993).
- [25] H.J.C Berendsen, J.R. Grigeria, T.P Straatsma, The Missing Term in Effective Pair Potentials, J. Phys. Chem., 91, 6269-6271 (1987).
- [26] R. Fuentes-Azcatl, Campos de fuerza para el agua y la dinámica de nucleación de iones en soluciones acuosas, Tesis doctoral, Depto. Quím., Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, México D.F., (2014).
- [27] R.I Fuentes-Azcatl, J. Alejandre, Non-Polarizable Force Field of Water Based on the Dielectric Constant: TIP4P/ϵ, J. Phys. Chem. B 118, 1263 (2014).
- [28] J. L. F. Abascal, C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, J. Phys. Chem. 123, 234505 (2005).
- [29] J. Teixeira, A. Luzar, *Physics of liquid water: structure and dynamics*, Hydration Processes in Biology: Theoretical and Experimental Approaches **305**, 35 (1999).
- [30] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, Fundamentos de la toería electromangética, Cuarta edición, (Trad. C. G. Martínez-Ávila), Addison-Wesley Iberoamericana (1996).
- [31] S. Frish, A. Timoreva, Curso de Física General Tomo 1, Tercera Edición, Editorial MIR, Moscú (1997).

- [32] D. P. Fernandez, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. M. Levelt Singers, R. C. Williams, A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperature from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye-Hückel Coefficients, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 1125 (1997).
- [33] J. L. F. Abascal, C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, J.Chem. Phys., 123, 234505 (2005).
- [34] F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Y. Mou, S. H. Chen, The anomalous behavior of the density of water in the range 30 K < T < 373 K, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 104, 18387 (2007).