

00582

2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUIMICAS

SIMULACION DINAMICA MOLECULAR DE PROPIEDADES
TERMODINAMICAS DE FASES SOLIDAS DEL AGUA
A ALTAS PRESIONES

T E S I S

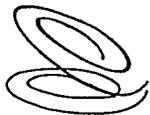
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

RICARDO BALTAZAR AYALA

TUTOR: DR. VLADIMIR TCHIJOV



Posgrado
Ciencias
Químicas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AÑO: 2003

1



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por el apoyo económico otorgado.

A mi tutor y miembros del comité tutorial

Dr. Vladimir Tchijov

Dra. Suemi Rodríguez Romo

Dra. Ma. Eugenia Costas Basín

A los miembros del jurado

Dr. Jaime Keller Torres

Dr. Orest Pizio

Dra. Susana Gómez y Gómez

Dr. Pablo de la Mora y Palomar

Dra. Ma. Eugenia Costas Basín

Dr. José Alejandro Ramírez

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta Tesis fue realizada en:

Centro de Investigaciones Teóricas de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

DEDICATORIAS

A mi esposa Mary. Gracias por todo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

INDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
OBJETIVOS.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA.....	10
DINÁMICA MOLECULAR.....	14
Condiciones de Frontera Periódicas.....	17
Fuerzas de Largo Alcance.....	21
Condiciones Iniciales.....	23
Algoritmo de Verlet.....	27
Ensamble <i>NPT</i>	34
PROMEDIOS TERMODINÁMICOS.....	39
MODELOS MOLECULARES DEL AGUA.....	46
Modelo TIP4P.....	47
Modelo TIP5P.....	49
ESTRUCTURAS SÓLIDAS DEL AGUA.....	53
Hielo III.....	56
Hielo V.....	57
SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.....	59
RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES DM.....	70
APLICACIONES.....	78

4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES86

BIBLIOGRAFÍA.....87

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el presente trabajo se efectúan simulaciones de Dinámica Molecular en un ensamble *NPT* del hielo III y V. Para efectuar estas simulaciones se probaron dos potenciales de interacción molecular, el TIP4P y el TIP5P. Para el hielo III las simulaciones consisten de un cúmulo de 768 moléculas de agua. En las simulaciones se calcula el volumen específico en función de la temperatura a $P = 25000$ bar y en función de la presión a $T = 246$ K. Para el hielo V el cúmulo consistía de 756 moléculas de agua y el volumen específico es calculado como una función de la temperatura a $P = 5000$ bar y en función de la presión a $T = 238$ K. En todos los casos se utilizaron ambos potenciales. Debemos señalar que estos cúmulos son de los más grandes que se han usado para simular fases sólidas del agua. Los resultados de las simulaciones con el modelo TIP4P presentan buena concordancia con los resultados reportados experimentalmente. Las discrepancias entre el modelo TIP5P y el experimento se deben al modelo mismo, es decir este modelo no es adecuado para simular hielo III y V.

Con ayuda de los resultados de las simulaciones efectuadas a lo largo de la línea a presión constante con el modelo TIP4P, los resultados experimentales a temperatura constante y un sólo parámetro ajustable se deriva la ecuación de estado de ambos hielos. Estas nuevas ecuaciones de estado son probadas a lo largo de la línea de equilibrio hielo III – agua y hielo V – agua, logrando reproducir con éxito los resultados experimentales, de la misma forma reproduce exitosamente todos los datos experimentales con los que se contaba.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABSTRACT

Simulation of ices III and V are performed using molecular dynamics calculations in the NPT ensemble. To represent molecular interactions in both ices the potential TIP4P and TIP5P potential are used. For ice III a cluster of 768 water molecules is used. The specific volume of ice III is calculated as a function of temperature at pressure $P = 2500$ bar, as well as a function of pressure at temperature $T = 246$ K. For ice V the cluster is formed with 756 water molecules. The specific volume of ice V is calculated as a function of temperature at pressure $P = 5000$ bar, as well as a function of pressure at temperature $T = 238$ K. In both cases, Both TIP4P and TIP5P models are used. The result of the calculations for TIP4P model are in good agreement with the experimental data. The calculations for TIP5P model are not in agreement with the experimental data, so we can say that the TIP5P model is not adequate for simulations of ices III and V.

We used the result of simulation at constant pressure for TIP4P model, the experimental data at constant temperature and just one adjustable parameter to derive the state equation PVT for both ices. These new state equations were tested along the transition line ice III- water and ice V - water. These equations reproduce successfully all experimental data which we had.

OBJETIVOS PRINCIPALES

- Realizar simulaciones de dinámica molecular de los hielos III y V.
- Probar los modelos moleculares de agua TIP4P y TIP5P bajo las mismas condiciones.
- Utilizar los resultados de las simulaciones junto con resultados experimentales para derivar nuevas ecuaciones de estado *PVT* de ambos hielos.

OBJETIVOS SECUNDARIOS

- Generar configuraciones iniciales de fases sólidas del agua.
- Escribir y utilizar un programa de cómputo propio capaz de realizar simulaciones DM bajo un ensamble *NPT*.
- Comparar los resultados de las simulaciones con aquellos resultados reportados experimentalmente.
- Extender el cálculo de propiedades termodinámicas mediante simulaciones hacia aquellas regiones que no han sido exploradas experimentalmente.

INTRODUCCIÓN

El agua como sustancia posee un gran número de fases sólidas estables [1]. Si el agua líquida se enfría a presión atmosférica o vapor de agua es enfriado a temperaturas entre -80°C y 0°C , las moléculas de agua se acomodan en posiciones repetitivas formando un sólido cristalino de simetría hexagonal llamado hielo hexagonal, hielo Ih o simplemente hielo. Por otra parte, si el vapor de agua es depositado en una superficie cuya temperatura esta entre -130°C y -80°C , también se produce un sólido cristalino pero de simetría cúbica, llamado hielo Ic. Variando la temperatura y presión es posible formar nuevas fases llamadas hielo II, III, IV, V, etc., cada una con su propia estructura molecular. Esta propiedad hace al agua una de las sustancias más interesantes que existen. Desde las primeras investigaciones realizadas a principios del siglo pasado [2-4], se ha efectuado una cantidad considerable de estudios para determinar propiedades termodinámicas del agua en forma líquida y sus diferentes formas sólidas. Como un resultado de las investigaciones realizadas hasta la fecha, el diagrama presión P - temperatura T para el agua ha sido bien establecido experimentalmente en un amplio intervalo de temperatura y presión. A partir de las observaciones experimentales de cantidades termodinámicas ha sido posible derivar ecuaciones termodinámicas de estado para el agua líquida y diversas fases sólidas [5-10].

Como una alternativa a las mediciones experimentales, estudios teóricos han seguido a los experimentales como una herramienta para predecir el comportamiento de la materia. La termodinámica estadística es una herramienta capaz de predecir el comportamiento macroscópico de la materia si se tiene una completa especificación de las propiedades

microscópicas del sistema. Sin embargo, son pocos los sistemas para los que se puede encontrar una solución exacta, el ejemplo más común es el del gas ideal. Para aquellos sistemas que solo tienen una solución aproximada o bien son prácticamente intratables mediante la termodinámica estadística, la simulación computacional es una herramienta que provee una solución lo suficientemente buena, en este sentido la simulación computacional es una prueba de teorías.

Al llevar a cabo simulaciones computacionales los resultados obtenidos pueden ser comparados con aquellos de los experimentos reales, es decir, se prueba el modelo fundamental de la simulación. Eventualmente, si el modelo es lo suficientemente bueno, se espera que la simulación asista al experimentalista y ayude en la interpretación de nuevos resultados, de esta manera la simulación tiene un papel dual, primero como un puente entre el modelo y las predicciones teóricas y segundo entre el modelo y los resultados experimentales.

La simulación computacional nos da una ruta directa para obtener propiedades macroscópicas de interés (ecuaciones de estado, coeficientes de transporte, etc.) a partir de detalles microscópicos (masa de átomos, interacción entre ellos, geometrías moleculares, etc.). La termodinámica estadística es la encargada de convertir la información que se obtiene en una simulación a propiedades macroscópicas. Es importante señalar que la información generada en una simulación no sólo es de interés académico o científico, sino que también es de interés tecnológico.

En muchas ocasiones es sumamente difícil o prácticamente imposible realizar experimentos en condiciones extremas de temperatura y presión, mientras que para una simulación es perfectamente factible de realizar. Además las velocidades de los eventos moleculares son experimentalmente muy difíciles de observar, sin embargo para la simulación computacional no presenta mayor obstáculo.

Dentro de los métodos de simulación computacional están principalmente la simulación Monte Carlo (MC) y la simulación Dinámica Molecular (DM). Tanto la simulación MC como la DM son igualmente efectivas para la evaluación de propiedades de equilibrio, tales como la presión. Sin embargo la DM evalúa más eficientemente propiedades tales como: capacidades caloríficas, compresibilidades y propiedades interfaciales [33]. Además la DM suministra información de cantidades dinámicas como: coeficientes de transporte y funciones de correlación temporales. Este tipo de propiedades no pueden ser obtenidas por una simulación MC. Por otra parte, la presencia de la variable tiempo en la DM nos permite estimar la duración de una simulación. La simulación debe ser varias veces más larga que el tiempo de relajación del fenómeno más lento a ser estudiado. Así, hemos decidido utilizar la DM en el presente trabajo.

Las investigaciones realizadas hasta la fecha por el método de DM son muy extensas. A principios de los 70's Rahman y Stillinger [11] fueron los primeros en efectuar simulaciones de DM del agua, quienes estudiaron las propiedades estructurales y cinéticas del agua líquida a 34.3°C con moderada precisión. La conclusión importante a la que llegan es que la estructura del agua líquida consiste de una red aleatoria de enlaces de hidrógenos altamente encadenada que da la idea de un cristal acuoso. Karim y Haymet [12,13] simularon la interfase hielo Ih-agua y calcularon densidades, perfiles de orientación y constantes de difusión como una función de la distancia perpendicular a la interfaz. Matsumoto y Kataoka [14] estudiaron la interfaz líquido-vapor, sin embargo, los cálculos de las tensiones superficiales, así como de las energías superficiales de exceso, presentan poca concordancia con los datos experimentales. Por otra parte, señalan que las moléculas cerca de la interfaz en el lado del vapor proyectan un átomo de hidrógeno hacia la fase vapor, mientras que las moléculas del lado del líquido descansan en la superficie con sus dos átomos de hidrógeno hacia la fase líquida. Tse y Klein

[15,16] estudiaron el fenómeno llamado transición cristal→ sólido amorfo de alta densidad, el cual ocurre cuando el hielo es comprimido a altas presiones y después la presión es disminuida, de esta manera se obtiene un sólido amorfo de alta densidad. Krocs [17] simuló la fusión de la superficie del hielo en un rango de temperaturas de 190 a 250 K. Vaisman y colaboradores [18] estudiaron la movilidad del agua bajo tensión y su dependencia con la temperatura y densidad. Alejandre y colaboradores [19] realizaron simulaciones de líquido y vapor en equilibrio, encontrando las tensiones superficiales y el grosor de la interfaz líquido-vapor como una función de la temperatura. Sus resultados presentan buena concordancia con los experimentales. Báez y Clancy [20-22] han estudiado el comportamiento del agua líquida y una variedad de fases sólidas (hielo Ic, hielo II, hielo III y hielo IX). Un resultado interesante ocurre cuando en una simulación de una variante del hielo IX y agua líquida, parte del sólido se transforma a una nueva fase que no ha sido observada experimentalmente. Esta variante del hielo IX se consigue cambiando las posiciones de los átomos de hidrógenos, pero respetando el carácter ordenado del hielo IX y un momento dipolar neto igual a cero. Igualmente todas las propiedades termodinámicas obtenidas están en concordancia con las experimentales. Mas recientemente Nada y Furukawa [23,24] estudiaron el crecimiento cinético del hielo a partir de agua, encontrando el mecanismo por el cual las moléculas de agua se añaden a la estructura del hielo. Bolton [25] simuló la superficie del hielo, encontrando que la dinámica de las moléculas justo por debajo de la superficie es mayor que la de las moléculas que se encuentran en el seno del sólido.

El resultado de las simulaciones de Maaren y Spoel [26] de propiedades termodinámicas para agua líquida son de las mejores hasta el momento. Esto se logró

probando nuevos modelos moleculares para la molécula de agua, así como con la ayuda de mejores equipos de cómputo.

Como se puede observar, los estudios realizados a través de la DM se han centrado principalmente en el agua líquida y en el hielo Ih. Por esta razón hemos decidido explorar otras fases del agua, en especial hielo III y V, principalmente porque las simulaciones de hielo III son escasas y para nuestro conocimiento, no existen simulaciones del hielo V reportadas en la literatura. En ambos hielos estamos interesados en determinar propiedades de interés termodinámico como son: ecuaciones de estado, compresibilidades isotérmicas y coeficientes de expansión térmica. Para lograr lo anterior reproduciremos los resultados experimentales reportados en la literatura para probar nuestro modelo. Posteriormente se extenderá el cálculo de propiedades termodinámicas bajo condiciones que no han sido reportadas, debido principalmente a las dificultades experimentales. De esta manera, con los resultados obtenidos de las simulaciones junto con datos experimentales, esperamos conocer el comportamiento PVT para ambos hielos.

La presente tesis presenta la siguiente estructura. Primeramente explicaremos las ideas fundamentales de la simulación DM, es decir mostraremos la equivalencia entre la simulación DM y la termodinámica estadística. En el capítulo 2 mostraremos los algoritmos utilizados para resolver las ecuaciones de movimiento de un sistema formado por N moléculas, que interactúan a través de un cierto potencial de interacción molecular, donde la energía total E , el volumen V son constantes de movimiento. Así mismo explicaremos las diferentes aproximaciones que se emplean para simular sistemas moleculares. También incluiremos el método elegido para efectuar simulaciones donde la temperatura T es una constante en lugar de la energía total E y la presión permanece constante y no el volumen, es decir una simulación bajo un ensamble NPT . En el capítulo 3 explicaremos como se obtiene

información de tipo termodinámico, la temperatura y la presión, a partir de la información generada en una simulación DM. En el capítulo 4 explicaremos los modelos moleculares de agua que serán utilizados en las simulaciones, ya que hemos decidido probar dos modelos moleculares, así mismo daremos las razones de la elección de estos modelos. Esto consiste básicamente en conocer la geometría de las moléculas de agua, y la forma en como interactúan unas con otras. Posterior a esto, en el capítulo 5 daremos las características fundamentales de los hielos III y V, que son los que hemos elegido para nuestras simulaciones. El capítulo siguiente en la tesis "Simulación Computacional", presenta todos los detalles de las simulaciones realizadas, esto es, aproximaciones realizadas, obtención de configuraciones iniciales, elección de parámetros, etc. En el capítulo 7 "Resultados de las Simulaciones DM" se presentan todos los resultados obtenidos en la simulaciones DM, igualmente se comparan con resultados experimentales. En las "Aplicaciones", explicamos un método para derivar ecuaciones de estado PVT para sólidos a alta presión. Para encontrar estas ecuaciones de estado del hielo III y V se utilizaran algunos de los resultados de las simulaciones DM, resultados experimentales y parámetros ajustables. Finalmente se dan las conclusiones de la investigación realizada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

Como hemos mencionado anteriormente, la información generada en una simulación DM es a nivel microscópico, la conversión de esta muy detallada información a términos macroscópicos es tarea de la termodinámica estadística. En este capítulo nos centraremos en aquellos temas que son de mayor interés en la simulación computacional.

Nuestra meta es calcular propiedades termodinámicas a partir de propiedades moleculares, es decir, dada la estructura de las moléculas individuales de nuestro sistema y la forma en como interactúan ellas, deseamos calcular propiedades macroscópicas, tales como entropía, temperatura, presión, etc.

Pensemos en un sistema formado por N átomos que interactúan entre ellos a través de un cierto potencial, pensemos además en las posiciones \mathbf{r} y momentos \mathbf{p} de cada uno de los átomos, como coordenadas de un espacio multidimensional, al cual llamamos espacio fase. Para un sistema constituido de N átomos, el espacio fase tendrá $6N$ dimensiones, es decir $3N$

coordenadas para el momento y $3N$ para la posición. Usamos Γ para especificar un punto particular en ese espacio fase y suponemos que escribimos el valor de alguna propiedad instantánea A (esta propiedad, por ejemplo puede ser la temperatura) como una función $A(\Gamma)$. Ya que el sistema evoluciona en el tiempo, Γ cambiará y por lo tanto A también lo hará. Es razonable suponer que la propiedad microscópica observable experimentalmente A_{obs} es en realidad un promedio temporal tomado sobre un largo intervalo de tiempo, es decir

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\Gamma(t)) dt. \quad (1.1)$$

Las ecuaciones que gobiernan esta evolución temporal en un sistema clásico son las ecuaciones de movimiento de Newton. Estas ecuaciones pueden ser resueltas con la ayuda de una computadora con la precisión deseada. Claramente no podemos extender la integral de (1.1) hasta un tiempo infinito, pero podemos integrar sobre un tiempo lo suficientemente grande finito t_{obs} . Esto es lo que hace exactamente la DM, aquí las ecuaciones de movimiento son resueltas en un esquema paso a paso en un número grande finito de pasos de tiempo τ_{obs} de longitud $\Delta t = t_{obs}/\tau_{obs}$, en este caso rescribimos (1.1) como:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{i=1}^{t_{obs}/\tau_{obs}} A(\Gamma(t)) \quad (1.2)$$

La pregunta práctica acerca del método es si una región lo suficientemente grande del espacio fase es explorada para obtener promedios temporales y si se obtiene consistencia termodinámica entre simulaciones con mismos parámetros macroscópicos pero diferentes condiciones iniciales.

En una simulación DM, medimos la propiedad A_{obs} de un sistema formado por N átomos en un volumen V a energía total E constante. Supongamos por un momento que una vez que hemos especificado los valores de N , V y E bajo los cuales se llevará a cabo nuestra simulación, el

promedio temporal de la propiedad A_{obs} no dependerán de las coordenadas y momentos iniciales. Si lo anterior es cierto, entonces A_{obs} no cambiara si promediamos sobre condiciones iniciales diferentes, esto es, efectuamos un gran número de simulaciones DM con los mismos valores de N , V , y E , pero diferentes configuraciones iniciales.

$$A_{obs} = \frac{\sum_{\text{condiciones iniciales}} \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\Gamma(t_0)) dt}{\text{Numero de condiciones iniciales}}, \quad (1.3)$$

donde $A(\Gamma(t_0))$ significa que la propiedad A depende de las condiciones iniciales. Si consideramos el caso límite donde promediamos sobre todas las configuraciones iniciales, debemos reemplazar la sumatoria en (1.3) por una integral,

$$\frac{\sum_{\text{condiciones iniciales}} f(r_0^N, p_0^N)}{\text{numero de condiciones iniciales}} \rightarrow \frac{\int_E f(r_0^N, p_0^N) dr^N dp^N}{\Omega(N, V, E)}, \quad (1.4)$$

donde el subíndice E indica que la integral esta restringida a los valores de E y $f(r_0^N, p_0^N)$ es una función arbitraria de las coordenadas iniciales r_0^N, p_0^N y $\Omega(N, V, E) = \int_E dr^N dp^N$ es la función de partición del ensemble microcanónico o ensemble NVE . Este nuevo promedio corresponde al límite clásico de promedio de ensambles. Si cambiamos el orden en los promedios temporales y el promedio sobre configuraciones iniciales, encontramos

$$A_{obs} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int \langle A(r_0^N, p_0^N) \rangle_{NVE} dt, \quad (1.5)$$

donde $\langle A(r_0^N, p_0^N) \rangle_{NVE}$ es el promedio de ensambles, sin embargo este promedio no depende del tiempo, por lo tanto, promediar sobre todas coordenadas iniciales del espacio fase es equivalente a promediar sobre las coordenadas del espacio fase que evolucionan en el tiempo. Por esta razón escribimos

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{NIE} \quad (1.6)$$

Esta ecuación señala que si queremos calcular el promedio de alguna función de las coordenadas y momentos de un sistema de N partículas, podemos calcular esa cantidad al promediar sobre el tiempo (la aproximación Dinámica Molecular) o bien promediar sobre ensambles (la aproximación Monte Carlo). De aquí en adelante asumiremos que la "hipótesis ergódica" como la ecuación (1.6) se aplica a los sistemas que estudiaremos en simulaciones computacionales.

DINÁMICA MOLECULAR

Nuestra meta es calcular propiedades termodinámicas a partir de propiedades moleculares, es decir, dada la estructura de las moléculas individuales de nuestro sistema y la forma en como interactúan ellas, deseamos calcular propiedades macroscópicas, tales como entropía, temperatura, presión, etc. La posición y momento de cada una de las moléculas son determinadas por las leyes de la mecánica cuántica, sin embargo solo cuando se considera al movimiento traslacional de átomos ligeros o movimientos vibracionales de moléculas ligeras (H_2 , D_2 , etc.) con un frecuencia ν tal que $h\nu > k_B T$, debemos ocuparnos de los efectos cuánticos [27], donde h es la constante de Plank y k_B es la constante de Boltzmann. Así es posible describir al sistema con suficiente precisión basándonos en la mecánica clásica. Se puede escribir el Hamiltoniano H del sistema como una suma de funciones de la energía cinética K y potencial U de un conjunto de momentos \mathbf{p}_i y coordenadas \mathbf{r}_i de cada partícula i ,

$$H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N), \quad (2.1)$$

donde \mathbf{p}^N representa los momentos de las N partículas y \mathbf{r}^N son las coordenadas de las N partículas. Si consideramos el caso de un sistema formado por N átomos, la energía potencial U puede ser dividida en términos que dependen de las propiedades individuales de átomos, pares de átomos, tripletas de átomos, etc. [28], esto se escribe como:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i, j, k} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.2)$$

El primer término en (2.2), $u_1(\mathbf{r}_i)$, representa el efecto de un campo externo (incluyendo las paredes del contenedor) en el sistema. Los siguientes términos representan interacciones entre los átomos. El término $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es el más importante y es llamado potencial de interacción, y sólo depende de la separación de los átomos. El término u_3 involucra tripletas de átomos y es significativo en (2.2). Se ha encontrado que alrededor del 10% de la energía del argón es debida a este término [29]. Se espera que la interacción entre cuatro y más cuerpos sean despreciable en comparación con u_2 y u_3 . A pesar de que u_3 es importante en la energía potencial, este es raramente incluido en simulaciones computacionales, ya que de hacerlo sería sumamente caro desde el punto de vista computacional. Afortunadamente, el potencial de interacción da una descripción suficientemente buena de las propiedades termodinámicas, ya que la interacción de tres cuerpos puede ser parcialmente incluida al definir un potencial de interacción "efectivo". Como veremos más adelante, en nuestras simulaciones no existe un campo externo, ni un recipiente, por lo que reescribimos (2.2) como:

$$U = \sum_{i < j} u_2^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

Una consecuencia de esta aproximación es que el potencial de interacción efectivo necesario para reproducir datos experimentales dependerá de la temperatura, densidad, etc. del sistema a

ser estudiado, mientras que el verdadero potencial de interacción de dos cuerpos no depende de esas variables. Para simplificar la notación, escribiremos (2.3) como

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2.4)$$

La idea básica de una Dinámica Molecular es la siguiente. Dadas las posiciones y velocidades de todas las partículas que conforman un sistema en un tiempo t , intentamos obtener las velocidades y posiciones a un tiempo posterior $t + \Delta t$, al resolver las ecuaciones de movimiento, con suficiente grado de precisión. De la misma forma debemos ser capaces de obtener propiedades termodinámicas cada vez que se recalculan las posiciones y velocidades. La elección del intervalo de tiempo Δt dependerá de la elección del método de solución de las ecuaciones de movimiento, pero Δt deberá ser significativamente más pequeño que el tiempo que le toma a la partícula avanzar su propia longitud. Es necesario recalculan las posiciones y velocidades un número de veces lo suficientemente grande para asegurarnos de que una región lo suficientemente grande del espacio fase está siendo explorada.

Antes de dar los detalles de cómo hacer una simulación debemos señalar que las simulaciones usualmente se llevan a cabo para un pequeño número de partículas N (generalmente no más de 10000). El número de partículas está limitado por la capacidad de memoria de la computadora y principalmente por la velocidad de ejecución del programa, esto debido a que se tiene que evaluar la fuerza que actúa en cada partícula debido las otras $N-1$ partículas, así el número de fuerzas que se debe calcular a cada paso de tiempo es proporcional a N^2 . Ya que las simulaciones están limitadas a un pequeño número de partículas, se presentan los siguientes problemas. Pensemos por un momento que las fuerzas cohesivas entre las partículas son lo suficientemente grandes para mantener el sistema unido durante el curso de la simulación y en el caso contrario podríamos mantener confinadas nuestras partículas mediante un potencial

que representará a un contenedor. Sin embargo estos argumentos no son satisfactorios para simular las propiedades macroscópicas del sistema, debido a que una gran cantidad de partículas estarán en la superficie. Por ejemplo, en un sistema formado por 1000 partículas arregladas en un cubo de $10 \times 10 \times 10$, 488 partículas estarán en la superficie. No importa si el sistema está o no rodeado por un contenedor, estas partículas sentirán fuerzas muy diferentes al resto de las partículas que se encuentran en el interior, el resultado, prácticamente es la simulación de un sistema superficial. Ya que no estamos interesados en simular sistemas superficiales, implementamos las condiciones de frontera periódicas.

CONDICIONES DE FRONTERA PERIÓDICAS

Las condiciones de frontera periódicas consisten en lo siguiente. Una vez que conocemos las posiciones de las N partículas, estas son colocadas en una celda de simulación de volumen V , tal que la densidad de la celda de simulación coincida con la densidad de interés. Por simplicidad consideramos que la celda de simulación es un cubo de lado L . Sin embargo los siguientes argumentos son válidos para cualquier celda de simulación que sea un paralelepípedo. Así, la celda de simulación es replicada a través de todo el espacio para formar una celda de tamaño infinito. En el curso de la simulación, cuando una molécula se mueve en la celda original, sus imágenes en las demás celdas replicadas se mueven exactamente de la misma manera que la original, cuando una molécula sale de la celda de simulación, su imagen periódica entrará por la cara opuesta. En la Fig. 2.1 se muestra una representación de las condiciones de frontera periódicas para un sistema de dos dimensiones..

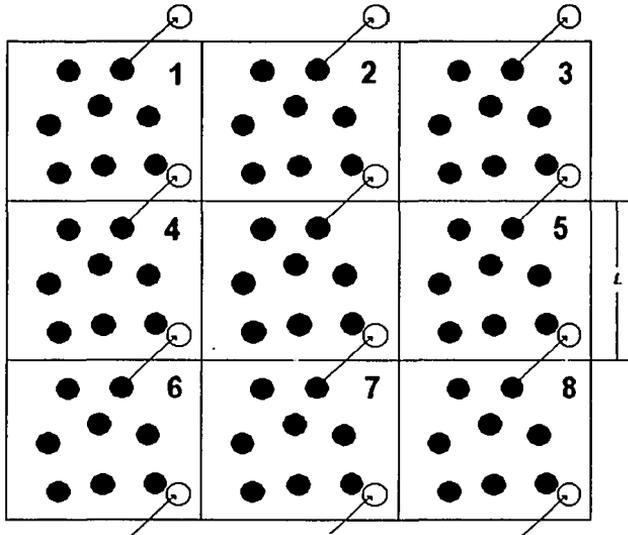


FIGURA 2.1. Sistema periódico en dos dimensiones. Las partículas pueden entrar o salir por cada una de las cuatro caras. Las imágenes periódicas han sido etiquetadas del 1 al 8.

Al implementar las condiciones de frontera periódicas, el sistema, al ser de tamaño infinito, no tiene paredes y no hay partículas en la superficie. Además, no es necesario guardar las coordenadas de todas las partículas en una simulación, sino que sólo es necesario guardar las coordenadas de las partículas en la celda central. Supongamos que una partícula en la celda de simulación tiene coordenadas (X, Y) , entonces su imagen periódica tendrá coordenadas (X', Y') , que se calculan como:

$$\begin{aligned} X' &= X + n_x LX \\ Y' &= Y + n_y LY \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde n_x y n_y son las coordenadas de las imágenes periódicas, así la celda 1 tiene valores de $n_x=-1$ y $n_y=1$, LX y LY son las dimensiones de la celda de simulación en el eje X y Y respectivamente. Un tipo especial de celda de simulación que será usado en esta investigación es el mostrado en la figura 2.2

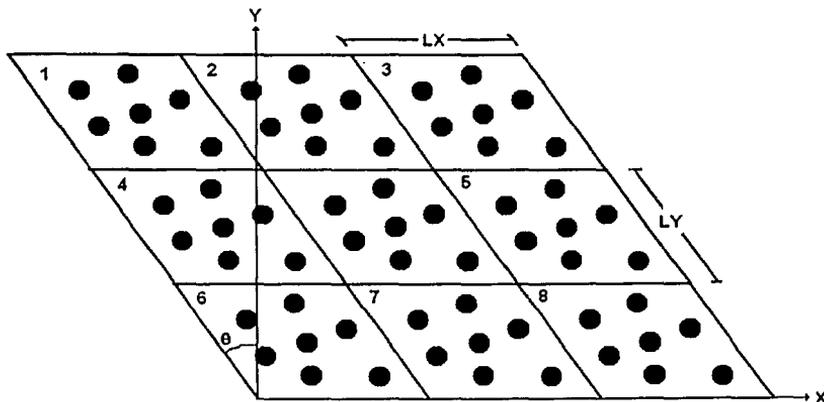


FIGURA 2.2. Sistema periódico en dos dimensiones. Las imágenes periódicas han sido etiquetadas del 1 al 8. Los ejes X y Y fueron escogidos arbitrariamente.

En un sistema como el de la figura 2.2, para una partícula con coordenadas (X, Y) las coordenadas de sus imágenes periódicas serán:

$$\begin{aligned} X' &= (X - n_x LY \sin \theta) + n_x LX \\ Y' &= Y + n_y LY \cos \theta \end{aligned} \tag{2.6}$$

Es importante preguntarnos si las propiedades de un sistema pequeño con condiciones periódicas y el sistema macroscópico que representa, son los mismos. La experiencia en los trabajos de simulación nos dice que las condiciones de frontera periódicas tienen un efecto pequeño en las propiedades termodinámicas y la estructura del sistema [28], aunque siempre

es importante confirmar lo anterior para cada sistema estudiado. Un recurso importante para asegurar lo anterior es incrementar el número de partículas y en consecuencia la celda de simulación.

Cuando se implementan condiciones de frontera periódicas aparece el siguiente problema. En el transcurso de la simulación debemos evaluar la fuerza que siente la molécula 1 debido a las otras $N-1$ moléculas. En principio, debemos incluir las interacciones entre la molécula 1 y sus imágenes periódicas, un número infinito. Lo anterior es solucionado si el potencial de interacción molecular no es de largo alcance, es decir, la interacción entre las partículas sólo ocurre si están separadas a una distancia menor de un cierto valor r_c , llamado radio de corte. El radio de corte es representado como el círculo en la figura 2.3.

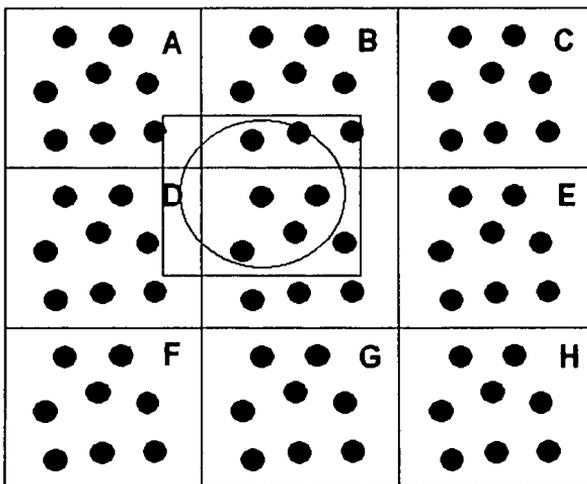


FIGURA 2.3. Convención de imagen mínima para un sistema de dos dimensiones

Consideremos que la partícula 1 de la figura 2.3 está en el centro de una región que tiene la misma forma y tamaño que la celda de simulación, entonces la partícula 1 interactúa con todas las partículas que están dentro de esta región. En la figura 2.3, la partícula 1 interactúa sólo con las partículas 2, 3, 4, 6B y 7B. Esto es llamado la convención de imagen mínima [28].

Una consecuencia de la convención de imagen mínima es que el radio de corte debe ser menor que $\frac{1}{2}L$ para una celda cúbica. En este punto surge el siguiente problema ¿Qué sucede cuando la interacción entre las partículas ocurre a distancias mayores de $\frac{1}{2}L$?, es decir, se cuenta con fuerzas de largo alcance. Este problema será tratado a continuación.

FUERZAS DE LARGO ALCANCE

Las fuerzas de largo alcance son estudiadas, ya que los modelos de agua utilizados para las simulaciones presentan fuerzas de largo alcance. Las fuerzas de largo alcance son algunas veces definidas como aquellas en que las interacciones no decaen más rápido que r^{-d} , donde d es la dimensionalidad del sistema [28]. En esta categoría caen las interacciones carga-carga entre iones, las interacciones dipolo-dipolo entre moléculas, etc. En el caso de los modelos de agua utilizados se presentan interacciones carga-carga. Una solución forzada a este problema sería incrementar el tamaño de la celda de simulación hasta que se cumplan la condición $r_c < \frac{1}{2}L$. Sin embargo, al incrementar el tamaño de la celda de simulación, también se incrementa el número de partículas en la celda de simulación algo sumamente caro desde el punto de vista computacional. Aún con las más modernas computadoras esta solución es prácticamente imposible de implementar.

Estrictamente hablando, todos los potenciales de interacción molecular tienen un alcance infinito, así que, los potenciales de corto alcance no existen, sin embargo, se pueden hacer las siguientes aproximaciones. Como ejemplo consideramos al potencial de Lennard-Jones, ya que este potencial decae rápidamente con la separación, así que a distancias mayores de 3σ este potencial es prácticamente despreciable, donde σ es el diámetro de la partícula. De esta forma una buena aproximación es decir que para distancias mayores a 3σ no existen interacciones entre las partículas. En este ejemplo se debe cumplir $r_c > 3\sigma$. Al usar esta aproximación es común evaluar la fuerza F en r_c , es decir encontrar $F(r_c)$, y restarlo a la fuerza original $F(r)$, de tal forma que la nueva fuerza es $F(r) - F(r_c)$, de esta manera se evitan discontinuidades en el potencial.

Cuando $F(r_c)$ no es lo suficientemente pequeña, se suele utilizar una función $F^*(r)$ para $r_c < r < r_c + a$, tal que $F(r_c) = F^*(r_c)$ y $F^*(r_c + a) = 0$ y a lo suficientemente pequeño para que $r_c + a < \frac{1}{2}L$. La función $F^*(r)$ debe cumplir con primera y segunda derivadas continuas. Esto es

$$F(r) = \begin{cases} F(r) & r \leq r_c \\ F^*(r) & r_c < r \leq r_c + a \\ 0 & r > r_c + a \end{cases} \quad (2.7)$$

Una aproximación más forzada es simplemente ignorar las interacciones para $r > r_c$. La solución más exacta del problema de fuerzas de largo alcance es implementando la suma de Ewald. Sin embargo esta metodología no será tratada en esta tesis, pero el tema puede ser consultado en las Ref. [28,30].

CONDICIONES INICIALES

El siguiente paso en una simulación consiste en suministrar las condiciones iniciales de la simulación, es decir la posición y velocidad de cada una de las partículas en el tiempo cero. La elección de las posiciones y velocidades iniciales en una simulación DM, depende fuertemente del sistema de estudio, en el caso de sistemas formados exclusivamente por N átomos, lo más común es empezar desde una rejilla. Históricamente la rejilla fcc ha sido el punto de inicio de muchas simulaciones [30]. En esta rejilla existen N átomos en un volumen V , esta rejilla está formada por cubos, donde los átomos se encuentran en las aristas de estos.

En el caso de simulación de sólidos cristalinos, lo más conveniente es dar las posiciones de las partículas de acuerdo a la celda unitaria de la sustancia de interés, ya que de no hacerlo el resultado de la simulación sería un sistema completamente distinto al sistema de interés. La forma más común de fijar las velocidades iniciales es escogerlas al azar de una distribución de Maxwell-Boltzmann, que en el caso de átomos tiene la forma

$$\rho(v_{i,x}) = \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{i,x} v_{i,x}^2}{2kT} \right) \quad (2.8)$$

donde T es la temperatura de interés, m_i es la masa del átomo i y $v_{i,x}$ es la velocidad del átomo en el eje X . Similares ecuaciones deben ser aplicadas a los ejes Y y Z . Estas mismas ecuaciones se aplican al centro de masa de sistemas moleculares. Las velocidades así dadas deben cumplir con la condición de que el momento total neto sea cero, es decir sin fuerzas externas

$$P = \sum_{i=1}^N m_i v_i = 0 \quad (2.9)$$

Los sistemas moleculares merecen especial atención ya que estos consisten de partículas interactuando vía potenciales intra e intermoleculares, En principio no deberíamos distinguir entre estos potenciales, pero en la práctica consideramos que las fuerzas actuando dentro de las moléculas son muchísimo más pequeñas que aquéllas entre las moléculas. Si quisiéramos tomar en cuenta esas fuerzas, las vibraciones moleculares ocurrirían tan rápido que sería necesario un paso de tiempo muy pequeño para resolver las ecuaciones de movimiento. Una solución común a este problema es considerar a los enlaces moleculares y a todos los ángulos que los forman como fijos, es decir considerar que la molécula es rígida. Esta aproximación parece razonable ya que el tamaño de las vibraciones moleculares son pequeñas comparadas con el tamaño de la molécula.

En mecánica clásica es frecuente dividir el movimiento molecular en la traslación del centro de masa y su rotación alrededor de este [31]. Al trabajar de esta manera, la posición de una molécula rígida estará especificada por las coordenadas del centro de masa y los tres ángulos de Euler, (θ, ϕ, ψ) como se observa en la figura 2.4.

Sin embargo existe un problema cuando se efectúan simulaciones bajo este esquema. En el transcurso de la simulación, eventualmente se tendrán que resolver las ecuaciones de movimiento para la rotación, y al hacerlo aparecerá un término $1/\sin\theta$, entonces cuando $\theta = 0$, ocurrirá una indeterminación, ver Ref. [28], lo que detendría la simulación de manera abrupta.

Para evitar el problema anterior es más conveniente utilizar un conjunto de cuatro cuaterniones (q_0, q_1, q_2, q_3) para especificar la orientación de una molécula en lugar de los ángulos de Euler [28]. Los cuaterniones y los ángulos de Euler están relacionados de acuerdo a las siguientes expresiones

$$\begin{aligned}
 q_0 &= \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\phi + \psi}{2} \\
 q_1 &= \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\phi - \psi}{2} \\
 q_2 &= \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{\phi - \psi}{2} \\
 q_3 &= \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\phi + \psi}{2}
 \end{aligned}
 \tag{2.10}$$

Este conjunto de cuatro cuaterniones debe cumplir con la condición

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \tag{2.11}$$

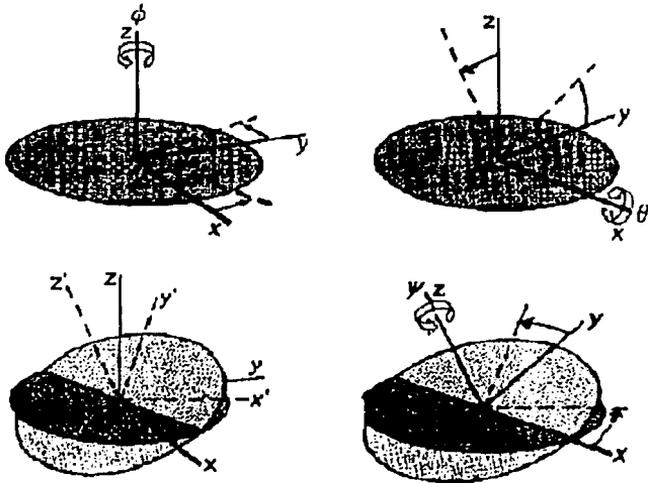


FIGURA 2.4. definición de los ángulos de Euler.

Como una herramienta para resolver las ecuaciones de movimiento rotacional es frecuente hablar tanto de coordenadas en el sistema de ejes fijo como de coordenadas en el sistema de ejes del cuerpo. El primer caso corresponde a la posición que guardan cada uno de los átomos de cada una de las moléculas con respecto a un origen común para todas las moléculas. En el segundo caso corresponde a la posición que guardan los átomos de una molécula con respecto al centro de masa de esa molécula. Denotamos r a las coordenadas en el sistema de ejes fijo y r' para el sistema de ejes del cuerpo. De ahora en adelante esta notación será utilizada para referirnos a las propiedades relativas al sistema de ejes fijo y al sistema de ejes del cuerpo respectivamente. La conversión del sistema de ejes fijo al sistema de ejes del cuerpo se realiza mediante la matriz de transformación A , esto es:

$$r' = Ar \quad r = \bar{A}r' \quad (2.12)$$

donde \bar{A} es la matriz transpuesta de A y se calcula como [28,34]

$$A = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & \cos\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \sin\psi & \sin\psi \sin\theta \\ -\sin\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \cos\psi & -\sin\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \cos\psi & \cos\psi \sin\theta \\ \sin\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

si utilizamos las definiciones de los cuaterniones, A es

$$A = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

El método de solución de las ecuaciones de movimiento con el esquema de cuaterniones será explicado a continuación.

ALGORITMO DE VERLET

En este punto tratamos con las técnicas usadas para resolver las ecuaciones clásicas de movimiento para un sistema de N moléculas interactuando vía un potencial U . Estas ecuaciones pueden ser escritas en varias formas pero la más común es la Lagrangiana

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (2.15)$$

donde la función Lagrangiana \mathfrak{L} es definida en términos de la energía cinética y potencial

$$\mathfrak{L} = K + U \quad (2.16)$$

Si consideramos un sistema de átomos con coordenadas cartesianas r_i , y las definiciones usuales de K y U , entonces (2.15) es

$$m_i \dot{r}_i = F_i \quad (2.17)$$

y

$$F_i = \nabla_{r_i} \mathfrak{L} = -\nabla_{r_i} U \quad (2.18)$$

es la fuerza en ese átomo. Estas ecuaciones también se aplican al centro de masa de una molécula, pero F_i representa la fuerza total en la molécula i . Las ecuaciones anteriores son resueltas en un esquema paso a paso con el suficiente grado de precisión.

Ya que las trayectorias clásicas son continuas, una aproximación de las posiciones r a un tiempo posterior Δt puede ser hecha mediante una serie de Taylor en el tiempo, esto es

$$r(t + \Delta t) = r(t) + r'(t)\Delta t + \frac{1}{2}r''(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}r'''(t)\Delta t^3 + \dots \quad (2.19)$$

haciendo lo mismo para la velocidad v , la aceleración a y b que es una tercera derivada con respecto al tiempo, obtenemos

$$\begin{aligned}v(t + \Delta t) &= v(t) + v'(t)\Delta t + \frac{1}{2}v''(t)\Delta t^2 + \dots \\a(t + \Delta t) &= a(t) + a'(t)\Delta t + \dots \\b(t + \Delta t) &= b(t) + \dots\end{aligned}\tag{2.20}$$

Omitiendo los términos no escritos en (2.20), las ecuaciones (2.19) y (2.20) se pueden escribir como

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3\tag{2.21}$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2\tag{2.22}$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t\tag{2.23}$$

$$b(t + \Delta t) = b(t)\tag{2.24}$$

Por ser aproximaciones, las ecuaciones anteriores no generan trayectorias correctas cuando el tiempo avanza. Para corregir el error anterior hacemos lo siguiente, escribimos una ecuación similar a la (2.21), pero para $r(t - \Delta t)$,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^3\tag{2.25}$$

en las ecuaciones (2.21) y (2.25) se comete un error del orden de Δt^4 en la posición. Restamos (2.25) a (2.21)

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + \frac{2}{6}b(t)\Delta t^3\tag{2.26}$$

despejando $v(t)$ se obtiene

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} - \frac{1}{6}b(t)\Delta t^2\tag{2.27}$$

si hacemos la aproximación siguiente

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.28)$$

cometemos un error del orden de Δt^2 en la velocidad. Ahora a (2.23) se suma a ambos lados $a(t)$ y multiplicamos por $\frac{1}{2}\Delta t$, obteniendo

$$\frac{1}{2}(a(t + \Delta t) + a(t))\Delta t = a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 \quad (2.29)$$

sustituimos (2.29) en (2.22)

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}(a(t + \Delta t) + a(t))\Delta t \quad (2.30)$$

Escribimos una ecuación similar a (2.22) pero para $v(t + \frac{1}{2}\Delta t)$,

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t. \quad (2.31)$$

En (2.31) se ha cometido un error del orden de Δt^2 en la velocidad, despejamos $v(t)$ de (2.31) y lo sustituimos en (2.30)

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.32)$$

Rescribimos las ecuaciones (2.21), (2.31) y (2.32), sustituyendo $a = F / m$ de acuerdo a la segunda ley de Newton.:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2m}F(t)\Delta t^2 \quad (A)$$

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2m}F(t)\Delta t, \quad (B)$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}F(t + \Delta t)\Delta t, \quad (C)$$

donde F se calcula de acuerdo a (2.18). El algoritmo computacional se aplica como sigue

- Al tiempo t se conocen las posiciones $r(t)$ y velocidades $v(t)$ de todos los átomos.
- Al tiempo t se calcula la fuerza que actúa en cada átomo.
- Se calculan las posiciones al tiempo $t+\Delta t$, es decir $r(t+\Delta t)$, usando (A).
- Se calculan las velocidades al tiempo $t+\frac{1}{2}\Delta t$, es decir $v(t+\frac{1}{2}\Delta t)$, usando (B).
- Ya que se conocen las posiciones de los átomos al tiempo $(t+\Delta t)$, se calcula la fuerza $F(t+\Delta t)$ que actúa en cada átomo.
- Por último se calculan las velocidades al tiempo $t+\Delta t$, $v(t+\Delta t)$, usando (C).

En el caso de sistemas formados por moléculas, el movimiento de estas se estudia considerando la traslación del centro de masa y la rotación alrededor de este. Para este tipo de sistemas se debe especificar las coordenadas del centro de masa y los cuaterniones de cada molécula, así como la velocidad del centro de masa y la velocidad angular ω . El algoritmo que presentamos a continuación está descrito en Ref. [28] y es como sigue:

Al tiempo $t = 0$ se conocen las velocidades y las coordenadas cartesianas del centro de masa, y los cuaterniones de cada molécula, además al tiempo $t = -\frac{1}{2}\Delta t$ se conocen las velocidades angulares de cada molécula.

- Al inicio de la simulación se determina la fuerza que actúa en cada molécula, $F(t)$, utilizamos la ecuación (A) para calcular la posición del centro de masa al tiempo $t+\Delta t$, $r(t+\Delta t)$, después utilizamos la ecuación (B) para calcular la velocidad del centro de masa al tiempo $t+\frac{1}{2}\Delta t$, $v(t+\frac{1}{2}\Delta t)$. Debemos señalar que todavía no podemos evaluar $v(t+\Delta t)$, ya que aún no conocemos los cuaterniones de las moléculas, que son necesarios para conocer $F(t+\Delta t)$.
- Al tiempo $t = 0$ se calcula la torca τ' , en cada molécula en el sistema de ejes del cuerpo.

$$\tau'(t) = \sum_i r_i \times F_i \quad (2.33)$$

donde F_i es la fuerza que actúa en el sitio i de la molécula, r_i es el vector que va del centro de masa de la molécula al sitio i . Posteriormente se calcula la torca en el sistema de ejes fijo mediante la matriz transpuesta

$$\tau(t) = \tilde{A} r'(t) \quad (2.34)$$

• Al tiempo $t - \frac{1}{2}\Delta t$ se conocen las velocidades angulares $w'(t - \frac{1}{2}\Delta t)$, por lo que es posible calcular el momento angular L'

$$L'(t - \frac{\Delta t}{2}) = \sum_i m_i (r_i \times (w' \times r_i)) \quad (2.35)$$

se calcula el momento angular en el sistema de ejes fijo.

$$L(t - \frac{\Delta t}{2}) = \tilde{\lambda} L'(t - \frac{\Delta t}{2}) \quad (2.36)$$

• Se calcula L al tiempo $t = 0$, mediante una ecuación similar a (2.22).

$$L(t) = L(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2} \tau(t) \Delta t \quad (2.37)$$

ahora se calcula $L'(t)$

$$L'(t) = A \tau L(t), \quad (2.38)$$

una vez que se conoce $L'(t)$, es posible conocer las componentes de la velocidad angulares w'_x, w'_y y w'_z .

• Se calculan las derivadas temporales de los cuaterniones al tiempo t .

$$\dot{Q}(t) = \begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ w'_x \\ w'_y \\ w'_z \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

en la ecuación anterior, tanto los cuaterniones, (q_0, q_1, q_2, q_3) , como las componentes de la velocidad angular $(w'_x, w'_y$ y $w'_z)$, están dadas al tiempo t .

- Mediante una ecuación similar a (2.22) se calculan los cuaterniones al tiempo $t+\frac{1}{2}\Delta t$.

$Q(t+\frac{1}{2}\Delta t)$

$$Q\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = Q(t) + \dot{Q}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)dt. \quad (2.40)$$

- Calculamos el momento angular al tiempo $t+\frac{1}{2}\Delta t$.

$$L\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = L\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) + \tau(t)\Delta t \quad (2.41)$$

transformamos el momento angular $L(t+\frac{1}{2}\Delta t)$ al sistema de ejes del cuerpo

$$L\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = AL\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.42)$$

Ahora es posible calcular las componentes de la velocidad angular en el sistema de ejes del cuerpo, w'_x, w'_y y w'_z .

- Calculamos las derivadas temporales de los cuaterniones al tiempo $t+\frac{1}{2}\Delta t$, exactamente igual que en (2.39). En este caso los cuaterniones, (q_0, q_1, q_2, q_3) , como las componentes de la velocidad angular $(w'_x, w'_y$ y $w'_z)$, están dadas al tiempo $t+\frac{1}{2}\Delta t$. Ver (2.40).
- Calculamos los cuaterniones al tiempo $t+\Delta t$.

$$Q(t+\Delta t) = Q(t) + \dot{Q}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t. \quad (2.43)$$

- Ahora ya conocemos el centro de masa y los cuaterniones al tiempo $t+\Delta t$, por lo que es posible evaluar $F(t+\Delta t)$. Entonces podemos calcular las velocidades al tiempo $t+\Delta t$ utilizando la ecuación (C).

Aplicando el algoritmo anterior hemos calculado la posición (centro de masa y cuaterniones) y velocidad (velocidad del centro de masa y velocidad angular) a un tiempo posterior Δt . Es decir hemos avanzado en la simulación un paso de tiempo Δt . Este algoritmo es aplicado un



número de veces lo suficientemente grande para obtener promedios termodinámicos, de acuerdo a la ecuación (1.2).

El algoritmo descrito arriba (algoritmo de Verlet) es un esquema para estudiar la evolución natural de un sistema clásico de N partículas en un volumen V . En estas simulaciones la energía total E es una constante de movimiento. En estas simulaciones los promedios temporales obtenidos son equivalentes a los promedios de ensambles en un ensemble microcanónico o ensemble NVE . Sin embargo, algunas veces es más conveniente efectuar simulaciones donde la temperatura y no la energía es una constante de movimiento (ensemble canónico o ensemble NVT) o donde la presión es una constante en lugar del volumen (ensemble NPH) o bien simulaciones bajo temperatura y presión constantes (ensemble NPT). Para lograr lo anterior dos diferentes soluciones han sido propuestas. Una es basada en la idea de se puede efectuar una simulación en otro ensemble al mezclar los movimientos clásicos de una simulación DM con ciertos movimientos de una simulación MC [30]. La segunda opción es completamente dinámica y consiste en una reformulación de las ecuaciones de Lagrange de movimiento. Estos métodos tienen la ventaja de una simulación isotérmica y/o isobárica sin sacrificar la descripción dinámica del sistema.

En especial estamos interesados en efectuar simulaciones bajo un ensemble isobárico-isotérmico NPT . Así solo describiremos el método que hemos elegido para efectuar la simulación bajo este ensemble

ENSAMBLE *NPT*

En una simulación donde la temperatura es constante la energía del sistema fluctúa, así que para simular tal sistema se necesita algún mecanismo que nos permita introducir tales fluctuaciones de energía. Berendsen et al. [32], propone acoplar nuestro sistema a una reserva de calor con temperatura fija T_0 . Tal acoplamiento es llevado a cabo insertando términos de fricción y estocásticos en la ecuación de movimiento, dando como resultado la ecuación de Langevin

$$m_i v_i = F_i - m_i \gamma_i v_i + R(t) \quad (2.44)$$

donde γ_i determina la fuerza del acoplamiento y R es una variable estocástica gaussiana con intensidad

$$\langle R_i(t) R_j(t + \tau) \rangle = 2m_i \gamma_i k T_0 \delta(\tau) \delta_{ij} \quad (2.45)$$

A través de la ecuación de Langevin el sistema no sólo se acopla al baño de calor, sino también localmente a un ruido aleatorio. Por conveniencia se escoge que la constante de fricción sea igual para todas las partículas : $\gamma_i = \gamma$.

La dependencia de la temperatura T con el tiempo se obtiene de la derivada de la energía cinética K :

$$\frac{dK}{dt} = \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t+dt)}{2} - \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{2}}{dt} \quad (2.46)$$

además

$$dv_i = v_i(t+dt) - v_i(t)$$

$$dv_i = \frac{1}{m_i} \int_t^{t+dt} (F_i(t) - m_i \gamma v_i(t) + R_i(t)) dt. \quad (2.47)$$

Combinando las ecuaciones (2.44), (2.45), (2.46) y (2.47) obtenemos

$$\frac{dK}{dt} = \sum_{i=1}^N v_i F_i + 2\gamma \left(\frac{3Nk}{2} T_0 - K \right) \quad (2.48)$$

El primer término de la ecuación anterior es la derivada de la energía potencial respecto al tiempo, el segundo término describe el acoplamiento al baño de calor. En términos de temperatura este término extra se lee

$$\frac{dT}{dt} = 2\gamma(T_0 - T) \quad (2.49)$$

lo anterior representa el escalamiento de las velocidades por paso de tiempo al pasar de v a λv , esto es

$$\frac{dK}{dt} = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{\frac{1}{2} m (\lambda v)^2 - \frac{1}{2} m v^2}{dt} = \frac{3}{2} Nk \frac{dT}{dt} \quad (2.50)$$

al sustituir (2.49) en (2.50) y despejando λ obtenemos

$$\lambda = \left[1 + 2\gamma dt \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}. \quad (2.51)$$

Es común escribir la ecuación anterior como

$$\lambda = \left[1 + \frac{dt}{\tau_\gamma} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.52)$$

donde $\tau_\gamma = 1/(2\gamma)$ es conocida como la constante de acoplamiento. Lo anterior significa que a las velocidades de las partículas deben reescalarse por el factor λ a cada paso de tiempo. Este

escalamiento en las velocidades restringen el valor de $\Sigma\Delta(\frac{1}{2}mv^2)$ a un valor dado y puede ser comprobado usando un multiplicador de Lagrange.

Para lograr mantener la presión constante Berendsen [32] propone el acoplamiento del sistema a un baño a presión constante bajo los mismos términos que se usaron para mantener la temperatura constante, por lo tanto, un término extra es añadido a las ecuaciones de movimiento que afectan los cambios de presión

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (2.53)$$

donde P_0 es la presión del baño y τ_p es la constante de acoplamiento al baño. De esta manera un término extra debe ser añadido en la ecuación $\dot{x} = v$, y debe ser proporcional a x .

$$\dot{x} = v + \alpha x \quad (2.54)$$

lo mismo debe ocurrir para la celda cúbica de simulación de longitud l

$$\dot{l} = \alpha l \quad (2.55)$$

lo que nos lleva a

$$\dot{V} = 3\alpha V \quad (2.56)$$

El cambio en la presión está relacionado con la compresibilidad isotérmica β

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\alpha}{\beta} \quad (2.57)$$

por lo tanto

$$\alpha = -\frac{\beta}{3\tau_p} (P_0 - P). \quad (2.58)$$

De esta forma la ecuación modificada de movimiento es

$$\dot{x} = v - \frac{\beta}{3\tau_p} (P_0 - P)x \quad (2.59)$$

Esta ecuación representa el escalamiento de las coordenadas x y la longitud de la celda de simulación l (hemos asumido un escalamiento isotrópico). Este escalamiento es por paso de tiempo de x a μx y de l a μl . Así que

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= 3\alpha V \\ \frac{(\mu l)^3 - (l)^3}{\Delta t} &= 3\alpha V \end{aligned} \quad (2.60)$$

al sustituir (2.58) en (2.60) y despejando μ encontramos

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t \beta}{\tau_r} (P_v - P) \right]^{1/3} \quad (2.61)$$

Conforme transcurre la simulación, todas las coordenadas y longitudes de la celda de simulación deberán ser escaladas por el factor μ para lograr la simulación a presión constante.

Las ecuaciones (2.52) y (2.61) se utilizan junto con el algoritmo de Verlet para lograr una simulación en el ensamble NPT . Lo anterior se implementa como sigue: De acuerdo al algoritmo de Verlet al tiempo $t=0$ se conocen las posiciones $r(t=0)$ y la velocidad del centro de masa $v(t=0)v$ y los cuaterniones $Q(t=0)$ de cada molécula, al tiempo $t = -\Delta t/2$ se conoce la velocidad angular $w(t = -\Delta t/2)$ de cada molécula. Al aplicar el algoritmo de Verlet se calcula $r(t = \Delta t)$, $v(t = \Delta t)$, $Q(t = \Delta t)$ y $w(t = \Delta t/2)$. Después de este primer paso se pueden evaluar la temperatura y la presión, por lo que es posible evaluar los valores de λ (2.52) y μ (2.61) con estos valores se recalculan todas las posiciones y velocidades del centro de todas las moléculas, además de las longitudes de la celda de simulación, con estos nuevos valores se vuelve a aplicar el algoritmo de Verlet y así hasta terminar la simulación.

En la literatura pueden ser encontrados otros métodos para efectuar simulaciones en otros ensamble. Por ejemplo Andersen [33] acopla el sistema a un baño de calor que impone la temperatura deseada. Este baño de calor es representado por fuerzas estocásticas que actúan ocasionalmente en partículas seleccionadas aleatoriamente. Otros algoritmos pueden ser encontrados en [34-35].

PROMEDIOS TERMODINÁMICOS

En los capítulos previos hemos centrado nuestra atención en los detalles de la simulación misma, esto es, calcular la trayectoria en el espacio fase de un sistema formado por N partículas. En este capítulo pondremos nuestra atención al análisis de las trayectorias calculadas. Este análisis involucra la evaluación de propiedades macroscópicas, propiedades que no se aplican a las partículas individuales sino al sistema entero. Para efectuar este análisis evaluaremos las siguientes cantidades a cada paso de tiempo. Ya que para efectuar una simulación es necesario conocer el potencial de interacción molecular, entonces la evaluación de la energía potencial $U(r^N)$ del sistema no presenta mayor problema. De la misma manera se puede evaluar fácilmente la fuerza que siente cada partícula. Para calcular la energía total E del sistema, necesitamos conocer la energía cinética $K(p^N)$ del sistema.

$$E = K(p^N) + U(r^N). \quad (3.1)$$

En el caso de sistemas formados por N átomos la energía cinética es

$$K(p^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i \cdot p_i \quad (3.2)$$

Cuando el sistema está formado por N moléculas rígidas, la energía cinética es la contribución de la traslación del centro de masa y su rotación alrededor de este:

$$K = K_{\text{TRASL}} + K_{\text{ROT}} \quad (3.3)$$

donde

$$K_{\text{TRASL}} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i \cdot p_i \quad (3.4)$$

$$K_{\text{ROT}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N w_i \cdot I \cdot w_i \quad (3.5)$$

donde I es el tensor de inercia de la molécula, w_i es la velocidad angular de la molécula. La temperatura puede ser calculada usando el teorema virial que se escribe como [28]

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T \quad (3.6)$$

que en el caso de sistema formado de átomos se obtiene

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{m_i} \right\rangle = 2 \langle K \rangle = 3Nk_B T. \quad (3.7)$$

La ecuación anterior es conocida como el principio de equipartición, que señala una energía promedio de $kT/2$ por grado de libertad, así la temperatura a cada paso de tiempo será calculada como:

$$T = \frac{2 \langle K \rangle}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (3.8)$$

cuyo promedio será igual a la temperatura termodinámica del sistema. Cuando se tienen sistemas moleculares es más fácil hablar de N átomos sujetos a restricciones moleculares, por

lo que el número de grados de libertad será $3N - N_C$, donde N_C es el número total de restricciones internas definidas por el modelo, las que pueden ser ángulos fijos o longitudes de enlaces fijas. Entonces la temperatura instantánea de un sistema molecular es

$$T = \frac{2K}{fk_B} = \frac{2(K_{TRANV.} + K_{ROT})}{fk_B} \quad (3.9)$$

En nuestro caso de estudio nuestros sistemas están formados por N moléculas de agua, cada una formada por tres átomos y cada molécula tiene un ángulo fijo y dos enlaces fijos, así los grados de libertad son:

$$f = (3)(3)(N) - (3)(N) \quad (3.10)$$

La presión es calculada de la siguiente manera. Imaginemos una área inmersa en nuestro sistema orientada perpendicularmente al eje X , como el la figura 3.1a). La presión es definida como la fuerza por unidad de área que actúa normal a la superficie A ,

$$P_x = \frac{F_x}{A} \quad (3.11)$$

Así, la presión es un flujo de momento. En general este momento está compuesto por dos partes, a) P_m es el momento llevado por los átomos cuando cruzan el área en el tiempo dt , y b) P_f es la transferencia de momento como resultado de las fuerzas que actúan entre átomos que caen en diferentes lados de la superficie, así

$$P_x = P_{m,x} + P_{f,x} \quad (3.12)$$

$P_{m,x}$ es evaluado como sigue. Construimos un cilindro de área dS perpendicular a nuestra área, como se ve en la figura 4.1b). Definimos a $N(v_x)dv_x$ como el número de átomos que tienen velocidad entre v_x y $v + dv_x$ y cruzan nuestro elemento en dt y $f(v_x)dv_x$ es la fracción de átomos

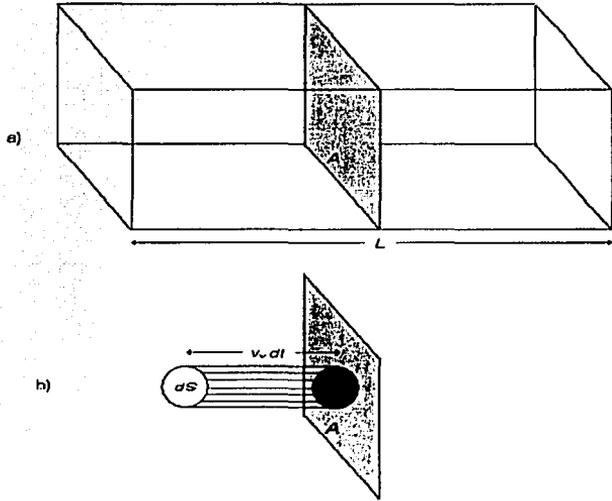


FIGURA 3.1 a) Plano imaginario insertado en la celda de simulación a lo largo del eje X. b) Elemento de volumen de área dS . Las partículas que cruzan el área dS , deben estar dentro del cilindro.

con la velocidad especificada. Entonces el momento total transportado por las partículas a través de dS por unidad de área en la unidad de tiempo es

$$P_{mX} = \int m v_x^2 \frac{N}{V} f(v_x) dv_x, \quad (3.13)$$

la integral anterior es proporcional al promedio de v_x^2 de acuerdo a la distribución de Boltzmann, así

$$P_{mX} = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2} \quad (3.14)$$

Promediando sobre el tiempo encontramos

$$\langle P_{mX} \rangle = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle = \frac{2N}{V} \langle K_X \rangle \quad (3.15)$$

donde K_X es la energía cinética por átomo. Al repetir el procedimiento en los ejes Y y Z encontramos finalmente

$$P_m = \frac{2N}{3V} (\langle K_X \rangle + \langle K_Y \rangle + \langle K_Z \rangle) = \frac{2N}{3V} \langle K \rangle \quad (3.16)$$

El segundo término de (3.12) es la fuerza total por unidad de área que actúa normal a la superficie A , donde las fuerzas son causadas por partículas a ambos lados de esta superficie, por lo que escribimos

$$P_{fX} = \frac{1}{Area} \sum_i \sum_j'' F_{ij} \cdot \hat{x} \quad (3.17)$$

donde \hat{x} es un vector unitario en la dirección positiva del eje X y los subíndices de las sumatorias son como sigue, la i corre para todos las partículas de un lado de la superficie y la j para todas las partículas del otro lado de la superficie. Promediando para todas las posibles posiciones de la superficie A que está colocada a lo largo del eje X , obtenemos

$$\bar{P}_{fX} = \frac{1}{Area \times L} \int_0^L \sum_i \sum_j'' F_{ij} dx, \quad (3.18)$$

ahora etiquetamos a cada uno de los N átomos de 1 a N en orden secuencial de acuerdo a su posición

$$x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_N$$

y dividimos la longitud L en $N+1$ intervalos de longitud

$$\Delta x_i = x_{i+1} - x_i = x_{i+1} - x_i \quad (3.19)$$

Ahora usamos una suma sobre estos intervalos Δx_i para aproximar la integral en (3.18).

$$\bar{P}_{fX} = \frac{1}{V} \sum_{k=0}^N \sum_i \sum_j'' F_{i,j} \Delta x_i \quad (3.20)$$

Notamos que el primer y el último intervalo Δx_0 y Δx_N de (3.20) no contribuyen a la sumatoria, además cuando la superficie está entre el átomo k y el átomo $k+1$, el índice i corre de 1 a k y el índice j corre de $k+1$ a N , así

$$\bar{P}_X = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^k \sum_{j=k+1}^N F_{x,y} x_{k,k+1}. \quad (3.21)$$

La ecuación anterior se puede reorganizar como

$$\bar{P}_X = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{x,y} \sum_{k=i}^j x_{k,k+1}, \quad (3.22)$$

pero

$$\sum_{k=i}^j x_{k,k+1} = x_y, \quad (3.23)$$

entonces (3.22) queda como

$$\bar{P}_X = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{x,y} x_y. \quad (3.24)$$

Debemos recordar que este promedio es hecho en un sólo instante, por lo que al promediar sobre el tiempo encontramos

$$\langle P_X \rangle = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \langle F_{x,y} x_y \rangle. \quad (3.25)$$

Al repetir este procedimiento en la direcciones Y y Z encontramos

$$\langle P_T \rangle = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N [\langle F_{x,y} x_y \rangle + \langle F_{y,z} x_y \rangle + \langle F_{z,y} x_y \rangle], \quad (3.26)$$

o simplemente

$$\langle \bar{P}_T \rangle = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} F_{i,j} \cdot r_{ij} \right\rangle. \quad (3.27)$$

Al combinar las ecuaciones (3.16) y (3.27), la expresión final para la presión es

$$P = \frac{2N}{3V} \langle K \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} F_{ij} \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (3.28)$$

En nuestro caso tratamos con moléculas, por lo que F_{ij} es la fuerza que ejerce la molécula j sobre la molécula i , como si esta fuerza actuara en el centro de masa de la molécula i .

A largo de las simulaciones que efectuamos, tanto la presión, como la temperatura serán evaluadas a cada paso de tiempo de acuerdo a las ecuaciones (3.9) y (3.28). La evaluación de estas variables, así como la de otras más (densidad, energía potencial, etc), es de suma importancia ya que a partir de ellas se determinan los valores macroscópicos de las variables que caracterizan al sistema. Así mismo, al observar la evolución temporal de estas variables, decidiremos cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio, lo anterior será decidido cuando los valores de la variable no fluctúen de manera considerable.

MODELOS MOLECULARES

DEL AGUA

Como hemos visto en los capítulos anteriores, la simulación consiste fundamentalmente de dos partes, la primera es desarrollar un modelo molecular y la segunda en utilizar este modelo en una simulación. En este sentido no es nuestro objetivo desarrollar un nuevo modelo, por esta razón utilizamos modelos ya establecidos para efectuar simulaciones de diferentes fases del agua en condiciones extremas de temperatura y presión. Hemos señalado que los resultados de una simulación dependen fuertemente del potencial de interacción molecular, así que para realizar simulaciones, primeramente se debe contar con un potencial de interacción molecular. Otro detalle que se debe tomar en cuenta es la estructura de la molécula de agua y como hemos mencionado, no consideraremos los movimientos intramoleculares, es decir las moléculas de agua serán tratadas como cuerpos rígidos.

Para efectuar nuestras simulaciones optamos por dos modelos moleculares del agua, el modelo TIP4P y el modelo TIP5P. Hemos escogido estos dos potenciales por las siguientes razones: El potencial TIP4P [37] fue elegido por haber sido ampliamente utilizado en la literatura para simular no solo hielo Ih, sino también otros hielos, obteniendo en la mayoría de los casos resultados satisfactorios, ver Ref. [11-24].

El modelo TIP5P fue desarrollado en 2000 por M.W. Mahoney y W. L. Jorgensen [38] para reproducir la densidad del agua líquida en un amplio intervalo de temperaturas a 1 atm de presión. Al probar este modelo en otras condiciones, se encontró que reproduce con un error promedio menor al 2% la densidad del agua líquida a 25°C en un intervalo de presión de 1 atm a 10000 atm, por lo tanto, este modelo es un buen candidato para realizar simulaciones de otros hielos que se forman a presiones elevadas. A continuación describiremos a detalle cada modelo.

MODELO TIP4P

Este modelo consiste de moléculas de agua rígidas, donde los hidrógenos están a una distancia de 0.9572 Å del átomo de oxígeno y el ángulo formado por los átomos de hidrógeno y el átomo de oxígeno es de 104.52°. Además cada hidrógeno posee una carga positiva de 0.52 e (e es la carga del electrón), en este modelo hay una carga negativa M de dos veces la carga en el hidrógeno, es decir 1.04 e^- , localizada en la bisectriz del ángulo HOH a 0.15 Å del átomo de oxígeno, ver figura 4.1. El potencial, como hemos mencionado, es por pares de moléculas. Este es constituido por un potencial tipo Lennard-Jones entre los átomos de oxígeno de

distintas moléculas, y un potencial coulombico entre cargas de distintas moléculas.

Recalcamos que no existen interacciones entre cargas o átomos de la misma molécula, entonces escribimos el potencial como:

$$U(r) = 4\epsilon k \left[\left(\frac{\sigma}{r_{Ox,Ox'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{Ox,Ox'}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

donde $r_{Ox,Ox'}$ es la distancia entre los átomos de oxígeno, r_{ij} es la distancia entre dos cargas de moléculas diferentes. Al desarrollar el potencial encontramos:

$$U(r) = 4\epsilon k \left[\left(\frac{\sigma}{r_{Ox,Ox'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{Ox,Ox'}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q_M q_{M'}}{r_{M,M'}} + \frac{q_M q_{H1}}{r_{M,H1}} + \frac{q_M q_{H2}}{r_{M,H2}} + \frac{q_{H1} q_{M'}}{r_{H1,M'}} + \frac{q_{H1} q_{H2}}{r_{H1,H2}} + \frac{q_{H2} q_{M'}}{r_{H2,M'}} + \frac{q_{H2} q_{H1}}{r_{H2,H1}} + \frac{q_{H2} q_{H2'}}{r_{H2,H2'}} \right] \quad (4.2)$$

Donde hemos usado las "comillas" para diferenciar una molécula de otra, así $r_{M,M'}$ es la distancia entre las cargas M de diferentes moléculas. La carga del hidrógeno 1 es q_{H1} , la carga del hidrógeno 1 de otra molécula será $q_{H1'}$ y así sucesivamente. Los valores de los demás términos son: $\sigma = 3.15365 \text{ \AA}$, $\epsilon = 78.193 \text{ K}$, $1/4\pi\epsilon_0 = 8.988 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$, $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ y $e = 1.9 \times 10^{-19} \text{ C}$ [43].

La fuerza entre dos moléculas de agua se calcula de acuerdo a (2.29) como

$$F(r) = \vec{r} \frac{24\epsilon k}{r_{Ox,Ox'}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{Ox,Ox'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{Ox,Ox'}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q_M q_{M'}}{r_{M,M'}^2} + \frac{q_M q_{H1}}{r_{M,H1}^2} + \frac{q_M q_{H2}}{r_{M,H2}^2} + \frac{q_{H1} q_{M'}}{r_{H1,M'}^2} + \frac{q_{H1} q_{H2}}{r_{H1,H2}^2} + \frac{q_{H2} q_{M'}}{r_{H2,M'}^2} + \frac{q_{H2} q_{H1}}{r_{H2,H1}^2} + \frac{q_{H2} q_{H2'}}{r_{H2,H2'}^2} \right] \quad (4.3)$$

en este caso se considera que todas las fuerzas actúan en el centro de masa de la molécula y

\vec{r} es un vector unitario que va del centro de masa de una molécula al otro.

Una observación de este modelo es que cuando se desarrollo sólo se probó a 25°C y 1 atm de presión. Obteniendo buena concordancia entre la densidad calculada y la reportada experimentalmente, lo mismo ocurre con el ΔH_{vap} , la capacidad calorífica, sin embargo el modelo no reproduce eficientemente el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica. Posteriores trabajos [39] muestran que el máximo de la densidad del agua líquida utilizando este modelo está aproximadamente a -25°C.

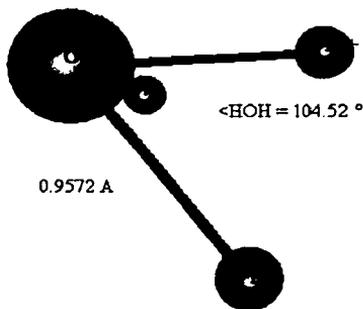


FIGURA 5.1 Modelo TIP4P para la molécula de agua, en el se indica la carga M localizada en la bisectriz del Angulo HOH a 0.15 \AA del átomo de oxígeno.

MODELO TIP5P

En este modelo la molécula de agua presenta la misma geometría que en el modelo TIP4P. Para este modelo se cuenta con dos sitios de interacción cargados negativamente $M1$ y $M2$ y se encuentran localizados simétricamente por encima y por debajo del plano que forma la

molécula de agua, ver figura 4.2. En este modelo cada hidrógeno posee una carga positiva de $0.241 e^-$, en los sitios M hay una carga negativa de igual magnitud que en los hidrógenos, el ángulo formado por las cargas M1, M2 y el átomo de oxígeno es de 109.47° . El potencial de

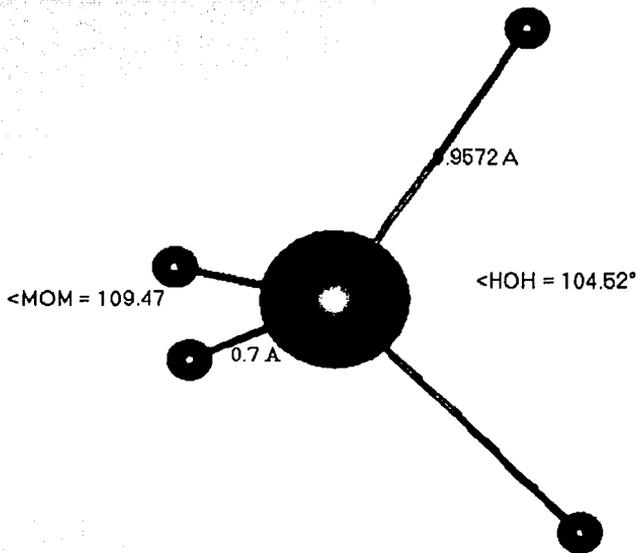


FIGURA 6.2 Modelo TIP5P para la molécula de agua, en el se indica la cargas M1 y M2 localizada asimétricamente al plano de la molécula de agua a 0.70 \AA del átomo de oxígeno.

interacción es idéntico al de la ecuación (4.1), sin embargo al desarrollarlo tendrá más términos que en las ecuaciones (4.2) y (4.3), la diferencia está en los parámetros σ y ϵ que para este modelo tienen los siguientes valores: $\sigma = 3.12 \text{ \AA}$, $\epsilon = 80.528 \text{ K}$. En la tabla 4.1 se enlistan los parámetros de ambos modelos.

Este nuevo modelo reproduce exitosamente el máximo de la densidad del agua líquida. también reproduce adecuadamente la constante dieléctrica del agua a 1 atm en un intervalo de 0°C a 100°C.

	q_H / e	$\sigma / \text{Å}$	ϵ / K	$r_{OH} / \text{Å}$	$\langle HOH \rangle$	$r_{MO} / \text{Å}$	$\langle MOM \rangle$
TIP4P	0.52	3.15365	78.193	0.9572	104.52	0.15	-
TIP5P	0.241	3.12	80.528	0.9572	104.52	0.70	109.47

TABLA 4.1 Parámetros de los modelos TIP4P y TIP5P.

En la literatura pueden ser encontrados otros modelos moleculares del agua como el ST2 [40] el modelo MCY [41], el SPC [42], así como los modelos TIPS [43] y el SPC/E [38].

Ya que ambos modelos presentan la misma geometría, los dos tienen los mismos momentos de inercia I_{xx} , I_{yy} y I_{zz} , que se calculan de acuerdo a la ecuación (2.35)

$$L' = \sum_i m_i (r_i \times (w \times r_i)),$$

donde r_i es la distancia entre el átomo i y el centro de masa de la molécula y m_i es la masa del átomo i . Al efectuar el triple producto vectorial encontramos

$$\begin{aligned} L_x' &= I_{xx} w'_x + I_{xy} w'_y + I_{xz} w'_z \\ L_y' &= I_{yx} w'_x + I_{yy} w'_y + I_{yz} w'_z \\ L_z' &= I_{zx} w'_x + I_{zy} w'_y + I_{zz} w'_z \end{aligned} \quad (4.4)$$

Sin embargo, en las ecuaciones anteriores se tiene que $I_{xy} = I_{xz} = I_{yx} = I_{yz} = I_{zx} = I_{zy} = 0$, por lo tanto

$$\begin{aligned} L_x' &= I_{xx} w_x \\ L_y' &= I_{yy} w_y \\ L_z' &= I_{zz} w_z \end{aligned} \quad (4.5)$$

donde

$$\begin{aligned}
I_{xx} &= m_{Ox}(r_{Ox}^2 - X_{Ox}^2) + m_{H1}(r_{H1}^2 - X_{H1}^2) + m_{H2}(r_{H2}^2 - X_{H2}^2) \\
I_{yy} &= m_{Ox}(r_{Ox}^2 - Y_{Ox}^2) + m_{H1}(r_{H1}^2 - Y_{H1}^2) + m_{H2}(r_{H2}^2 - Y_{H2}^2) \\
I_{zz} &= m_{Ox}(r_{Ox}^2 - Z_{Ox}^2) + m_{H1}(r_{H1}^2 - Z_{H1}^2) + m_{H2}(r_{H2}^2 - Z_{H2}^2)
\end{aligned}
\tag{4.6}$$

De esta manera se pueden calcular las velocidades angulares que se utilizan en la ecuación (2.38) del algoritmo de Verlet, que fue descrito en el capítulo 2 de esta tesis.

ESTRUCTURAS SÓLIDAS DEL AGUA

Como se ha dicho anteriormente el agua forma un gran número de fases sólidas (12 fases conocidas hasta la fecha [1,44]), conocidas como hielos. En la figura 5.1 se muestra el diagrama de fases del agua en un amplio rango de temperatura y presión.

En todas sus estructuras sólidas, el agua está enlazada con otras cuatro moléculas de agua a través de una red de puentes de hidrógeno en una forma tetrahedral. La orientación de las moléculas de agua, es decir la dirección en que cada molécula se enlaza con cada uno de sus cuatro vecinos, puede variar de un arreglo completamente irregular, tal como el hielo I_h, a un arreglo completamente regular, como el hielo II. El primer caso es conocido como una estructura protón desordenada y el segundo caso se llama estructura protón ordenada. No importa si la estructura es ordenada o desordenada, esta debe cumplir con las reglas de Bernal-Folwer [45], que dicen:

- a) Cada átomo de oxígeno está enlazado a dos átomos de hidrógeno para formar una molécula de agua.
- b) Cada molécula de agua está orientada para que sus dos átomos de hidrógeno señalen directamente hacia dos de los cuatro átomos de oxígeno que rodean a la molécula de agua.
- c) La orientación de las siguientes moléculas de agua es tal que, sólo un átomo de hidrógeno cae entre cada par de átomos de oxígeno.
- d) Bajo condiciones ordinarias el hielo puede existir en cualquier configuración de un gran número de configuraciones posibles. Ver figura 5.2.

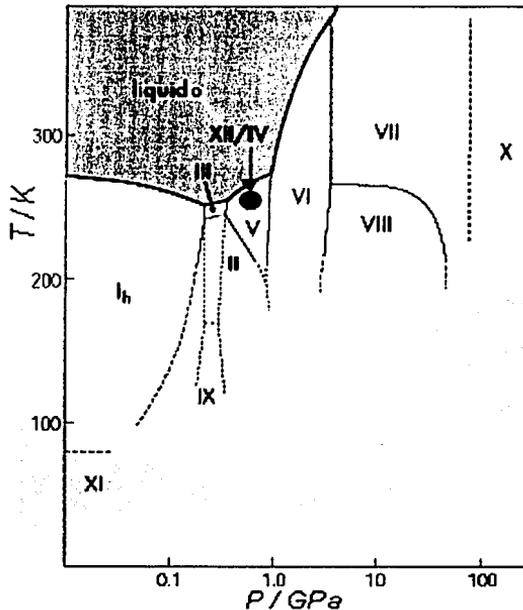


FIGURA 5.1. Diagrama de fases del agua [1]. Note que la escala de la presión es logarítmica.

Este gran número de fases atestigua la gran versatilidad estructural de la molécula de agua. Cuando el hielo es sometido a presión la tensión de los puentes de hidrógeno conduce a un rompimiento de la red de enlaces, con el subsecuente reordenamiento de las moléculas, formando una diferente estructura de densidad más alta. A presiones menores de 0.2 GPa, las moléculas de agua adoptan estructuras muy abiertas como el hielo I y II, mientras que a presiones por arriba de 0.6 GPa la estructura del hielo se acomoda formando dos estructuras interpenetradas, (hielos VI, VII y VIII).

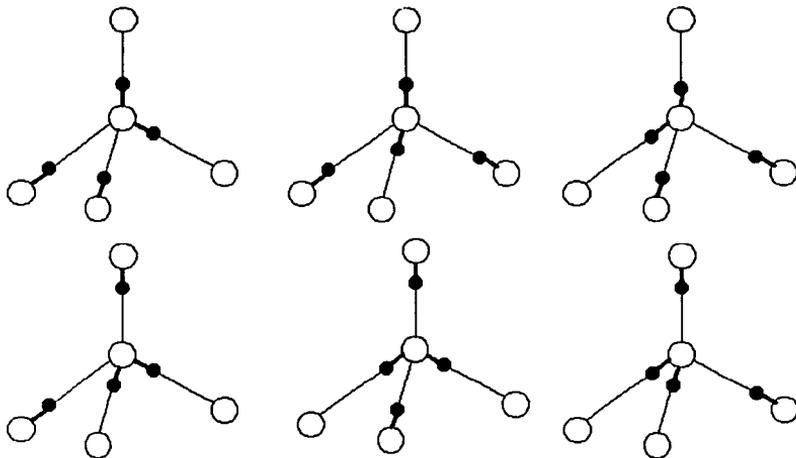


FIGURA 5.2. Los seis posibles arreglos de los átomos de hidrógeno en los cuatro enlaces que rodean a cada átomo de oxígeno. ● hidrógenos, O Oxígenos.

Para el hielo V, que es termodinámicamente estable entre 0.35 y 0.6 GPa y temperaturas menores de 265K aproximadamente, este adopta una estructura sumamente complicada con una alta tensión, es decir los ángulos formados por las moléculas de agua van desde 87° hasta

134°. Una forma metaestable del agua, el hielo IV existe dentro de la región de estabilidad del hielo V, esto, junto con la alta tensión de la estructura del hielo V, sugiere que otras estructuras podrían ser casi tan estables bajo condiciones similares. Al establecer la región de estabilidad del hielo V se encontró evidencia de otras fases metaestables [46]. Similares resultados se han encontrado al estudiar hielo III [47]. Por las razones anteriores y considerando que la mayoría de las simulaciones realizadas hasta la fecha se han centrado en el hielo Ih (la información disponible para hielo III es muy escasa), además de que las propiedades termodinámicas (ecuaciones de estado, capacidades caloríficas, etc.) de las otras fases no han sido bien establecidas, hemos decidido realizar simulaciones del hielo III y V. En nuestro conocimiento simulaciones para hielo V no han sido reportadas en la literatura.

HIELO III

El hielo III es termodinámicamente estable entre 240 y 260 K y 2.2 y 3.4 Kbar. Su estructura está basada en una celda tetragonal que contiene doce moléculas, con parámetros $a = b = 6.675 \text{ \AA}$ y $c = 6.955 \text{ \AA}$ a 240K y 2.5 Kbar. Cada átomo de oxígeno tiene cuatro vecinos cercanos a distancias entre 2.76 y 2.80 \AA . Los átomos de hidrógeno están a aproximadamente 1 \AA de los átomos de oxígeno siguiendo las reglas del hielo. De acuerdo a la figura 5.2 cada oxígeno presenta un conjunto de seis ángulos con sus vecinos, la estructura del hielo III es tal que sólo se tienen dos conjuntos diferentes de ángulos.

Hasta los trabajos de Londono, Kuhs y Finney [48], se pensaba que la orientación de las moléculas de agua era completamente aleatoria. Cuidadosas medidas de la estructura del hielo

III han sido efectuadas recientemente por Lobban, Finney and Kuhs [49]. Ellos encontraron el grado de desorden de los átomos de hidrógeno, es decir el hielo III es parcialmente desordenado. Existe la estructura equivalente al hielo III completamente ordenada llamada hielo IX.

HIELO V

La región de estabilidad del hielo V se encuentra entre 210 y 270 K y 3.4 y 6.3 Kbar. La estructura del hielo V está basada en una celda unitaria monoclinica que contiene 28 moléculas de agua. Los parámetros de la celda son $a = 9.0926 \text{ \AA}$, $b = 7.5409 \text{ \AA}$, $c = 10.2547 \text{ \AA}$ y $\beta = 109.144^\circ$, a 234 K y 5 Kbar. El hielo V presenta cuatro conjuntos de ángulos diferentes entre un oxígeno y sus cuatro vecinos cercanos, estos ángulos varían desde 82° hasta 132° . Al igual que el hielo III, medidas de propiedades dieléctricas [50], consideraciones entrópicas [51] y los trabajos sobre la estructura de Kamb, et. al [52] y Hamilton et. al. sugerían que el hielo V era protón desordenado dentro de su región de estabilidad. Una vez más Lobban, Finney y Kuhs [49] encontraron la posición exacta de los átomos de oxígeno y el grado de desorden de los átomos de hidrógeno, por lo que el hielo V es parcialmente ordenado. Este orden es particularmente fuerte a través de ciertos enlaces. La versión ordenada del hielo V no existe, aunque en las Ref. [54] y [55] se habla de una transición protón ordenada – protón desordenada, pero ésta no ha sido confirmada. Tanto las estructuras del hielo III y hielo V reportadas por Lobban et al [49] serán utilizadas en esta investigación para generar la configuración inicial de las simulaciones.

Las estructuras de los demás hielos presenta diferentes tipos de celdas unitarias, pero tienen una característica muy interesante. El hielo Ih es desordenado, sin embargo el hielo XI es la versión ordenada del hielo Ih, la misma característica ocurre con el hielo III (desordenado) y IX (ordenado). En otras fases la densidad del hielo puede alcanzar valores superiores a 1.4 g/cm³, como el hielo V y XII [1].

En la tabla 6.1 se muestra un resumen de los principales rasgos de las diferentes fases sólidas del agua.

Estructura	Celda Unitaria	Moléculas por celda	Posición de los Hidrógenos	Referencia
Hielo Ih	Hexagonal	4	Desordenada	44
Hielo II	Rombohedral	12	Ordenada	56
Hielo III	Tetragonal	12	Desordenada	49
Hielo IV	Metaesable	Metaesable	Metaesable	Metaesable
Hielo V	Monoclínica	28	Desordenada	49
Hielo VI	Tetragonal	10	Desordenada	57
Hielo VII	Cúbica	2	Desordenada	57
Hielo VIII	Tetragonal	8	Ordenada	57
Hielo IX	Tetragonal	12	Ordenada	48
Hielo X	Sin datos	Sin datos	Sin datos	Sin datos
Hielo XI	Hexagonal	4	Ordenada	58
Hielo XII	Tetragonal	12	Desordenada	1

TABLA 5.1. Principales características de las diferentes fases sólidas del agua.

SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

Para efectuar las simulaciones computacionales de DM para los hielos III y V utilizamos el esquema de cuaterniones para especificar la orientación de las moléculas y el algoritmo de Verlet para integrar la ecuaciones de movimiento de cada molécula de agua, como lo describimos en el Capítulo 2. Todas las simulaciones se realizaron en un ensamble *NPT*. Para mantener la temperatura y presión constante hicimos uso del método de Berendsen [32] descrito en el Capítulo 2. Las condiciones de frontera periódicas fueron impuestas en las tres dimensiones. Para calcular la interacción entre las moléculas se utilizaron los modelos TIP4P y TIP5P descritos en el Capítulo 4. Para desarrollar este proyecto se creó un programa de computo propio, escrito en el lenguaje C++, el cual es capaz de realizar simulaciones de las distintas fases del agua, incluidas las fases líquida y gaseosa.

Para hielo III las simulaciones se llevaron a cabo con un cúmulo de 768 moléculas de agua, y para el hielo V el cúmulo contenía 756 moléculas. Estos cúmulos son de los más grandes que

se han usado en simulaciones DM para fases sólidas del agua. En todos los casos las interacciones más allá de 9 Å fueron ignoradas, basándonos en la separación de los centros de masa de las moléculas.

Para hielo III las simulaciones fueron hechas a varias temperaturas, todas ellas con una presión igual a 2500 bar (una línea isobárica). De la misma forma se efectuaron varias simulaciones a diferentes presiones con una temperatura igual a 246 K (una línea isotérmica). Para el hielo V se procedió de la misma manera, pero la presión elegida fue de 5000 bar y la temperatura de 238 K. Ver figura 6.1. Escogimos estas isotermas ya que se disponen de datos experimentales a esas condiciones [59], por lo que estas simulaciones nos indicarían si el modelo propuesto puede o no reproducir el experimento.

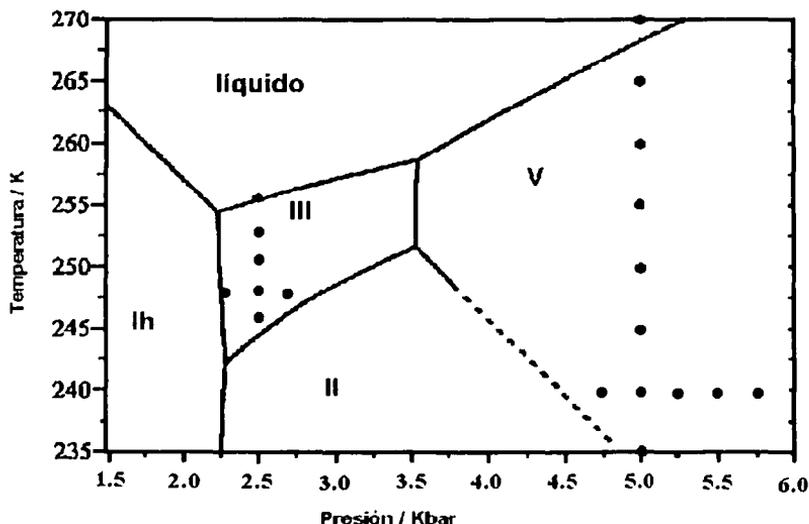


FIGURA 6.1. Diagrama de fases del agua. Los puntos corresponden a las condiciones donde se efectuaron las simulaciones.

Para todas las simulaciones se escogió un paso de tiempo $\Delta t = 2$ fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15}$ s). El valor de las constantes de acoplamiento para lograr la simulación a temperatura y presión constantes fueron $\tau_T = 1 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ y $\beta/\tau_P = 5000 \text{ Pa s}^{-1}$ respectivamente. Todas las simulaciones fueron hechas dentro de la región de estabilidad de cada hielo, (hay una excepción para cada hielo) ver figura 7.1. Todas las simulaciones consistieron de 2×10^5 pasos, 10^5 fueron utilizados para equilibrar el sistema y los siguientes 10^5 pasos para obtener promedios termodinámicos. Las velocidades iniciales fueron asignadas de acuerdo a la temperatura de interés, con una distribución de Boltzmann.

La manera de obtener la configuración inicial para ambos hielos se describe a continuación. Para el hielo III los átomos de oxígeno fueron puestos de acuerdo a los datos reportados por Lobban y Finney [49] en una celda unitaria tetragonal con constantes $a = b = 6.675 \text{ \AA}$ y $c = 6.955$, por razones computacionales los átomos de hidrógeno fueron puestos exactamente a 1 \AA de los átomos de oxígeno, en lugar de 0.9572 \AA , sobre la línea que conecta dos átomos de oxígeno en las posiciones del hielo IX [48]. En la figura 6.2 se muestra esta celda unitaria. En la tabla 6.1 se encuentran las coordenadas de cada uno de los átomos de esta celda inicial. Después de esto, esta estructura se repitió cuatro veces a lo largo de cada eje, para conseguir una estructura completamente ordenada con 768 moléculas de agua y momento dipolar total igual a cero.

Para el hielo V los átomos de oxígeno se colocaron de acuerdo a la Ref. [49] en una celda unitaria monoclinica, con parámetros $a = 9.0926 \text{ \AA}$, $b = 7.5409 \text{ \AA}$, $c = 10.2547 \text{ \AA}$ y $\beta = 109.144^\circ$. Al igual que en el hielo III, los átomos de hidrógeno fueron colocados a exactamente 1 \AA de átomo de oxígeno sobre la línea que conecta dos átomos de oxígeno, de acuerdo a las reglas del hielo y obedeciendo las condiciones de frontera periódicas. En este

caso, existen muchas posibilidades de colocar los átomos de hidrógeno, por lo se puede escoger la configuración que uno desee. Esta estructura inicial es mostrada en la figura 6.3. En la tabla 7.2 se muestran las coordenadas de cada uno de los átomos de la estructura inicial del hielo V. Después repetimos esta estructura inicial tres veces a lo largo de cada eje para generar una estructura de 756 moléculas completamente ordenada con momento dipolar diferente de cero.

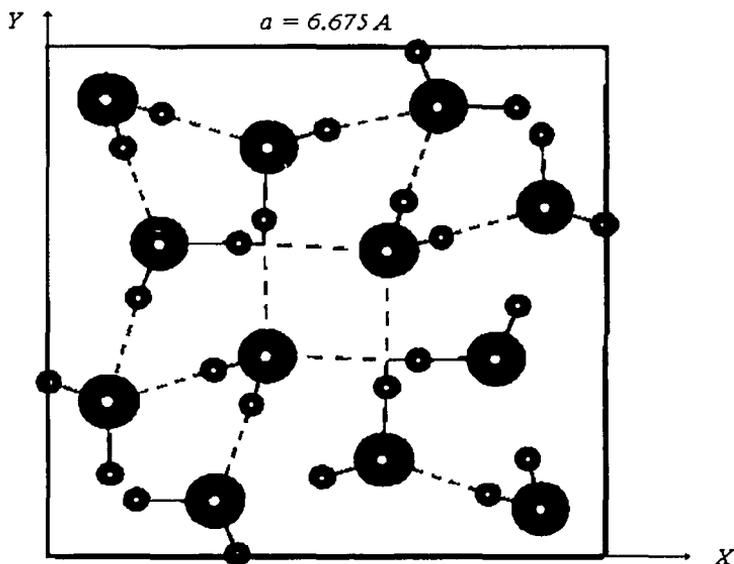


FIGURA 6.2. Estructura inicial del hielo III, los oxígenos están colocados de acuerdo a Ref. [51] los hidrógenos están a exactamente a 1 \AA de los oxígenos. Esta estructura tiene momento dipolar igual a cero. Las moléculas mostradas todavía no tienen la geometría de los modelos TIP4P y TIP5P. Las líneas punteadas representan puentes de hidrógeno.

MOLÉCULA		X	Y	Z	MOLÉCULA		X	Y	Z
1	O	0.7543	2.0759	1.9961	7	O	2.0759	0.7543	4.9589
	H	0.0119	2.2628	1.3527		H	1.0806	0.7287	5.0517
	H	0.7287	1.0806	1.9033		H	2.2628	0.0119	5.6023
2	O	2.6500	2.6500	0.0000	8	O	4.5991	5.9207	1.4814
	H	1.9758	2.4458	0.7098		H	5.5944	5.9463	1.5742
	H	2.4458	1.9758	-0.7098		H	4.4122	6.6631	2.1248
3	O	1.2519	4.0941	3.7348	9	O	4.0941	1.2519	3.2202
	H	1.0683	3.3494	3.0932		H	3.3494	1.0683	3.8618
	H	2.2473	4.0693	3.6425		H	4.0693	2.2473	3.3125
4	O	0.6835	5.9915	1.7388	10	O	5.4231	2.5809	0.2573
	H	0.8856	5.3168	2.4486		H	4.4277	2.6057	0.1650
	H	1.3582	5.7894	1.0289		H	5.6067	3.3256	-0.3843
5	O	2.5809	5.4231	6.6977	11	O	5.9207	4.5991	5.4736
	H	2.6057	4.4277	6.790		H	6.6631	4.4122	4.8302
	H	3.3256	5.6067	7.3393		H	5.9462	5.5944	5.3808
6	O	4.0250	4.0250	3.4775	12	O	5.9914	0.6835	5.2163
	H	4.6992	4.2292	4.1873		H	5.3167	0.8856	4.5064
	H	4.2292	4.6992	2.7677		H	5.7893	1.3582	5.9261

TABLA 6.1. Coordenadas de todos los átomos de la celda inicial del hielo III de la figura 6.2. Las coordenadas están en Angstroms y de acuerdo a los ejes de la figura.

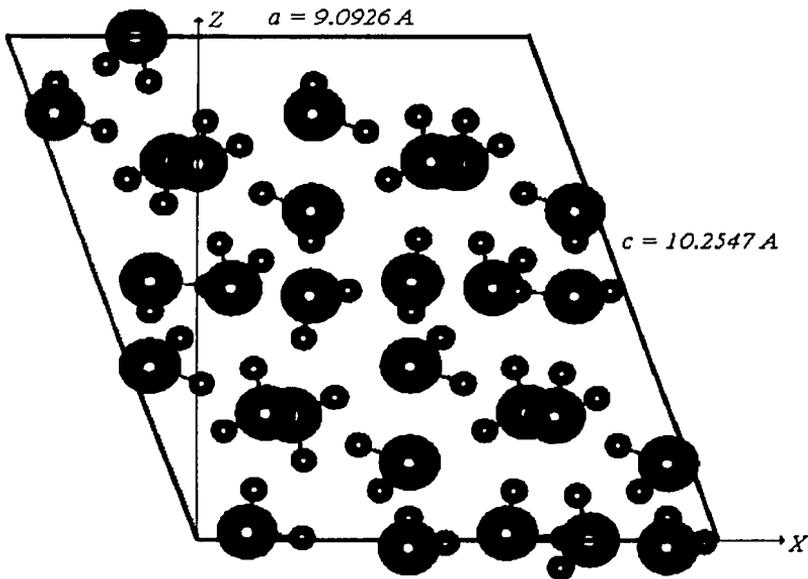


FIGURA 6.3. Estructura inicial del hielo V, los oxígenos están colocados de acuerdo a la Ref. [51], los hidrógenos están a exactamente a 1 \AA de los oxígenos. Esta estructura tiene momento dipolar diferente de cero. Las moléculas mostradas no tienen la geometría de los modelos TIP4P y TIP5P. La elección de los ejes es arbitraria.

MOLÉCULA		X	Y	Z	MOLÉCULA		X	Y	Z
1	O	0.5917	6.2137	4.8438	15	O	5.1429	1.3272	4.8438
	H	1.1099	6.8696	5.3927		H	5.6611	0.6713	5.3927
	H	0.3797	5.7430	5.7002		H	4.9309	1.7979	5.7002
2	O	2.0277	0.4902	6.3648	16	O	6.5789	7.0507	6.3648
	H	1.1180	0.7242	6.7077		H	5.6691	6.8168	6.7076
	H	1.9958	1.2864	5.7606		H	6.5444	6.2546	5.7607
3	O	0.0042	4.9091	7.2173	17	O	5.7304	2.6318	2.4703
	H	0.7369	4.3213	7.5602		H	5.5184	2.1610	3.3268
	H	0.0973	5.4795	8.0333		H	4.9977	3.2196	2.1273
4	O	1.9376	2.7374	4.6597	18	O	4.5554	2.6318	7.2173
	H	1.8445	2.1670	3.8437		H	5.2865	3.2211	7.5611
	H	2.5998	3.4751	4.7911		H	4.6460	2.0613	8.0335
5	O	-0.8444	0.4902	3.3228	19	O	6.2295	6.4022	2.3725
	H	-0.3261	-0.1657	3.8717		H	6.9603	6.9918	2.7165
	H	0.0654	0.7242	2.9799		H	6.3194	5.8317	3.1888
6	O	1.1792	4.9091	2.4703	20	O	6.8335	5.0977	0.0011
	H	0.9672	5.3799	3.3268		H	6.3153	4.4418	-0.5479
	H	0.4481	4.3198	2.1265		H	6.6157	5.5681	0.8562
7	O	-0.7518	2.7374	5.0277	21	O	3.6282	6.5078	-0.1830
	H	-0.7846	1.9411	4.4236		H	3.6537	5.7110	0.4208
	H	0.2390	2.7374	4.8921		H	4.2904	7.2456	-0.0516
8	O	-0.4932	1.1387	7.3152	22	O	8.1721	1.0331	-0.1830
	H	-1.2242	0.5494	6.9713		H	8.2002	1.8298	0.4207
	H	-0.5855	1.7091	6.4990		H	8.8352	0.2962	-0.0517
9	O	1.6765	1.1387	2.3725	23	O	5.4827	1.0331	0.1850
	H	1.8949	1.6090	1.5175		H	5.5712	1.6041	1.0012
	H	2.4092	0.5509	2.7155		H	3.6282	6.5078	-0.1830
10	O	-1.0807	2.4433	9.6887	24	O	0.9388	6.5078	0.1850
	H	-1.5989	3.0991	9.1397		H	1.0247	5.9367	1.0014
	H	-0.8687	1.9725	8.8322		H	1.9296	6.5078	0.0494
11	O	4.0563	6.4022	7.3152	25	O	2.0346	3.2803	8.1676
	H	3.8449	5.9314	8.1717		H	2.9443	3.0463	7.8246
	H	3.3239	6.9903	6.9721		H	2.0647	2.4840	8.7717
12	O	3.7921	4.8036	5.0277	26	O	-2.5167	4.2606	8.1676
	H	3.7619	5.5999	4.4236		H	-1.6070	4.4947	7.8246
	H	3.8863	5.3738	5.8437		H	-2.4839	5.0568	8.7717
13	O	6.4815	4.8036	4.6597	27	O	3.7000	4.2606	1.5199
	H	7.1446	4.0666	4.7910		H	3.1864	3.6022	0.9697
	H	5.4907	4.8036	4.7953		H	2.7903	4.4947	1.8629
14	O	3.7069	7.0507	3.3228	28	O	8.2513	3.2803	1.5199
	H	4.2251	7.7066	3.8717		H	7.7376	3.9387	0.9697
	H	4.6167	6.8168	2.9801		H	7.3415	3.0463	1.8629

TABLA 6.2. Coordenadas de todos los átomos de la celda inicial del hielo V de la figura 6.3. Las coordenadas están en Angstroms y de acuerdo a los ejes de la figura.

Para generar la estructuras desordenadas aplicamos el siguiente método reportado en la Ref. [60]. El método es como sigue:

- 1) De las N moléculas del sistema inicial, se escoge una molécula de forma aleatoria. Llamamos a esta molécula **A1**.
- 2) Uno de los dos átomos de hidrógeno de **A1** es escogido al azar. Llamemos a este hidrógeno **H1**.
- 3) Se encuentra la molécula más cercana a **H1**. Llamamos a esta molécula **A2**.
- 4) Uno de los dos átomos de hidrógeno de **A2** es escogido al azar. Llamemos a este hidrógeno **H2**.
- 5) Se encuentra la molécula más cercana a **H2**. Llamamos a esta molécula **A3**.
- 6) Mueve **H2** a la línea que conecta el oxígeno de **A1** con el oxígeno de **A2** a exactamente $1/2$ del oxígeno de **A2**.
- 7) Llama a la molécula **A2** como **A1** y a la molécula **A3** como **A2**. Lo mismo para los hidrógenos.
- 8) Se repite el proceso desde el punto 4 hasta que la molécula escogida sea la molécula escogida en el punto 1 y se mueve el hidrógeno original a su nueva posición.

Para lograr lo anterior se escribió un programa de computo propio en el lenguaje C++, el cual es capaz de generar estructuras desordenadas de cualquier hielo, siempre y cuando se conozca los parámetros de celda unitaria y las coordenadas de todos los átomos.

En la figura 6.4 se representa el algoritmo descrito arriba. Este procedimiento puede ser visto como una caminata al azar. Debido a que tenemos condiciones de frontera periódicas, es posible que la caminata salga por una cara de la celda de simulación y entre por la cara opuesta. Si esto ocurre tendremos una estructura aceptable de acuerdo a las reglas del hielo y a las condiciones de frontera periódicas, pero con momento dipolar diferente de la estructura

inicial. Este algoritmo es entonces aplicado suficientes veces hasta que la estructura este completamente desordenada con momento dipolar cercano a cero.

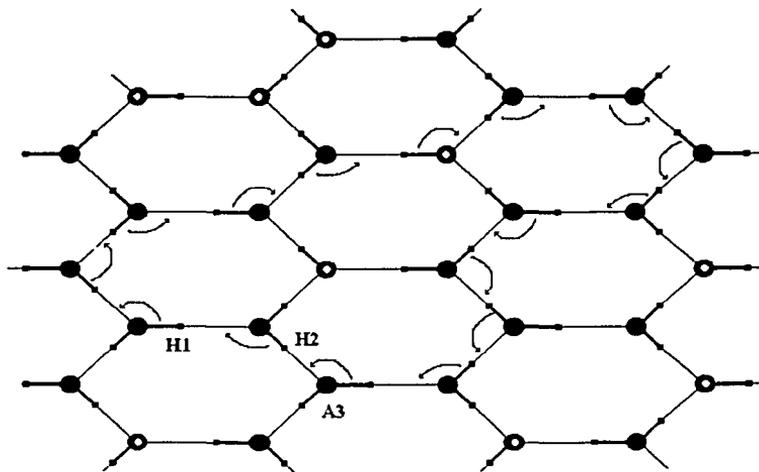


FIGURA 6.4. Algoritmo utilizado para generar estructuras desordenas. H1 es el hidrogeno escogido de la molécula inicial.

Mediante este procedimiento se genera una estructura completamente desordenada, pero con moléculas con diferente geometría a la de los modelos TIP4P y TIP5P. Para corregir esta situación, colocamos la molécula de nuestro modelo simétricamente sobre el mismo plano que el de las moléculas originales con el átomo de oxígeno en la misma posición para ambas moléculas. De esta manera calculamos las coordenadas de cada átomo para nuestro modelo y por lo tanto el centro de masa y cuaterniones de cada molécula. Sin embargo los centros de masa y cuaterniones son prácticamente los mismos para ambas moléculas, así que asignamos el centro de masa y cuaterniones de las moléculas originales a las moléculas de nuestro

modelo. En las figura 6.4 y 6.5 se muestran las celdas de simulación con estructuras desordenadas con las moléculas de agua con geometría del modelo TIP4P y TIP5P.

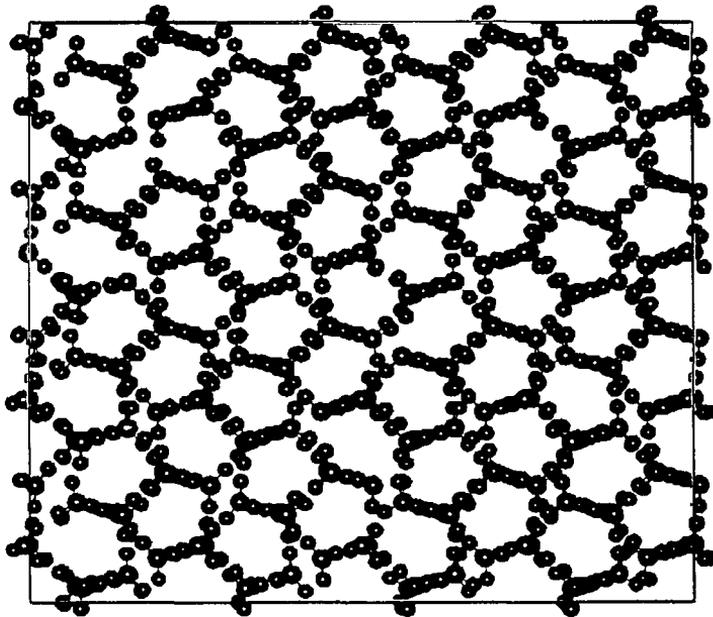


FIGURA 7.4. Celda de simulación del hielo III. La celda consta de 768 moléculas de agua TIP4P completamente desordenadas, con momento dipolar total igual a cero.

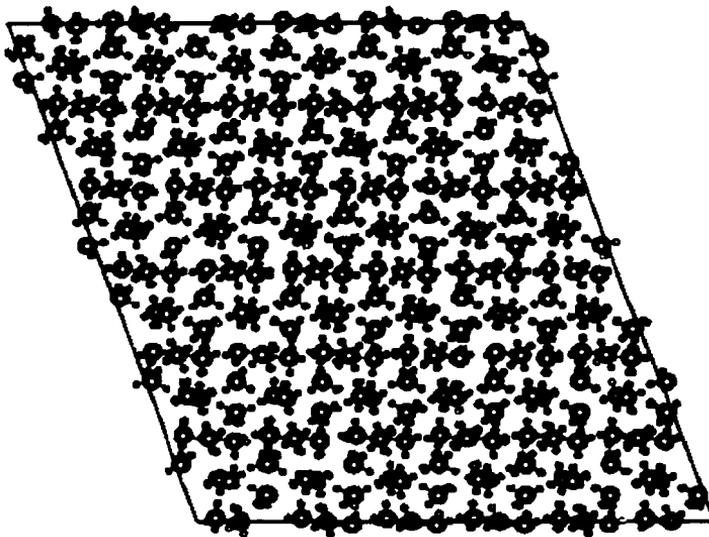


FIGURA 7.5. Celda de simulación del hielo V. Esta celda consta de 756 moléculas de agua TIP4P completamente desordenadas, con momento dipolar total igual a cero.

RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES DM.

Después de realizar todas las simulaciones la estructura del hielo se mantuvo. Este resultado es esperado ya que todas las simulaciones se efectuaron dentro de la región de estabilidad de cada hielo. Sólo hubo una excepción, para la simulación para hielo V con el modelo TIP4P a $T = 268$ K y $P = 5000$ bar, ya que el hielo se fundió, es decir, la estructura cristalina se perdió así mismo hubo una disminución notable de la densidad, esto debido a que a estas condiciones el sistema se encuentra fuera de la región de estabilidad del hielo V. Sin embargo bajo las mismas condiciones el modelo TIP5P no se fundió. Este resultado sugiere que el modelo TIP5P genera estructuras más estables que el modelo TIP4P bajo las mismas condiciones. Como un ejemplo, en la figura 7.1 se muestra al hielo III al inicio de la simulación y después

de 0.4 ns ($1 \text{ ns} = 1 \times 10^{-9} \text{ s}$). En la figura 7.2 se muestra la evolución de algunas propiedades termodinámicas a lo largo de la simulación demostrada en la figura 7.1.

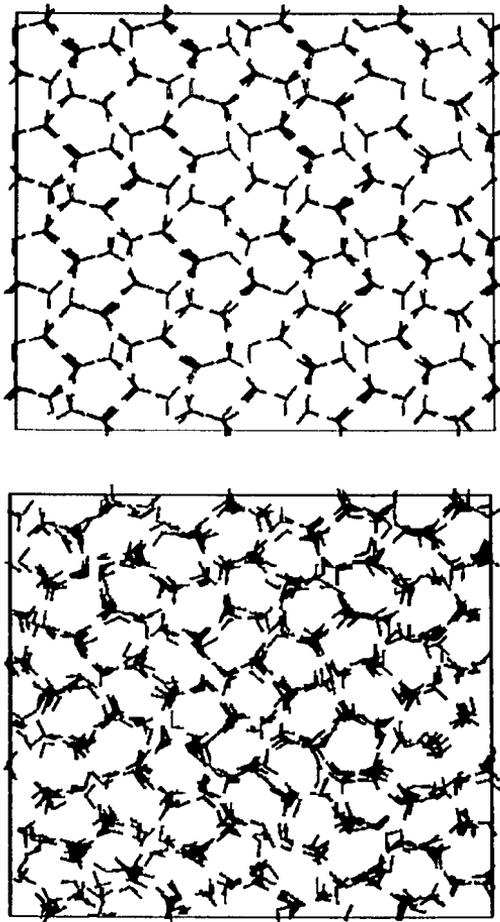


FIGURA 7.1. Configuración inicial del hielo III y después de la simulación. La simulación consistió de 0.4 ns a $T = 247 \text{ K}$ y $P = 2250 \text{ bar}$.

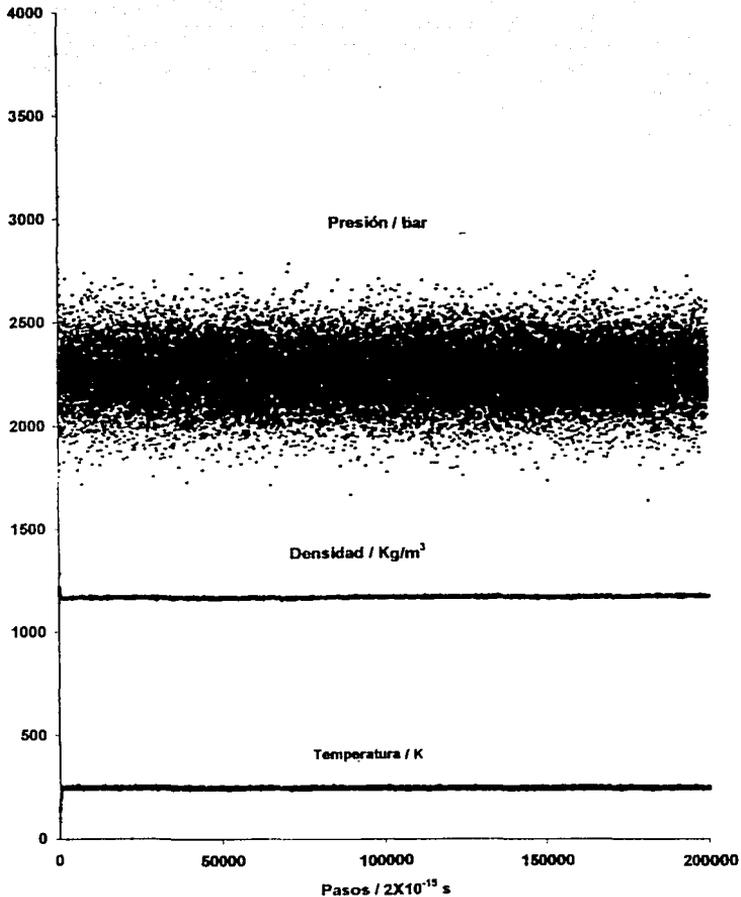


FIGURA 8.2. Evolución temporal de la presión, densidad y temperatura para la simulación del hielo III con el modelo TIP4P, a $T=147$ K y $P=2250$ bar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los resultados de las simulaciones a temperatura constante son presentados en la tabla 7.1. Los resultados de las simulaciones a presión constante son presentados en la tabla 7.2. Estos resultados son graficados en las figuras 8.3 y 8.4 respectivamente, junto con la ecuación que mejor se ajusta a los resultados.

HIELO V T = 239 K					
TIP4P			TIP5P		
P / bar	$V_{esp} / m^3/Kg$	$V^*_{esp} m^3/Kg$	P / bar	$V_{esp} / m^3/Kg$	$V^*_{esp} / m^3/Kg$
4749.379	7.833E-04	7.900E-04	4749.307	7.552E-04	7.900E-04
4999.864	7.807E-04	7.866E-04	4998.215	7.548E-04	7.866E-04
5250.247	7.803E-04	7.873E-04	5250.366	7.534E-04	7.873E-04
5499.786	7.795E-04	7.861E-04	5499.361	7.529E-04	7.861E-04
5750.304	7.770E-04	7.849E-04	5749.277	7.506E-04	7.850E-04
6000.253	7.761E-04	7.839E-04	5999.076	7.500E-04	7.839E-04
HIELO III T = 247 K					
TIP4P			TIP5P		
P / bar	$V_{esp} / m^3/Kg$	$V^*_{esp} m^3/Kg$	P / bar	$V_{esp} / m^3/Kg$	$V^*_{esp} / m^3/Kg$
2249.970	8.536E-04	8.626E-04	2220.926	8.371E-04	8.629E-04
2500.205	8.503E-04	8.604E-04	2466.404	8.313E-04	8.607E-04
2599.729	8.498E-04	8.595E-04	2567.148	8.372E-04	8.598E-04

TABLA 7.1. Resultados de las simulaciones efectuadas a temperatura constante. V^*_{esp} son los resultados reportados en la Ref. [55].

HIELO V P = 5000 bar			
TIP4P		TIP5P	
T / K	$V_{esp} / m^3/Kg$	T / K	$V_{esp} / m^3/Kg$
267.182*	8.468×10^{-4} *	268.209	7.611×10^{-4}
264.119	7.879×10^{-4}	265.186	7.610×10^{-4}
259.083	7.853×10^{-4}	260.180	7.601×10^{-4}
254.154	7.853×10^{-4}	255.140	7.579×10^{-4}
249.088	7.833×10^{-4}	250.108	7.586×10^{-4}
244.124	7.820×10^{-4}	245.114	7.561×10^{-4}
239.111	7.807×10^{-4}	240.105	7.548×10^{-4}
234.121	7.804×10^{-4}	235.010	7.473×10^{-4}
HIELO III P = 2500 bar			
TIP4P		TIP5P	
T / K	$V_{esp} / m^3/Kg$	T / K	$V_{esp} / m^3/Kg$
256.125	8.523×10^{-4}	256.130	8.353×10^{-4}
253.576	8.520×10^{-4}	253.581	8.329×10^{-4}
251.111	8.513×10^{-4}	251.110	8.316×10^{-4}
248.598	8.511×10^{-4}		
246.027	8.503×10^{-4}	246.146	8.313×10^{-4}

TABLA 7.1. Resultados de las simulaciones efectuadas a temperatura constante. El signo * significa que en este punto el sistema se fundió.

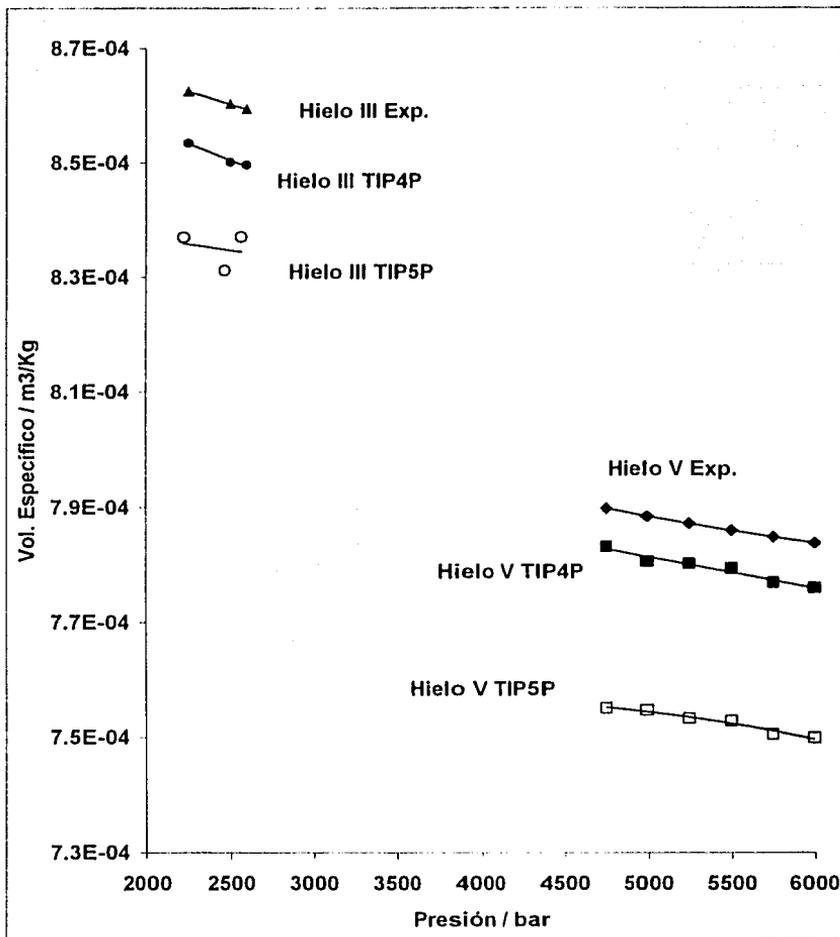


FIGURA 7.3. Resultados de las simulaciones a temperatura constante, para hielo III, $T = 247$ K y para hielo V, $T = 239$ K. las líneas continuas son las curvas que mejor se ajusta a los datos.

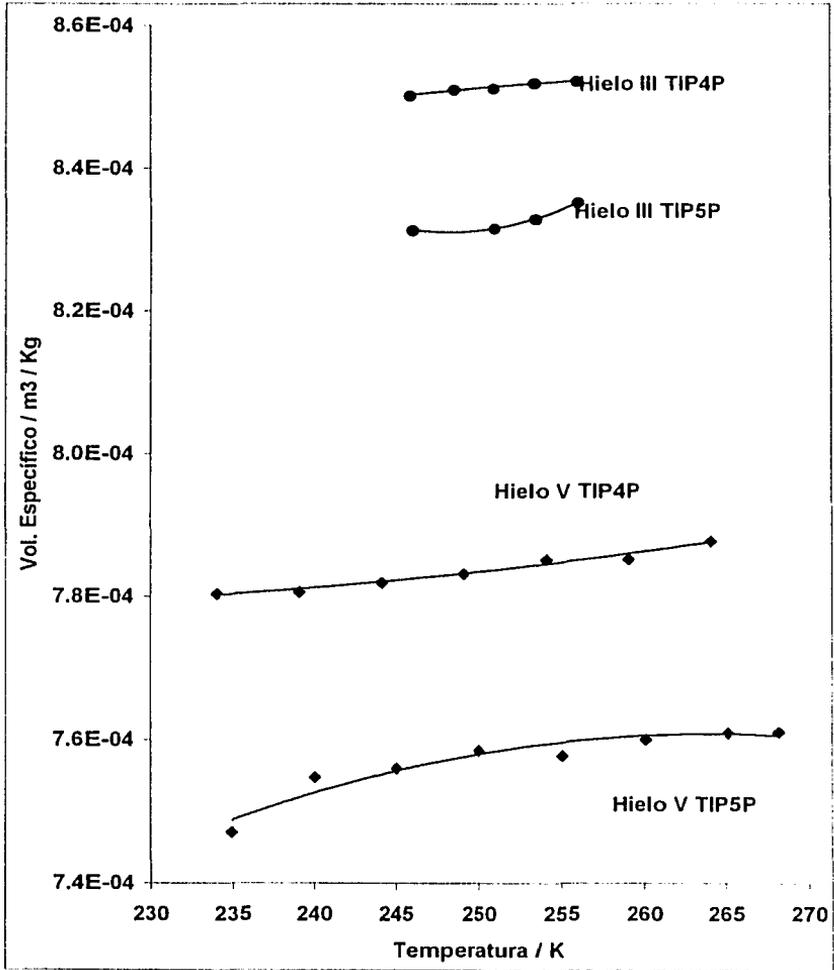


FIGURA 7.4. Resultados de las simulaciones a presión constante, para hielo III $P = 2500$ bar y para hielo V $P = 5000$ bar. Las líneas continuas son las curvas que mejor se ajustan a los datos.

Las ecuaciones que mejor se ajustan a los resultados experimentales junto con sus coeficientes de regresión son las siguientes 8 ecuaciones.

Simulaciones de hielo III a $P = 2500$ bar.

$$V_{exp} = -5.348 \times 10^{-9} T^2 + 2.885 \times 10^{-6} T + 4.642 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.973879 \quad \text{TIP4P} \quad (8.1)$$

$$V_{exp} = 6.987 \times 10^{-8} T^2 - 3.470 \times 10^{-3} T + 5.139 \times 10^{-3} \quad R^2 = 0.999458 \quad \text{TIP5P} \quad (8.2)$$

Simulaciones de hielo V a $P = 5000$ bar.

$$V_{exp} = 3.061 \times 10^{-9} T^2 - 1.275 \times 10^{-6} T + 9.109 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.973106 \quad \text{TIP4P} \quad (8.3)$$

$$V_{exp} = -1.414 \times 10^{-8} T^2 + 7.466 \times 10^{-6} T - 2.249 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.923030 \quad \text{TIP5P} \quad (8.4)$$

Simulaciones de hielo III a $T = 247$ K.

$$V_{exp} = -1.129 \times 10^{-8} P + 8.789 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.9724922 \quad \text{TIP4P} \quad (8.5)$$

$$V_{exp} = -4.146 \times 10^{-9} P + 8.453 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.04761633 \quad \text{TIP5P} \quad (8.6)$$

Simulaciones de hielo V a $T = 239$ K.

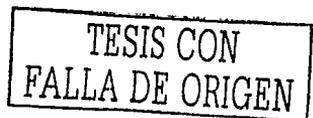
$$V_{exp} = -2.140 \times 10^{-14} P^2 - 3.242 \times 10^{-9} P + 8.031 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.9574539 \quad \text{TIP4P} \quad (8.7)$$

$$V_{exp} = -4.383 \times 10^{-8} P + 7.764 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.9669193 \quad \text{TIP5P} \quad (8.8)$$

donde V_{exp} es el volumen específico en m^3/Kg , T es la temperatura en kelvin y P es la presión en bar.

Como podemos observar, las estructuras generadas por el modelo TIP5P son siempre más densas que las generadas por el modelo TIP4P. Otro parámetro importante que puede ser calculado fácilmente son el coeficiente de expansión térmica α y la compresibilidad isotérmica κ que se evalúan como:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (8.9)$$



$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (8.10)$$

En la tabla 7.3 se presentan los valores de α y κ calculados con ambos modelos y los reportados experimentalmente.

Hielo III					
	T / K	P / bar	Exp.	TIP4P	TIP5P
α / MK^{-1}	245	2500	239	311.15	-557.702
$\kappa / \text{Mbar}^{-1}$	250	3000	11.4	13.34	4.97
Hielo V					
	T / K	P / bar	Exp.	TIP4P	TIP5P
α / MK^{-1}	245.5	5000	240	291.36	692.34
$\kappa / \text{Mbar}^{-1}$	239	5500	--	7.03	6.36

TABLA 7.3 Valores de los coeficientes de expansión térmica y compresibilidades isotérmicas para los modelos TIP4P y TIP5P y los reportados en la Ref. [49].

Al observar la evolución de la temperatura, presión y densidad a lo largo de la simulación, observamos que el modelo TIP5P presenta fluctuaciones más grandes que el modelo TIP4P, esto sugiere que las simulaciones con este último modelo necesitan más tiempo para alcanzar el equilibrio. Si permitiéramos al modelo TIP5P más tiempo de simulación este no alcanzaría a reproducir los resultados experimentales, ya que las fluctuaciones no son tan grandes, sin embargo si esperamos una mejoría en el coeficiente de expansión α y la compresibilidad isotérmica κ . En el siguiente capítulo, se aplicarán los resultados de las simulaciones DM obtenidos en este capítulo para desarrollar nuevas ecuaciones de estado de los hielos III y V. Los resultados anteriores se pueden encontrar en la Ref.[61].

APLICACIONES

En el capítulo anterior se calcularon el volumen específico de hielo III como función de temperatura, a la presión $P = 2500$ bar, y el volumen específico de hielo V como función de temperatura, a la presión $P = 5000$ bar. En este capítulo, estos resultados se usarán para derivar nuevas ecuaciones de estado PVT de hielos III y V aplicando una generalización del método propuesto por Fei et al. [62].

Describiremos brevemente el método de Fei et al. [62]. Según este método, la ecuación de estado PVT se puede expresar como

$$V(P, T) = V_0(P) \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha(P, T) dT \right], \quad (8.1)$$

donde $V_0(P) \equiv V(P, T_0)$ es el volumen específico a una temperatura dada T_0 , y $\alpha(P, T)$ es el coeficiente de expansión térmica, definido en el capítulo anterior. El coeficiente de expansión térmica se expresa como la siguiente función de la temperatura T y la presión P [62]

$$\alpha(P, T) = \alpha_0(T) \left(1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P \right)^{-\eta} \quad (8.2)$$

donde, K_{T_0} es el inverso de la compresibilidad isotérmica y K'_{T_0} es la derivada con respecto a la presión de K_{T_0} , a la temperatura T_0 , $\alpha_0(T)$ es el coeficiente de expansión térmica a presión $P = 0$, y η es un parámetro ajustable que se determinará posteriormente. Usualmente (pero no obligatoriamente), la función $\alpha_0(T)$ se presenta como

$$\alpha_0(T) = a_0 + a_1 T, \quad (8.3)$$

donde a_0 y a_1 son parámetros empíricos determinados por el ajuste a datos experimentales. Al desarrollar el método, Fei et al [62] lo aplicaron a estudios de hielo VII. Recientemente, G. Cruz León et al. [63] usaron este método para derivar la ecuación de estado del hielo II. Finalmente, S. Stewart [64] utilizó este mismo método para obtener la primera aproximación de la ecuación de estado PVT de hielo VI.

Este esquema se puede generalizar para obtener una nueva forma de ecuación de estado PVT para un material sólido. Con este propósito, consideremos la ecuación (8.2) a una presión $P = P_1$:

$$\alpha(P_1, T) = \alpha_0(T) \left(1 + \frac{K'_{T_0}}{K_{T_0}} P_1 \right)^{-\eta} \quad (8.4)$$

Dividiendo la ecuación (8.2) entre la ecuación (8.4) se tiene

$$\alpha(P, T) = \alpha(P_1, T) \frac{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}}{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P_1}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}} \quad (8.5)$$

Sea $V_1(T) \equiv V(P_1, T)$ el volumen específico del material sólido a la presión $P = P_1$. Usando la definición del coeficiente expansión térmica y aplicándola a $P = P_1$, podemos escribir

$$\alpha(P_1, T) = \frac{1}{V_1(T)} \frac{dV_1(T)}{dT} \quad (8.6)$$

Entonces, el coeficiente de la expansión térmica es

$$\alpha(P, T) = \frac{1}{V_1(T)} \frac{dV_1(T)}{dT} \frac{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}}{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P_1}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}} \quad (8.7)$$

Ahora, utilizando la ecuación (8.7), se puede evaluar la integral en la ecuación (8.1), obteniendo:

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \alpha(P, T) dT &= \int_{T_0}^T \left[\frac{1}{V_1(T)} \frac{dV_1(T)}{dT} \frac{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}}{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P_1}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}} dT \right] \\ &= \frac{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}}{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P_1}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}} \int_{T_0}^T d \ln V_1(T) = \ln \frac{V_1(T)}{V_1(T_0)} \cdot \frac{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}}{\left(1 + \frac{K'_{T_0} P_1}{K_{T_0}}\right)^{-\eta}} \end{aligned} \quad (8.8)$$

Sustituyendo la ecuación (8.8) en la ecuación (8.1) obtenemos la nueva ecuación de estado de un material sólido escrita en la forma $V = V(P, T)$:

$$V = V(P, T) \equiv V(P, T_0) \times \exp \left[\left(\ln \frac{V(P_1, T)}{V(P_1, T_0)} \right) \frac{\left(1 + \frac{K'_{T_0}}{K'_{T_0}} P \right)^{-\eta}}{\left(1 + \frac{K'_{T_0}}{K'_{T_0}} P_1 \right)^{-\eta}} \right] \quad (8.9)$$

Analizando el resultado anterior, para poder aplicar la ecuación (8.9) a un material sólido, es necesario conocer:

- a) el volumen específico $V(P, T_0)$ en función de la presión a una temperatura fija T_0 ,
- b) el volumen específico $V(P_1, T)$ en función de la temperatura a una presión dada P_1 ,
- c) los valores de los coeficientes K_{T_0} y K'_{T_0} ,
- d) el valor de un solo parámetro de ajuste η .

Para los hielos III y V, existen mediciones directas de su densidad en función de la presión a una temperatura fija [59,65,66] así que en este caso se conoce la función $V(P, T_0)$. También, se conocen los valores de los coeficientes K_{T_0} y K'_{T_0} para estos hielos [67]. El volumen específico $V(P, T)$ necesario para utilizar la ecuación (8.9), se obtendrá a partir de nuestros resultados de los cálculos de dinámica molecular expuestos en capítulos anteriores. Hay que mencionar que por primera vez los cálculos de dinámica molecular de Báez y Clancy [22] se aplicaron con éxito por G. Cruz León et al. [63] a la derivación de la ecuación de estado de hielo II.

La ecuación (8.9) puede considerarse como una contribución importante a las ecuaciones de estado de materiales sólidos, donde se utilizan tanto datos experimentales como los de simulaciones de dinámica molecular. Enseguida se aplicará esta ecuación para la derivación de sus ecuaciones de estado de los hielos III y V.

Para el hielo V, Gagnon et al. [65] estudiaron la densidad en función de la presión a la temperatura $T_0 = 237.65 \text{ K}$ ($= -35.5^\circ\text{C}$) obteniendo la siguiente ecuación:

$$\rho(V) / \text{gcm}^{-3} = 1.1974 + 0.01963(P / \text{Kbar}) - 0.001098(P / \text{Kbar})^2 \quad (8.10)$$

La ecuación anterior permite evaluar $V(P, T_0) = 1 / \rho(V)$. Shaw [67] encontró los valores de los coeficientes K_{T_0} y K'_{T_0} para hielo V:

$$\begin{aligned} K_{T_0} &= 13.2 \times 10^4 \text{ bar} \\ K'_{T_0} &= 5.2 \end{aligned} \quad (8.11)$$

En los capítulos anteriores de esta tesis, se calculó $V(P, T)$ para $P_1 = 5000 \text{ bar}$ (modelo TIP4P):

$$V(P_1, T) = 0.9109 - 1.275 \times 10^{-3} T + 3.061 \times 10^{-6} T^2 \quad (8.12)$$

Para determinar el valor del coeficiente de ajuste η , se comparó la ecuación (8.9) para hielo V con los datos experimentales de Bridgman [68] en la línea de transición de fase agua - hielo V. El ajuste por medio de mínimos cuadrados nos permitieron obtener el valor $\eta = 7.86$. Los resultados se presentan en la Figura 8.1 en el área marcada "Hielo V". Los cuadrados corresponden a los datos de Bridgman, mientras que la curva continua presenta los valores del volumen específico de hielo V calculado a lo largo de la línea de transición de fase usando la ecuación (8.9). Se puede apreciar que la ecuación (8.9) reproduce exitosamente los datos de Bridgman para hielo V. También hemos comparado las densidades de hielo V reportados por Lobban et al. [49] para diferentes valores de la temperatura y la presión con las densidades calculadas según nuestra ecuación. Para todos los puntos reportados en [49], la diferencia relativa no excede 0.9%.

Para hielo III, Gagnon et al. [59,65,66] reportó los resultados de la densidad en función de la presión a una temperatura $T_0 = 237.65 \text{ K}$ ($= -35.5^\circ\text{C}$). Sin embargo, en este caso la situación

es algo confusa, ya que en estas referencias se encuentran tres diferentes ecuaciones de dicha densidad:

$$\rho(\text{III})/\text{gcm}^{-3} = 1.1321 + 0.01206(P/\text{Kbar})^2 \quad \text{Ref}[59] \quad (8.13)$$

$$\rho(\text{III})/\text{gcm}^{-3} = 1.1321 + 1.2057 \times 10^{-3}(P/\text{Kbar}) \quad \text{Ref}[65] \quad (8.14)$$

$$\rho(\text{III})/\text{gcm}^{-3} = 1.1321 + 1.2057 \times 10^{-2}(P/\text{Kbar}) \quad \text{Ref}[66] \quad (8.15)$$

La ecuación (8.13) debe ser descartada ya que se obtienen valores de la densidad de hielo III demasiado grandes. Las ecuaciones (8.14) y (8.15) permiten evaluar $V(P, T_0)$. Shaw [67] encontró los valores de los coeficientes K_{T_0} y K'_{T_0} para hielo III:

$$\begin{aligned} K_{T_0} &= 8.5 \times 10^4 \text{ bar} \\ K'_{T_0} &= 5.7 \end{aligned} \quad (8.16)$$

En los capítulos anteriores de esta tesis, se calculó $V(P, T)$ para $P_1 = 2500$ bar (modelo TIP4P):

$$V(P, T) = 0.4642 + 2.885 \times 10^{-3}T - 5.348 \times 10^{-6}T^2 \quad (8.17)$$

Nuestros experimentos numéricos mostraron poca influencia del parámetro de ajuste $\eta \approx 1.0$ sobre valores del volumen específico de hielo III, así que se eligió en este caso el valor $\eta = 1.0$. En la Figura 8.1 en el área marcada "Hielo III", la curva discontinua marcada 1 corresponde al uso de la ecuación (8.15) a lo largo de la línea de transición de fase hielo III – agua y la curva discontinua marcada 2 corresponde al uso de la ecuación (8.14) a lo largo de la misma línea. Se puede ver que ambas curvas se desvían de los datos de Bridgman [68] representados con cuadrados.

Para mejorar la reproducción de datos de Bridgman, decidimos añadir el valor de $0.0058 \text{ cm}^3/\text{g}$ al volumen específico calculado a partir de la ecuación (8.15) por ser la más reciente y

así usar la fórmula para $V(P, T_0)$. Cabe mencionar que el valor que se agregó cambia el volumen específico en no más de 0.5%. El resultado de los cálculos del volumen específico de hielo III a lo largo de la línea hielo III – agua se presenta en la Figura 1 como la curva continua. Se puede apreciar que la ecuación (8.9) para hielo III reproduce exitosamente los datos de Bridgman [68]. También hemos comparado las densidades de hielo III reportados por Lobban et al. [49] para diferentes valores de la temperatura y la presión con las densidades calculadas según nuestra ecuación (8.9). En el caso de hielo III, la diferencia relativa no excede 0.8% para todos los puntos reportados en [49].

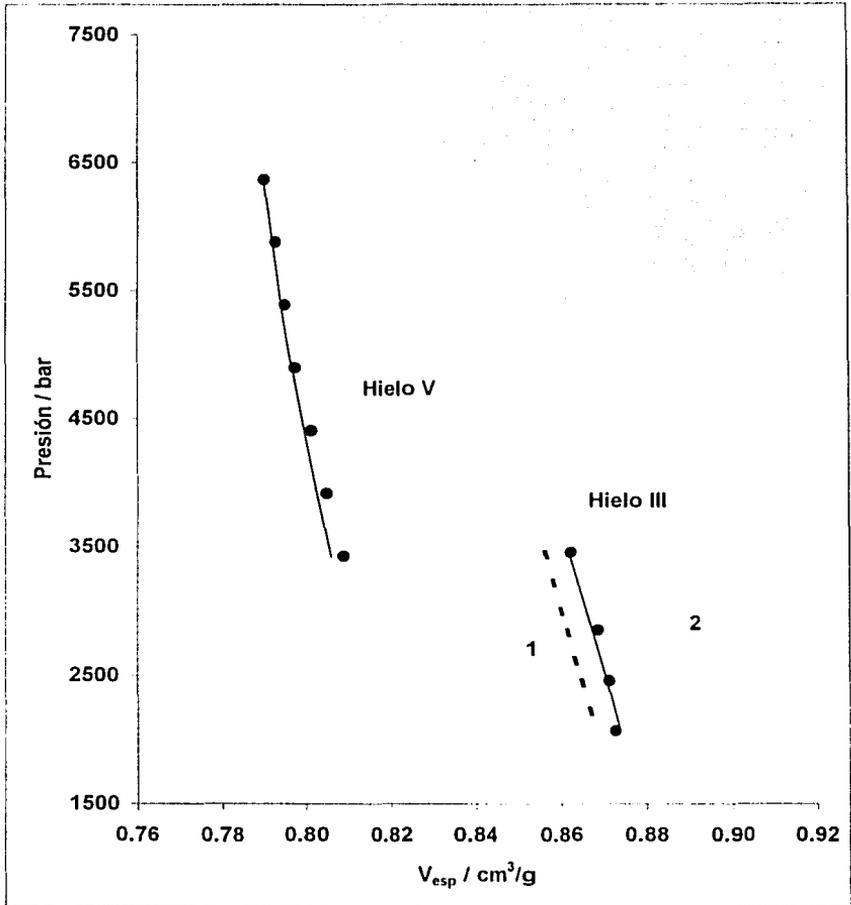


FIGURA 8.1. Volumen específico en función de la temperatura para los Hielos III y V. Los círculos corresponden a los datos de Bridgman [68]. Para Hielo V la línea continua corresponde a la ecuación (8.9). Para el Hielo III la línea discontinua marcada como 2 corresponde a la ecuación (8.9) usando (8.14). La línea discontinua marcada como 1 corresponde a la ecuación (8.9) usando (8.15). La línea continua se calculo corrigiendo la ecuación (8.15).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

Se logro realizar cálculos de Dinámica Molecular para los hielos III y V, utilizando para ello dos potenciales de interacción moleculares, en ambos hielos se utilizaron ambos potenciales. Para lograr lo anterior se escribió un programa de computo propio en el lenguaje C++ bajo un ensamble *NPT*. Para obtener las configuraciones iniciales de los hielos se escribió otro programa de computo en C++ capaz de generar las estructuras protón desordenadas de estos hielos. A partir de los cálculos del volumen específico en función de la presión a temperatura fija, observamos que el modelo TIP4P reproduce con buena precisión los resultados experimentales, lo mismo sucede con la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión térmica. De la misma manera podemos decir que los cálculos del volumen específico a lo largo de una línea a presión constante son igualmente buenos que los anteriores. Debemos recalcar que este modelo fue desarrollado para reproducir las propiedades del agua líquida.

Los valores de con la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión térmica para el modelo TIP5P junto con las fluctuaciones de la temperatura, presión y volumen, sugieren que este modelo necesita más tiempo para alcanzar el equilibrio. Sin embargo aún con más tiempo de simulación este modelo no alcanzará a reproducir los resultados experimentales. Así el modelo TIP5P no es adecuado para la simulaciones de los hielos III y V. Similares resultados pueden encontrarse en la Ref. [69].

Del mismo modo, se puede concluir que los cálculos de Dinámica Molecular junto con otros datos permiten derivar ecuaciones de estado *PVT* de fases sólidas de agua que reproducen con éxito los datos experimentales. Es importante mencionar que la ecuación (8.9) es de uso

general y puede aplicarse a otros materiales sólidos siempre y cuando se tenga la información termodinámica que se encuentra en la ecuación (8.9)

Debido a que el modelo TIP4P reprodujo adecuadamente las propiedades termodinámicas de los hielos III y V, creemos que es posible utilizar este mismo modelo para predecir las propiedades de otros hielos que han sido poco estudiados, como los son los hielos VI, VII, VIII y X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Lobban, J. L. Finney and W. F. Kuhs. *Nature*, **391**, 268-270, 1998
2. Tammann, G. *Kristallisieren und Schmelzen*; Barth: Leipzig, 1903.
3. Tammann, G. *Phys. Chem.* **72**, 609, 1910.
4. Bridman P. W. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **47**, 441, 1911.
5. Halbach H., Chatterje N. D. *Contrib. Mineral Petrol.* **18**, 1537, 1982.
6. Saul A. Wagner W. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **18**, 1537, 1989.
7. Hill P. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **19**, 1233, 1990.
8. Pitzer K. S. Stener S. M. *J. Chem. Phys. Ref. Data.* **101**, 3111, 1994.
9. Nagornov O. V. Chizov (Tchijov) V. E. *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* N3, 41, 1990.
(traducido al ingles en: *J. Appl. Mech. Tecnic. Phys.* **31**, 378, 1990).
10. Chizov (Tchijov) V. E. *Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* N2, 113, 1993.
(traducido al ingles en: *J. Appl. Mech. Tecnic. Phys.* **34**, 253, 1993).
11. A. Rahman and F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.* **55**, 3336-3359, 1971.
12. O. A. Karim and A. D. J. Haymet. *J. Chem. Phys.* **138**, 531-534, 1987.
13. O. A. Karim and A. D. J. Haymet. *J. Chem. Phys.* **89**, 6889-6895, 1988
14. M. Matsumoto and Y. Kataoka. *J. Chem. Phys.* **88**, 3233-3245, 1988.
15. J. S Tse and M. L. Klein. *J. Chem. Phys.* **92**, 3992-3994, 1990
16. J. S Tse. *J. Chem. Phys.* **96**, 5482-5487, 1992.
17. G. J. Kroes. *Surface Science.* **275**, 365-382, 1992.
18. I. I. Vaisman, L. Perea and M. L. Berkowitz. *J. Chem. Phys.* **98**, 9859-9862, 1993.

19. J. Alejandro, D. J. Tildesley and G. A. Chapela, *J. Chem. Phys.* **102**, 4574-4583, 1995.
20. L. A. Bález and P Clancy. *J. Chem. Phys.* **101**, 9837-9840, 1994.
21. L. A. Bález and P Clancy. *Mol. Phys.* **86**, 385-396, 1995
22. L. A. Bález and P Clancy. *J. Chem. Phys.* **103**, 9744-9755, 1995.
23. H. Nada and Y. Furukawa. *J. Crystal Growth.* **169**, 587-597, 1996.
24. H. Nada and Y. Furukawa. *J. Chem. Phys.* **101**, 6163-6166, 1997.
25. K. Bolton and J, B, C. Pettersson. *J. Phys. Chem.* **104**, 1590-1595, 2000.
26. P. J. van Maaren and D. van der Spoel. *J. Phys. Chem.* **105**, 2618-2626, 2001.
27. Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press Oxford, USA. 1996.
28. M.P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of liquids*. Claredon Press Oxford, Great Britain 1987.
29. Doran M. B. and Zucker I. J. *J. Phys.* **C4**, 307-312, 1971.
30. J. M. Haile. *Molecular Dynamic Simulation. Elementary Methods*. John Wiley & Son, Inc. USA 1992.
31. H. Goldstein. *Classical Mechanics*. 2^oEd. Addison Wesley. 1980.
32. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postman, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak. *J. Chem. Phys.* **81**, 3684-3690, 1984.
33. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384-2393, 1980.
34. S. Nose. *Mol. Phys.* **52**, 255-268, 1984
35. J. M Haile and S. Gupta. *J. Chem. Phys.* **79**, 3067, 1983.
36. D. Brown and J. H. R. Clarke. *Mol. Phys.* **51**, 1243, 1984.

37. W. L. Jorgensen, et al. *J. Chem. Phys.* **79**, 926-935, 1983.
38. M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen. *J. Chem. Phys.* **112**, 8910-8922, 2000
39. W. L. Jorgensen and L. Jensen. *J. Comput. Chem.* **19**, 1179, 1998.
40. F. H. Stillinger and A. Rahman. *J. Chem. Phys.* **60**, 1545, 1974
41. O. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 1351, 1976
42. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postman, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans. *Intermolecular Forces*, Ed Reidel, 1981.
43. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatman. *J. Phys. Chem.* **91**, 6269, 1987
44. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford University Press. 1999
45. J. D. Bernal and R. H. Fowler. *J. Chem. Phys.* **1**, (515), 1933.
46. H. Engelhardt and E. Whalley. *J. Chem. Phys.* **56**, 2678-2684, 1972.
47. C. Lobban. *Neutron Diffraction Studies of ices*. Thesis, Univ. London. 1988
48. J. D. Londono, W. F. Kuhs and J. L. Finney. *J. Chem. Phys.* **98**, 4878-4888, 1993
49. C. Lobban, J. L. Finney and W. F. Kuhs. *J. Chem. Phys.* **112**, 7169-7180, 2000.
50. G. J. Wilson, et. al. *J. Chem. Phys.* **43**, 2384, 1965.
51. E. Whalley and D. W. Davidson. *J. Chem. Phys.* **43**, 2148, 1965.
52. B. Kamb, A. Prakash and C. Knobler. *Acta Crystallogr.* **22**, 706, 1967
53. W. C. Hamilton, B. Kamb, S. J. La Placa, and A. Prakash, *Physics of Ice*. Plenum USA 1969
54. B. Kamb and S. J. La Placa. *Trans. Am. Geophys. Union.* **56**, V39, 1202, 1974.
55. Y. P. Handa, D. D. Klug E. Whalley. *J. Phys. (Paris)*. **48**, C1. 1987.
56. B. Kamb, W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca and A. Prakash. *J. Chem. Phys.* **55**, 1934-1945, 1971.
57. W. F. Khus, C. Vettier and D. V. Bliss. *J. Chem. Phys.* **81**, 3612-3623, 1984.

58. R. Howel and R. W. Whitworth. *J. Chem. Phys.* **90**, 4450-4452, 1989.
59. R. E. Gagnon, H. Kiefe and M. J. Clouter. *J. Chem. Phys.* **92**, 1909-1914, 1990.
60. A. Rahman and F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **57**, 4009-4017, 1972.
61. 76. R Baltazar and V. Tchijov. *Can. J. Phys.* **81**, 2003.
62. Y. Fei, H. K. Mao and R. Hemley. *J. Chem. Phys.* **97**, 5369-5373, 1993.
63. G. Cruz León, S. Rodríguez Romo, V. Tchijov. *J. Phys. Chem. Solids.* **63**, 843-851, 2002.
64. Stewart-Mukhopadhyay, S.T., Impact Processes on Icy Bodies in the Solar System, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2001.
65. C. A. Tulk, R. E. Gagnon, H. Kiefe, M. J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **101**, 2350-2354, 1994
66. C. A. Tulk, R. E. Gagnon, H. Kiefe, M. J. Clouter. *J. Chem. Phys.* **107**, 10684-10690, 1997.
67. G. H. Shaw. *J. Chem. Phys.* **84**, 5862-5868, 1986.
68. P. W. Bridgman, Water, in the liquid and five solid forms, under pressure. In: P. W. Bridgman, Collected Experimental Papers, Vol. I, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1964.
69. C. N. Draghi and J. B. Avalos. *J. Chem. Phys.* **118**, 7954-7964, 2003.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN