



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias

**Tensión Superficial del Acetonitrilo
(C_2H_3N)**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Licenciado en Física

P R E S E N T A

Fabiola Quezada Rosales

Bajo la Dirección de:

Dr. Jorge López Lemus

Dr. Benjamín Ibarra Tandi



Toluca mayo 2015



DR. JOSÉ GUADALUPE ANAYA ORTEGA
SUBDIRECTOR ACADÉMICO
P R E S E N T E

Nos permitimos informarle que hemos revisado el trabajo de tesis titulado:
"Tensión Superficial del Acetonitrilo (C_2H_3N)", que presenta la **Pas. de Fís.**
Fabiola Quezada Rosales. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

ATENTAMENTE:

DR. JORGE OROZCO VELAZCO

DRA. ALICIA LUCRECIA LIRA CAMPOS

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

Con mucho amor y cariño a mis padres, hermanos y
sobrinos.....Gracias!!

Agradecimientos

Este trabajo es el esfuerzo logrado en conjunto con mis padres Porfirio y Angela quienes son mi fuerza y lucha para seguir adelante, los quiero mucho, así como el de mis hermanos y pequeños sobrinos que día a día me alegran la vida, gracias a todos por su apoyo y comprensión.

Es importante mencionar que este trabajo se logro con la ayuda de mis asesor y coasesor quienes llevaron acabo la dirección del mismo, por lo que les agradezco de la manera más atenta al Dr. Jorge López Lemus y al Dr. Benjamín Ibarra Tandi por su tiempo, dedicación y sus consejos para realizar este trabajo. Así mismo agradezco al Dr. Jorge Orozco Velazco y a la Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos por las observaciones que hicieron para concluir el trabajo; al Dr. Roberto López Rendón por permitirnos utilizar el área de computo “OLINKA” para realizar parte de nuestras simulaciones.

También quiero agradecer a mis amigas Ana, Liliana, Maricruz, Nancy y Noemi por motivarme a seguir adelante, a decir sí se puede cuando uno tropieza y sobre todo el conseguir un proyecto más de mi vida, las quiero niñas. Cabe agradecer a mis amigas Citlali y Nadir por sus consejos y motivación para lograr este objetivo, así mismo agradezco a compañeros y amigos Ale (cony), Ale Muciño, Alan, Elizabeth, Gustavo, Leo, Manuel, Norma y Octavio.

Índice general

Resumen	II
Introducción	1
1. Antecedentes	2
1.1. Qué es el Acetonitrilo?	2
1.2. Propiedades termodinámicas	4
1.3. Tensión superficial	5
1.4. Perfil de densidad	6
2. Metodología	8
2.1. Dinámica Molecular	8
2.1.1. Algoritmos de integración	9
2.1.2. Condiciones iniciales	11
2.1.3. Condiciones periódicas a la frontera	12
2.1.4. Truncamiento del potencial	13
2.2. Método de Sumas de Ewald	14
2.2.1. Partículas Malla Ewald (PME)	15
3. Modelo molecular y potencial de interacción	16
3.1. Modelo molecular	16
3.2. Potencial de interacción	21
3.2.1. Interacción intermolecular	21
3.2.2. Interacción intramolecular	22
4. Resultados	26
Conclusiones y perspectivas	34
Apéndices	35
A. Dinámica Molecular a temperatura constante	35
B. Modelos de agua	38
C. Unidades reducidas	41
Bibliografía	42

Resumen

En el presente trabajo se estiman las densidades del equilibrio líquido-vapor para la molécula de Acetonitrilo, así como la tensión superficial en la interface del sistema inhomogéneo. Dichas propiedades se calcularon al realizar simulaciones de Dinámica Molecular clásica en el ensamble canónico (NVT). Los datos obtenidos en este trabajo son comparados con datos experimentales disponibles y con los datos derivados de la teoría de ecuaciones integrales con la aproximación RHNC-VM[1]. Como resultado hallamos un buen acuerdo entre ellos al usar el modelo rígido propuesto por Anta y colaboradores[1]. Adicionalmente se analiza la tensión superficial para la mezcla de agua más Acetonitrilo, los resultados obtenidos son comparados con los datos experimentales. Como resultado de esta serie de simulaciones por computadora, hallamos un comportamiento anómalo de la tensión superficial para la región de fracciones molares del Acetonitrilo comprendida entre [0.1 a 0.5]. Dicho comportamiento lo atribuimos a que las temperaturas usadas en la simulación están muy cerca de la temperatura crítica donde se lleva a cabo la separación de fases líquido-líquido para la misma mezcla.

Introducción

El actual desarrollo de la física computacional ha sido de suma importancia en el mundo de la ciencia, su finalidad ha sido obtener propiedades moleculares de la materia utilizando técnicas numéricas para resolver los formalismos de modelos teóricos así como de probar su validez mediante la comparación con datos experimentales. En la presente tesis se hace uso de estas herramientas computacionales a fin de poner a prueba diferentes campos de fuerza en el cálculo de propiedades termofísicas en una interfase líquido-vapor del Acetonitrilo.

El Acetonitrilo es un compuesto orgánico de la familia de los nitrilos, importante para materiales polares[2], su fórmula química es C_2H_3N . En condiciones normales se encuentra en fase líquida, regularmente se produce como un subproducto de la fabricación del acrilonitrilo[3]. Industrialmente se utiliza como disolvente para la fabricación de productos farmacéuticos y de película fotográfica[4]. En el laboratorio se utiliza como disolvente de medio polaridad que sea miscible con agua y tenga una gama líquida conveniente. Disuelve además una amplia gama de compuestos iónicos y no polares y es útil como fase móvil en Cromatografía Líquida de Alta Eficacia HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

En el presente trabajo de tesis resulto de interés estudiar la tensión superficial y la curva de coexistencia líquido-vapor de esta sustancia puesto que en la literatura existen pocos trabajos desarrollados tanto experimentalmente como teóricamente, estas propiedades se obtienen mediante la metodología de Dinámica Molecular en donde básicamente se resuelven numéricamente las ecuaciones de Newton. Para ello se emplean como ley de interacción modelos moleculares de tres y seis sitios de interacción correspondiendo a representaciones United-Atom y All-Atom, respectivamente. En el caso All-Atom se usan dos campos de fuerza: OPLS/All-Atom (Optimized Parameters for Liquid Simulation, All-Atom)[5] y GAFF (Generalized Amber Force Field)[5], para el caso United-Atom se emplean los campos de fuerza: Anta[1], Edwards[6], ANL[7], Guardia[8] y Jorgensen[9]. Por otro lado se estudia la tensión superficial de la mezcla de agua más Acetonitrilo, esta mezcla se utiliza como solvente de extracción para el butadieno[10], en la electroquímica y en la cromatografía[11]. Para modelar el agua en la mezcla se usa el modelo *TIP4P/2005*[12] y el modelo de Anta para la molécula de Acetonitrilo.

Este trabajo es organizado de la siguiente manera, en el capítulo uno se define que es el Acetonitrilo así como las propiedades termodinámicas e interfaciales que son de interés en esta investigación, en el capítulo dos se muestra y define la metodología que se empleo para obtener los resultados del trabajo, en el capítulo tres se definen los diferentes campos de fuerza que se emplearon, en el capítulo cuatro se muestran los resultados obtenidos, los cuales son comparados con datos experimentales y de otras fuentes, finalmente se presentan las conclusiones y perspectivas que se derivaron de esta tesis.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Qué es el Acetonitrilo?

Los nitrilos o cianuros son compuestos orgánicos formados por un grupo funcional ciano, poseen en los extremos de la cadena de carbono un tripe enlace entre un átomo de carbono y uno de nitrógeno ($C\equiv N$); son considerados como derivados de un hidrocarburo, en las que se ha sustituido un grupo metilo por un átomo de nitrógeno, por lo que su nombre sistemático se forma agregando la terminación *nitrilo*, por ejemplo: Acetonitrilo, Propionitrilo, Benzonitrilo, etc. El enlace triple $C\equiv N$ difiere del $C - C$, siendo más fuerte y polarizado, en el sentido $^+C\equiv N^-$; su gran polaridad provoca que tengan un punto de ebullición bastante elevado en relación con su peso molecular. Son buenos disolventes de compuestos orgánicos polares, como ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, etc; siendo a su vez relativamente solubles en agua.

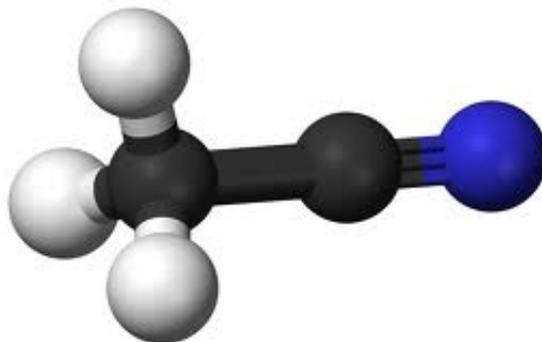


Figura 1.1: Representación esquemática del Acetonitrilo (C_2H_3N) en 3D.

Como se mencionó anteriormente el Acetonitrilo pertenece a la familia de los nitrilos, su fórmula química es C_2H_3N , también se puede representar como CH_3CN ; tiene un momento dipolar de 3.84 D, disuelve una amplia gama de compuestos iónicos y no polares; por sí solo es ligeramente tóxico [14], sin embargo, éste puede ser metabolizado para producir cianuro de hidrógeno que es la fuente de los efectos tóxicos observados en seres vivos. Los casos de envenenamiento por Acetonitrilo que en seres humanos se han observado son casuales (envenenamiento por cianuro después de la transformación del Acetonitrilo) y su sintomatología es bien conocida, la intoxicación se puede dar por la inhalación, la ingestión y posiblemente por la absorción de la piel de este compuesto químico[15].

Los síntomas que generalmente no aparecen hasta varias horas después de la exposición, incluyen dificultades de respiración, pulso lento, náuseas, vómitos, convulsiones y posiblemente un coma pueden ocurrir en casos extremos seguidos de muerte por motivo de un fallo respiratorio. El tratamiento a un paciente a seguir por causa de envenenamiento por cianuro es con oxígeno, nitrito de sodio y tiosulfato de sodio entre los remedios más usados[15]. Dicho compuesto químico se ha utilizado en las formulaciones para el quitaesmalte a pesar de su baja pero significativa toxicidad[16]. Un reemplazo generalizado de este producto han sido la acetona y el acetato de etilo, pues estos últimos han sido preferidos por ser más seguros para el uso doméstico y en cambio el uso de Acetonitrilo ha sido prohibido en productos cosméticos, por lo menos en la región económica europea desde el mes de marzo del año 2000[17]. Aun continúan las investigaciones para saber más acerca de la posible toxicidad de este compuesto químico, además, hay interés por saber aun más de las reacciones que provoca y conlleva al estar en una solución acuosa en presencia de un alcohol.

El Acetonitrilo se utiliza como disolvente polar aprótico¹ en la purificación del butadieno², se usa como un intermediario de reacción para la recristalización; su viscosidad y reactividad química baja le hacen popular para la cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Industrialmente se utiliza como disolvente para la fabricación de productos farmacéuticos, por ejemplo, en la producción de la Vitamina B1 y pirimidina de sulfato.

Como se ha mencionado líneas arriba es riesgoso llevar a cabo experimentos con el Acetonitrilo, de ello se desprende la necesidad de hacer experimentos por computadora que resultan ser seguros, de hecho, en la literatura podemos ver varias contribuciones de simulación por computadora de diversos autores donde el Acetonitrilo es usado en una solución acuosa.

Computacionalmente se ha usado Dinámica Molecular para el estudio de las propiedades dinámicas y de equilibrio para mezclas de composición variada, para la mezcla Agua-Acetonitrilo las propiedades estimadas han sido la densidad en un sistema no homogéneo, perfiles de orientación anisotrópicos en las interfaces, así como la distribución de enlaces de hidrógeno[11]. En otro trabajo se llevo a cabo un estudio del equilibrio y propiedades dinámicas de la interface del Acetonitrilo puro mediante simulaciones de Dinámica Molecular empleando dos métodos, el método polarizable y no polarizable[18]. Se ha mostrado por primera vez un cambio estructural en una interface Aire/Acetonitrilo-Agua debido a la variación de la concentración en la solución, lo que sugiere una transición de fase[19]. También se ha llevado a cabo el estudio de la estructura del solvente y del Acetonitrilo en la interface líquido-vapor (L-V) y en la interface Acetonitrilo-Silicio mediante simulaciones de Dinámica Molecular[20]. Por otra parte se han llevado a cabo cálculos de Monte Carlo para soluciones acuosas del Acetonitrilo (AN) a una temperatura de 298.15K y a una presión de una atmósfera usando el ensamble NPT. También se han desarrollado simulaciones en el ensamble de Gibbs para calcular la curva de coexistencia líquido-vapor para el Acetonitrilo y Cloruro de Hidrógeno mediante la teoría de ecuaciones integrales con la aproximación RHNC-VM[1].

¹Tipo de disolvente que no da ni acepta protones.

²Es un alqueno que se produce en la destilación del petróleo.

1.2. Propiedades termodinámicas

El conocimiento de las propiedades termodinámicas juega un papel importante en la fase de un sistema así como el cambio que existe de una fase a otra, una manera de conocer estas propiedades es mediante técnicas de simulación molecular las cuales se abordaran más adelante.

Se considera como una fase a la propiedad de agregación de la materia (sólido, líquido, gas, etc.) en el que las variables termodinámicas (presión, volumen y temperatura) son constantes por lo que se considera como un sistema homogéneo; se habla de un cambio de fase cuando se modifica alguna de estas variables termodinámicas al pasar de una configuración a otra a través de un estado en el que se distinguen dos fases claramente separadas por una interfase[21] siendo un sistema inhomogéneo.

Mediante el diagrama de fase temperatura *vs* densidad ($T - \rho$) se muestran dichos cambios los cuales permiten conocer la curva de coexistencia de dos fases, siendo estas la fase del líquido y vapor (ver Figura 1.2).

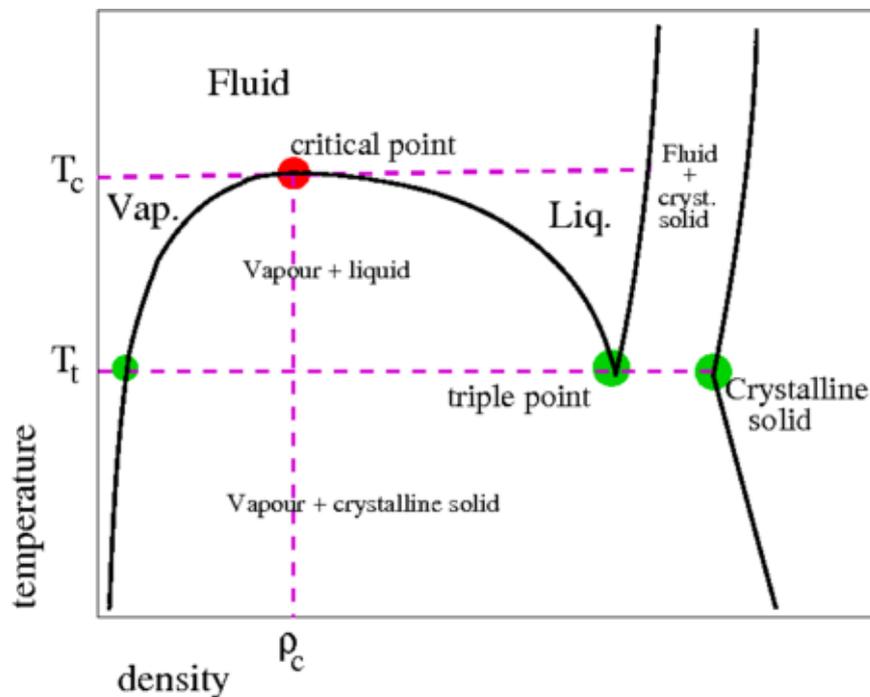


Figura 1.2: Diagrama de fase temperatura *vs* densidad, el punto color rojo indica la temperatura crítica (T_c) y densidad crítica (ρ_c) del sistema.

El diagrama de fase temperatura *vs* densidad indica que la temperatura depende de la densidad, para altas temperaturas se tiene una baja densidad y conforme la temperatura disminuye la densidad incrementa; como se puede ver en la Figura 1.2 la densidad mínima corresponde a la fase del vapor que está antes del punto crítico y por debajo de la temperatura crítica; como se mencionó anteriormente conforme la temperatura disminuye la densidad aumenta por lo que a una densidad mayor que la crítica pero menor a la densidad del punto triple³ se encuentra el

³Es el punto donde coexisten las tres fases de la materia correspondiendo a la fase del vapor, líquido y sólido.

estado líquido, cabe mencionar que esta fase también se encuentra después del punto crítico; la fase sólida se encuentra después del punto de cristalización y a una densidad mayor que la triple, para temperaturas por debajo del punto triple se encuentra la coexistencia del vapor con el sólido, a temperaturas por encima de la crítica y del punto crítico se tiene la fase fluida, sin embargo, por debajo del punto crítico a temperaturas entre la crítica y triple se encuentra la curva de coexistencia líquido-vapor para densidades menores que la del punto triple.

1.3. Tensión superficial

La tensión superficial es el fenómeno por el cual la superficie de un líquido tiende a comportarse como si fuera una delgada película elástica. Éste efecto permite que algunos insectos puedan desplazarse por la superficie del agua sin hundirse, debido a las fuerzas intermoleculares, las cuales son el conjunto de fuerzas atractivas y repulsivas que se producen entre las moléculas, la tensión superficial varía fuertemente con la temperatura, de hecho, al incrementar la temperatura la tensión superficial decrece.

Las fuerzas intermoleculares actúan de manera distinta en el interior del líquido y en la capa superficial; la molécula que se encuentra en el interior del líquido experimenta fuerzas intermoleculares en todas las direcciones alrededor de ésta, mientras que la molécula en la capa superficial de un líquido es atraída por sus vecinas por debajo hacia el seno del líquido; como las moléculas de la superficie están ligadas a las laterales no tienen una energía tan baja como las que se encuentran en el cuerpo del líquido; para desplazar una molécula del cuerpo del líquido a la superficie se necesita energía adicional, por lo que la energía para aumentar la superficie líquida en un metro cuadrado se denominada *tensión superficial del líquido* [22].

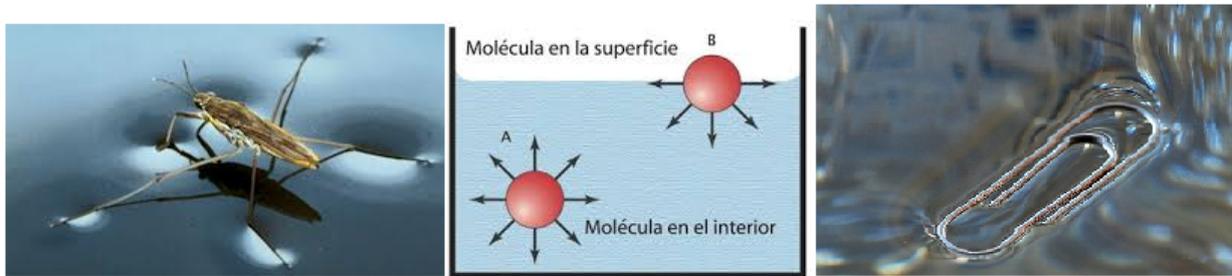


Figura 1.3: La tensión superficial del agua permite que el zapatero (*Hydrometra stagnorum*) pueda desplazarse por la superficie sin hundirse.

Para obtener la tensión superficial γ se usa la definición mecánica:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(\langle P_{zz}(z) \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx}(z) + P_{yy}(z) \rangle \right) \quad (1.1)$$

donde L_z es la dimensión de la caja cuya orientación es perpendicular al área interfacial, $1/2$ representa el uso de dos interfaces, $\langle P_{zz}(z) \rangle = P_N(z)$ y $\frac{1}{2} \langle P_{xx}(z) + P_{yy}(z) \rangle = P_T(z)$ son las

componentes normal y tangencial del tensor de presiones.

Por otra parte el tensor de presiones puede entenderse mediante la definición de Irving-Kirwood como la suma de las componentes cinética y potencial debidas al movimiento de las moléculas y de la interacción de éstas respectivamente; éste se expresa como:

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^K + P_{\alpha\beta}^U \quad (1.2)$$

donde dichas componentes $P_{\alpha\beta}$ se representan por:

$$P_{\alpha\beta}(z_k) = \langle \rho(z_k) \rangle k_{\beta} T \mathbf{I} + \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (r_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta \left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (1.3)$$

donde α y β representan las direcciones x , y y z , T es la temperatura aplicada al sistema, \mathbf{I} es el tensor unidad, A es la superficie de área normal al eje z , \mathbf{F}_{ij} es la fuerza intermolecular entre las moléculas i y j , $\theta(x)$ es la función escalón de Heaviside ($\theta = 0$ para $x < 0$ y $\theta = 1$ para $x \geq 0$).

1.4. Perfil de densidad

El estudio de propiedades de interfase durante la simulación por computadora consiste en el uso de una caja rectangular de lados $L_x = L_y$ y L_z mayor a ambos lados, esto se hace con la finalidad de conocer la ubicación de las moléculas cuando pasan de una fase a otra debido a que se agrupan de manera diferente en un arreglo espacial, es decir, de una fase a otra, de tal manera que si éstas fases se encuentran en contacto el orden estructural de las moléculas en la interfase es diferente a las fases que componen el sistema, de ello depende definir el comportamiento de las moléculas en un sistema inhomogéneo respecto a su ubicación espacial dentro del mismo, esta información se obtiene mediante el perfil de densidad.

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{A \Delta z} \quad (1.4)$$

donde $\rho(z)$ representa el perfil de densidad en la dirección z considerando que las fases se encuentran en contacto con el plano (x, y) , $N(z)$ es el número de moléculas en la dirección z y ΔV es el elemento de volumen con sección transversal $A = L_x L_y$ y grosor $\Delta(z)$ donde se mide la densidad.

Como se aprecia en el perfil de densidad, ver Figura 1.4, existen tres regiones, una zona central de alta densidad y dos de baja densidad en los extremos los cuales corresponden a la fase del líquido y del gas respectivamente, también se encuentran regiones donde la densidad varía por lo que son asociadas con la interfase líquido-vapor del sistema.

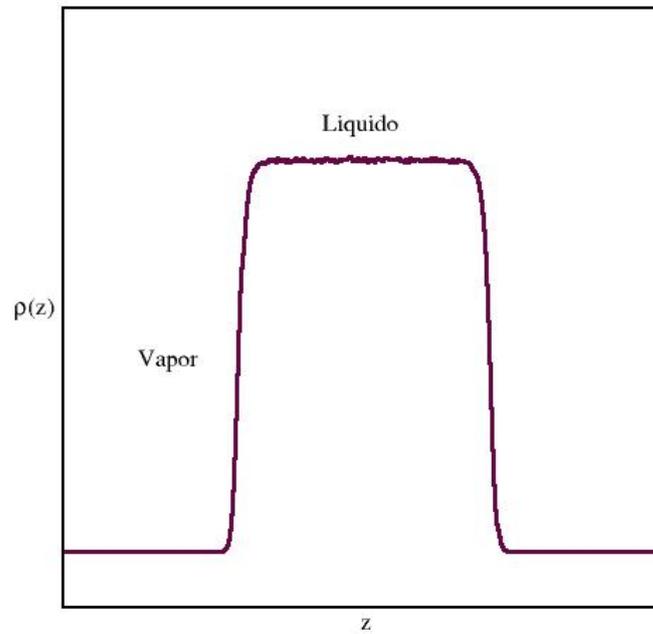


Figura 1.4: Perfil de densidad donde se presenta la densidad del líquido (zona central) y del vapor (parte lateral de la zona central).

A través de dicho perfil se conocen las densidades ortobáricas (curva de coexistencia) las cuales describen las zonas de mayor o menor densidad que se asocian a la fase del líquido y del vapor para una temperatura a la cual el perfil es calculado, de tal manera que a una temperatura aplicada al sistema se puede obtener dos valores de la densidad correspondiendo a la densidad del líquido (ρ^l) y del vapor (ρ^g).

Se estiman las densidades ortobáricas a través del perfil de densidad [23]:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho^l + \rho^g) - \frac{1}{2} \left((\rho^l - \rho^g) \tanh \left(\frac{2(z - z_0)}{h} \right) \right) \quad (1.5)$$

donde el factor $1/2$ representan las dos interfaces que se usan en la simulación, ρ^l es la densidad del líquido, ρ^g es la densidad del gas, z representa la posición de las moléculas en la dirección z , z_0 es la posición donde se localiza la superficie de Gibbs⁴ y h es el ancho de la interfase.

⁴La superficie de Gibbs es una superficie imaginaria donde se localiza la interfase y no se pueden distinguir las moléculas que se localizan en esta región

Capítulo 2

Metodología

La simulación molecular es una herramienta numérica capaz de desarrollar los experimentos que se realizan en un laboratorio y brinda acceso a aquellos que no se pueden elaborar en éste por medio de un modelo de simulación, el input básico en una simulación consiste en un modelo molecular que emita la interacción entre las moléculas del sistema de estudio, los métodos tradicionales incluyen el método de Dinámica Molecular (DM) y de Monte Carlo (MC), el primero consiste en una técnica determinista en el desarrollo temporal de los movimientos moleculares que se simulan siguiendo la mecánica clásica, mientras que el segundo es de carácter estocástico, proceso que involucra probabilidades, es decir, los desplazamientos moleculares se eligen al azar [24]. En este capítulo se hace hincapié en la Dinámica Molecular con lo cual se desarrollaron los cálculos de la presente tesis.

2.1. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular es un método computacional diseñado para modelar sistemas físicos reales a nivel microscópico, en tiempo y distancias, y por lo tanto es una técnica ideal para apreciar el comportamiento molecular de varios procesos físicos [25]. Éste método resuelve numéricamente las ecuaciones de movimiento de la mecánica Newtoniana en cada paso de tiempo durante la simulación, permite obtener tanto propiedades del sistema en equilibrio como fuera de él.

Considerando la segunda ley de Newton para un sistema de N partículas tenemos que

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza ejercida sobre la i -ésima partícula debido a un potencial por pares del cual se hablara más adelante, por otro lado sabemos que un campo de fuerza es conservativo si se cumple:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla U_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

donde $\nabla U_i(\mathbf{r}_i)$ es el gradiente del campo escalar $U_i(\mathbf{r}_i)$ (también conocido como potencial de interacción); siendo éste la suma de las interacciones sobre la i -ésima partícula:

$$U_i(\mathbf{r}_i) = U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_j U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{j,k} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.3)$$

donde $U_1(\mathbf{r}_i)$ es un potencial debido a un campo externo, el segundo termino se debe a un potencial por pares, es decir la fuerza de interacción entre dos partículas la i -ésima sobre la j -ésima, y el tercer termino es debido a las fuerzas de interacción entre tres partículas, la k -ésima sobre las dos primeras partículas i -ésima y j -ésima [26].

Comparando las ecuaciones (2.1) y (2.2) tenemos que

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = -\nabla U_i(\mathbf{r}_i)$$

Al resolver estas ecuaciones numéricamente se encuentra la posición \mathbf{r}_i , velocidad \mathbf{v}_i y aceleración \mathbf{a}_i de las partículas del sistema de estudio a un tiempo posterior al tiempo inicial ($t_0 + \Delta t$), mediante algoritmos de integración.

2.1.1. Algoritmos de integración

La finalidad de usar algoritmos de integración consiste en la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton mediante una expansión en la serie de Taylor; por ejemplo: la función $G(x)$ la cual se puede expandir en incrementos de δx .

$$G(x + \delta x) = G(x) + \frac{G^{(0)}(x)}{0!} \delta(x)^0 + \frac{G^{(1)}(x)}{1!} \delta(x)^1 + \frac{G^{(2)}(x)}{2!} \delta(x)^2 + \dots + \frac{G^{(n)}(x)}{n!} \delta(x)^n$$

Aplicando éste método para las posiciones $\mathbf{r}_i(t)$ y velocidades $\mathbf{v}_i(t)$ dependientes del tiempo

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

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

en estas ecuaciones δt representa una variación infinitesimal en el tiempo, para pasar a incrementos discretos en el tiempo se hace uso de un tiempo finito Δt , por lo cual se obtiene:

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

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^2 + \dots \quad (2.4)$$

Existen una gran variedad de algoritmos que permiten llevar a cabo una simulación los cuales aplican el criterio antes mencionado para la obtención de las posiciones y velocidades de las partículas del sistema de interés entre los cuales se encuentra el algoritmo de Verlet y de Leap-Frog que son descritos a continuación.

Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet es uno de los algoritmos ampliamente utilizados para resolver las ecuaciones de movimiento, éste algoritmo consiste en expandir las posiciones de las partículas en un tiempo $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$ en una serie de Taylor tal como la ecuación (2.4), de manera que obtenemos:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) + \dots \quad (2.5)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) - \dots \quad (2.6)$$

donde el término $O(\Delta t^4)$ representa los errores debido al truncamiento hasta el tercer orden. Al sumar estas dos últimas ecuaciones se tiene:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) + \dots$$

las derivadas se toman hasta el segundo orden debido a que físicamente se conocen propiedades de este orden de acuerdo a la mecánica clásica, entonces la expresión para evolucionar la nueva posición de la partícula en un tiempo posterior es:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (2.7)$$

En este algoritmo no se emplea la velocidad para obtener la nueva posición, sin embargo, resulta interesante conocer la velocidad de cada una de las partículas para el cálculo de las propiedades del sistema, podemos encontrar la velocidad de la partícula en un tiempo t restando las ecuaciones (2.5) y (2.6) de manera que se obtiene:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.8)$$

Algoritmo de Leap-Frog

El algoritmo de Leap-frog también conocido como salto de rana es uno de los muchos algoritmos equivalentes a Verlet y el más simple. Este algoritmo evalúa las velocidades \mathbf{v}_i en un tiempo medio $t \pm (\Delta t/2)$ y las utiliza para calcular las nuevas posiciones.

Para deducir el algoritmo de Leap-Frog se realiza el mismo procedimiento utilizado en Verlet, iniciamos por definir a las velocidades en pasos de tiempo semienteros de la siguiente manera:

$$\mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) \equiv \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \equiv \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t}$$

de ésta última ecuación se obtiene inmediatamente una expresión para las nuevas posiciones basadas en las anteriores posiciones y velocidades:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.9)$$

para actualizar la velocidades se hace uso del algoritmo de Verlet, de modo que la velocidad ahora estara dada por:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t \quad (2.10)$$

Como este algoritmo se deriva del algoritmo de Verlet, las trayectorias son idénticas, en la ecuación (2.10) puede verse que las velocidades no son definidas en el mismo tiempo que las posiciones por lo que la energía cinética y potencial no están definidas en el mismo tiempo, así mismo en este algoritmo de integración no se puede calcular la energía total.

2.1.2. Condiciones iniciales

Al comenzar una simulación, el sistema debe contar con una configuración inicial que consiste en dar la posición y velocidad a cada una de las N partículas y la cual debe asignarse de tal forma que el sistema se encuentre lo más cerca posible al estado de equilibrio. Así la manera de situar las posiciones de las partículas es colocándolas en un arreglo definido esto para evitar posibles traslapes entre ellas, además este arreglo se fundirá al inicio de la propagación del sistema para encontrar el equilibrio del fluido simulado una vez alcanzado sus valores típicos de temperatura y densidad.

En nuestras simulaciones se usa una configuración inicial en un arreglo cristalino FCC (Face Centered Cubic lattice); que es útil para simular líquidos o sistemas coloidales densos. Los posibles valores para el número de partículas del sistema de estudio esta restringido por $N = 4n^3$, donde n es un número entero positivo, de tal manera que las simulaciones se hacen con un número determinado de átomos[27]: 4, 32, 108, 256, 500,864, y así sucesivamente, es decir; una caja de simulación se realiza mediante la replicación de una celda unitaria n en cada dirección. Después de asignar las posiciones de las partículas se les asigna una velocidad inicial la cual será escogida al azar por medio de una distribución gaussiana de Maxwell-Boltzman.

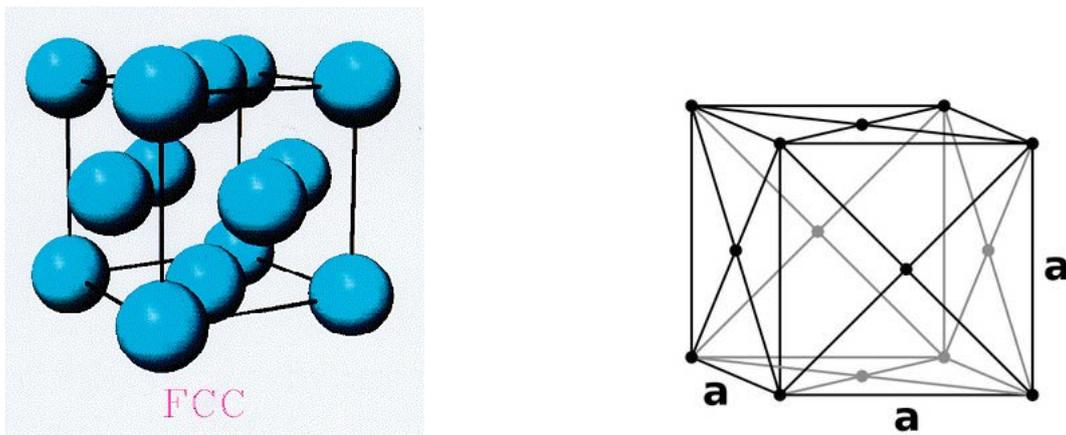


Figura 2.1: Configuración inicial de nuestro sistema de estudio en un arreglo cristalino FCC

2.1.3. Condiciones periódicas a la frontera

La forma clásica para minimizar los efectos de borde en un sistema finito es aplicando condiciones periódicas a la frontera, estas condiciones consisten en hacer una réplica exacta de una celda central en todas las direcciones, conocidas como celdas imágenes formando una red infinita, estas celdas imágenes contienen el mismo número de partículas que la celda central y durante la simulación se mueven de igual manera que las partículas contenidas en esta celda, es decir, si una partícula abandona la celda central por una de sus caras inmediatamente una de las partículas de la celda imagen entra por el lado opuesto, así se genera un sistema periódico infinito.

El uso de condiciones periódicas a la frontera requieren la evaluación de la fuerza y la energía del sistema que se ejerce sobre cada una partícula debido a todas las demás; por lo que el tiempo de cómputo es muy costoso al llevar a cabo una simulación como es la Dinámica Molecular; una manera para reducir este tiempo es mediante la *convención de la mínima imagen*, esta convención toma en cuenta las interacciones de una partícula de la celda central respecto con una de la celda imagen, debido que se considera a una partícula centrada en el centro de una región que tiene el mismo tamaño y forma que la caja de simulación básica, es decir, de la celda principal[26].

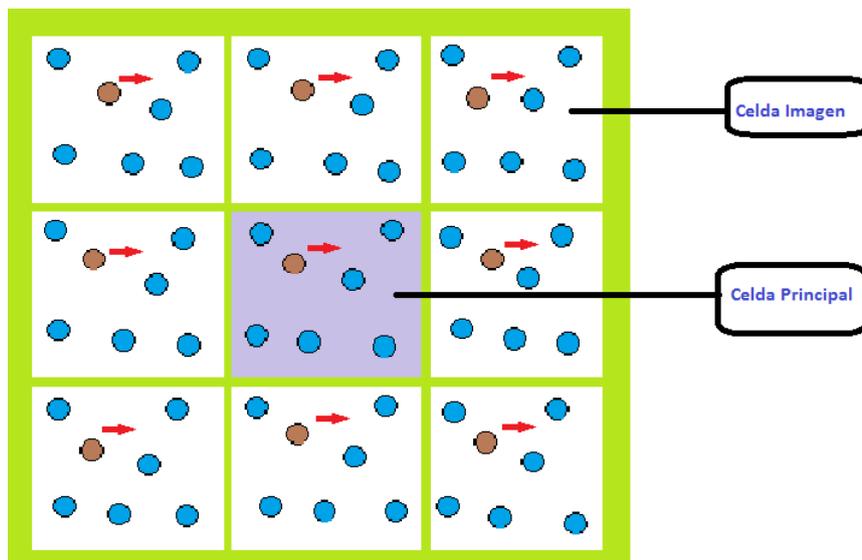


Figura 2.2: Representación de las condiciones de frontera.

2.1.4. Truncamiento del potencial

Como se mencionó con anterioridad el tiempo de cómputo es muy costoso durante una simulación de Dinámica Molecular al evaluar las fuerzas de cada una de las partículas del sistema, por lo cual otra forma de reducir este tiempo es utilizando el truncamiento del potencial, el cual consiste en considerar el potencial de interacción hasta una cierta distancia R_c conocido como radio de corte de tal forma que a distancias mayores el potencial se considere nulo, es decir:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} u(\mathbf{r}), & r \leq R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases}$$

Este radio de corte queda restringido debido al criterio de la mínima imagen, para valores menores o iguales a la mitad de la caja de simulación, $R_c \leq L/2$, por lo que la pérdida de información debida a este truncamiento se puede compensar agregando correcciones de largo alcance, en donde se considera a la función de distribución radial igual a uno, es decir, $g(r) = 1$ para $r > R_c$ [28].

Adicionalmente se puede considerar la implementación de un radio de lista de vecinos R_l propuesta por Verlet[28], la cuál debe ser mayor que el radio de corte, $R_l > R_c$, para tomar en cuenta aquellas interacciones que contribuyen en la eficiencia del cálculo de las fuerzas de las partículas que están dentro de la distancia $R_l - R_c$ puesto que a distancias mayores de $R_l - R_c$ ésta lista se actualiza.

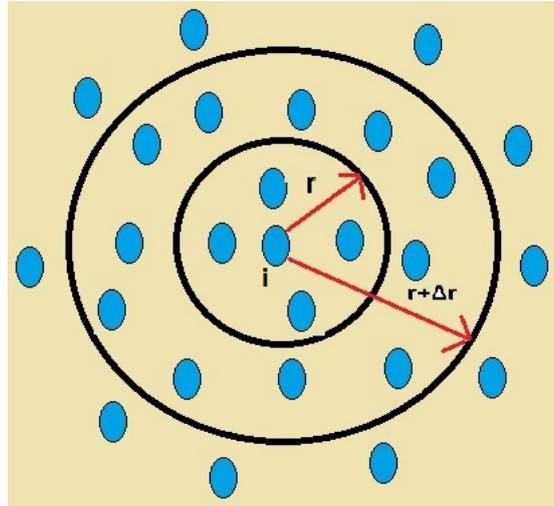


Figura 2.3: Lista de vecinos para la partícula i , donde r es el radio de corte y $r+\Delta r$ es el radio de lista.

2.2. Método de Sumas de Ewald

El método de sumas de Ewald fue propuesto por Paul Ewald en 1921 al permitir la eficiencia de los cálculos de las sumas de red usadas en física del estado sólido, lo cual parece apropiado para las simulaciones de cristal y puede ser la mejor opción para la simulación de sistemas moleculares orgánicos[29], consiste en una técnica para resumir las interacciones de largo alcance entre las partículas y todas sus imágenes periódicas infinitas en el espacio de Fourier.

Las sumas de Ewald se basan en la división de la energía potencial de interacción, es decir, tienen como característica principal en transformar una serie lenta y condicionalmente convergente en la suma de dos series rápidamente convergentes más un término convergente, la cual está descrita por[30]:

$$U_{Ewald} = U^r + U^m + U^o \quad (2.11)$$

donde U^r corresponde al espacio real, U^m en el espacio recíproco (imaginario o de Fourier) y el término constante U^o es la autoenergía debido a la autointeracción de una partícula con si misma, otra manera de representar estas sumas es:

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1 - G(r)}{r} \quad (2.12)$$

en donde las expresiones $G(r)/r$ y $1 - G(r)/r$ son representadas en el espacio real, sinendo la diferencia entre estos la convergencia, es decir, la tendencia al cero, en donde el primer termino converge más rápido que el segundo, la forma para acelerar la convergencia del segundo termino es mediante el uso de la transformada de Fourier que esta dada en el espacio recíproco.

La contribución de la interacción electrostática para cada uno de estos terminos esta dada por:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N'} \sum_{\mathbf{n}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha \mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}})}{\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}} \quad (2.13)$$

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-(\pi \mathbf{m}/\alpha)^2 + 2\pi i \mathbf{m}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{\mathbf{m}^2} \quad (2.14)$$

$$U^o = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (2.15)$$

donde V es el volumen de la caja de simulación, $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ representa el vector en el espacio recíproco, $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$ es la función error complementaria y ésta decrece monótonamente cuando incrementa x , α es el factor de eficiencia computacional[32], conocido también como factor de decaimiento el cual permite modular la convergencia del potencial.

Esto se cumple para sistemas largos de orden $O(N^2)$, sin embargo, recientemente se ha mejorado éste método a través del desarrollo de métodos alternativos para sistemas grandes entre los cuales se encuentran: el método rápido de Fourier Poisson(FFP), partícula-partícula, partícula malla (PPPM) y partícula malla Ewald (PME), esta última será descrita a continuación.

2.2.1. Partículas Malla Ewald (PME)

Este método es propuesto por Tom Darden[31] ha sido desarrollado para acelerar el cálculo de la parte del potencial electrostático en el espacio recíproco (U^m) de la suma de Ewald[32].

La suma dada en el espacio recíproco se calcula mediante la transformada de Fourier usando el algoritmo 3D-FFT con una sobrecarga que crece como $N\log(N)$, por lo tanto PME es un sistema de $O(N\log(N))$ [30]. Reescribiendo la ecuación (2.12) se tiene:

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-(\pi \mathbf{m}/\alpha)^2)}{\mathbf{m}^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}) \quad (2.16)$$

donde $S(\mathbf{m})$ es conocido en cristalografía de proteínas como **factor de estructura**[33], el cual está definido como:

$$S(\mathbf{m}) = \sum_{k=1}^N q_k \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_k)$$

Aproximando este factor de la siguiente manera

$$\begin{aligned} S(\mathbf{m}) &\simeq \tilde{S}(\mathbf{m}) = \sum_{k_1, k_2, k_3} Q(k_1, k_2, k_3) \exp\left(2\pi i \left(\frac{m_1 k_1}{K_1} + \frac{m_2 k_2}{K_2} + \frac{m_3 k_3}{K_3}\right)\right) \\ &= F(Q)(m_1, m_2, m_3) \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde $F(Q)$ se calcula mediante $3D - FFT$ para la matriz tridimensional de carga Q que es obtenida mediante la interpolación de las cargas puntuales en una red uniforme de magnitud $K_1 \times K_2 \times K_3$ que llena la celda de simulación. La interpolación de las cargas se hace mediante la función de interpolación B-spline[31] la cual es suave y permite una mayor precisión simplemente aumentando el orden de interpolación.

Capítulo 3

Modelo molecular y potencial de interacción

Las moléculas pueden ser modeladas como masas puntuales que interactúan a través de fuerzas que dependen de la separación de éstas, sin embargo, se sabe que una molécula esta constituida por átomos cuyas fuerzas podrían depender de las orientaciones, los cuales ocupan varios sitios de interacción[24]; las moléculas pueden ser rígidas, flexibles y si hay grados de libertad internos habrá fuerzas internas también; en este capítulo se abordan dichos modelos; también se hace una discusión de la fuerza de interacción dada entre las moléculas la cual se modela a través de un *potencial por pares*, siendo el potencial de Lennard-Jones uno de los más familiarizados y que es usado en este trabajo para calcular las interacciones intermoleculares de corto alcance, por otro lado para describir interacciones intermoleculares de largo alcance se emplea el potencial de Coulomb.

3.1. Modelo molecular

Un modelo molecular es desarrollado por medio de técnicas computacionales derivadas de la física cuántica y física estadística para predecir propiedades de equilibrio y no equilibrio de conjuntos moleculares basados en un campo de fuerza. Los campos de fuerza son un conjunto de funciones matemáticas y parámetros que se relacionan con una interacción molecular descrita por un potencial por pares[26], además estos campos de fuerza son diseñados para reproducir una amplia gama de propiedades termodinámicas. Actualmente existe una gran variedad de campos de fuerza que varían en función de la aplicación requerida.

Los sistemas moleculares se pueden modelar mediante representaciones All-Atom y United-Atom. La representación United-Atom consiste en agrupar dos o mas átomos de la molécula en un sólo sitio de interacción, dicha agrupación de átomos se le conoce con el nombre de pseudoátomo, mientras que en una representación All-Atom se considera a cada uno de los átomos que conforman a la molécula como sitios de interacción independientes.

En este trabajo se hace uso de estas representaciones para modelar la molécula de Acetonitrilo, dichas representaciones emplean la fórmula química de Acetonitrilo CH_3CN , de tal manera que en el modelo United-Atom se considera como pseudoátomo al grupo metilo (CH_3) y a los átomos de carbono (C) y nitrógeno (N) de forma individual por lo que se tienen tres sitios de interacción, por otro lado, el modelo All-Atom toma en cuenta a los seis átomos de la molécula como sitios de interacción individual, es decir, en este caso se tienen seis sitios de interacción.

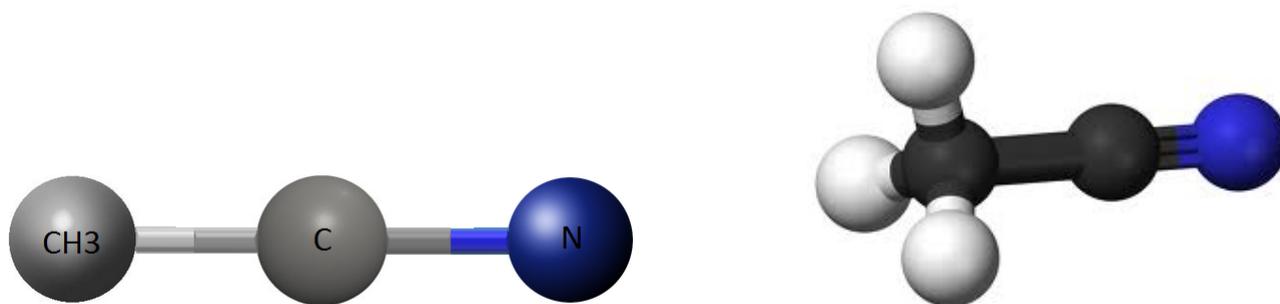


Figura 3.1: La figura del lado izquierdo representa el modelo United-Atom y la figura del lado derecho es el modelo de interacción All-Atom.

Los modelos United-Atom y All-Atom se llevan a cabo en la simulación numérica de Dinámica Molecular mediante distintos campos de fuerza que permitirán conocer las propiedades termodinámicas de sumo interés de este trabajo, tal como la curva de coexistencia en la interfase líquido-vapor y la tensión superficial; los campos de fuerza que se usan para la representación All-Atom son dos: OPLS/All-Atom (Optimized Parameters for Liquid Simulation, All-Atom) y GAFF (Generalized Amber Force Field), el primero es comúnmente usado para simular líquidos simples[5], el segundo se introdujo para ayudar a la derivación de los parámetros de campo de fuerza para pequeñas moléculas que son frecuentemente usadas para construir biomoléculas[5], en el 2012 Carl Coleman y colaboradores[5] emplearon ambos campos de fuerza para simular 146 líquidos moleculares orgánicos, las propiedades que calcularon fueron: densidad, entalpía de vaporización, capacidad calorífica, tensión superficial, compresibilidad isotérmica, el coeficiente de expansión volumétrica y la constante dieléctrica. Posteriormente en el 2013 Alejandro y colaboradores utilizaron el campo de fuerza OPLS/All-Atom para el cálculo de la tensión superficial de 61 líquidos orgánicos[13], en ambos trabajos se encuentra el Acetonitrilo, los parámetros son los mismos en cada uno de los trabajos solo varía el radio de corte, correspondiendo a $1.1nm$ y $2.3nm$ respectivamente para el trabajo de Coleman y colaboradores, y Alejandro y colaboradores.

En el caso de las simulaciones numéricas United-Atom los campos de fuerza que se utilizan son: Anta[1], Edwards[6], ANL[7], Guardia[8] y Jorgensen[9]; cabe señalar que cada campo de fuerza es nombrado de acuerdo al primer autor correspondiendo a los distintos trabajos publicados para el cálculo de ciertas propiedades del Acetonitrilo.

Anta y colaboradores calcularon la coexistencia líquido vapor del Acetonitrilo y Cloruro de Hidrógeno por medio de la ecuación integral en la aproximación RHNC-VM, en donde hemos empleado sus parámetros reportados con el modelo C el cual consiste en la parametrización de los datos reportados en la literatura y que en el trabajo de Anta y colaboradores es reportado con la etiqueta A a fin de predecir bien los datos experimentales de la presión de vapor del Acetonitrilo, para ver más información sobre este trabajo reportado por Anta y colaboradores ver[1]. El trabajo reportado por Edwards y colaboradores consiste en el cálculo del momento dipolar y cuadrupolar del Acetonitrilo[6]. Gee (ANL) y colaboradores hacen una parametrización variando los parámetros de Edwards con la finalidad de obtener bien los aspectos termodinámicos y dieléctricos del Acetonitrilo, calcularon el calor de vaporización, capacidad calorífica isobara, permitividad dieléctrica estática, coeficiente de difusión y viscosidad de corte[7]. Guardia y colaboradores se enfocaron en el estudio del dímero de Acetonitrilo-Acetonitrilo a través de cálculos *ab-initio* para reproducir sus propiedades del líquido real prestando una atención en las propie-

dades dieléctricas tales como la constante dieléctrica y el tiempo de relajación de Debye[8]. El modelo propuesto por Jorgensen y colaboradores fue para el estudio del Acetonitrilo líquido en donde calcularon densidad, energía intermolecular, calor de vaporización, capacidad calorífica y compresibilidad isotérmica[9].

Los campos de fuerza basados en seis sitios son modelos flexibles, mientras que los de tres sitios son modelos rígidos los cuales consisten en mantener los enlaces y ángulos rígidos de la molécula de Acetonitrilo; para el campo de fuerza de Anta, además del modelo rígido se emplean otros dos modelos

- Un modelo flexible en los ángulos, es decir, se deja libre el ángulo y se mantienen rígidos los enlaces.
- Un modelo flexible en la molécula en donde los enlaces y ángulos son libres.

En los modelos rígidos, debido a que la molécula de Acetonitrilo tiene un ángulo de 180° no es posible realizar y/o llevar a cabo una simulación, por lo cual se ocupan sitios virtuales los cuales nos ayudará a ejecutar la simulación, de tal manera que los tres sitios de la representación United-Atom son utilizados como sitios virtuales, es decir, el pseudoátomo CH_3 , el Carbono C y el Nitrógeno N ; estos sitios virtuales cumplen las siguientes características: no tienen masa, pueden tener interacciones LJ y carga (Coulomb), sus posiciones se definen por el centro de masa¹; en su construcción se considera primero el centro de masa de la molécula de estudio, que en este caso corresponde a la molécula de Acetonitrilo y después se calcula el momento de inercia² respecto de este centro de masa, además, estos sitios permiten cambiar el problema de mover tres cuerpos a uno de dos cuerpos con masa M_1 y M_2 separados por una distancia L , de modo que la conformación de la molécula se representa en la Figura 3.2.

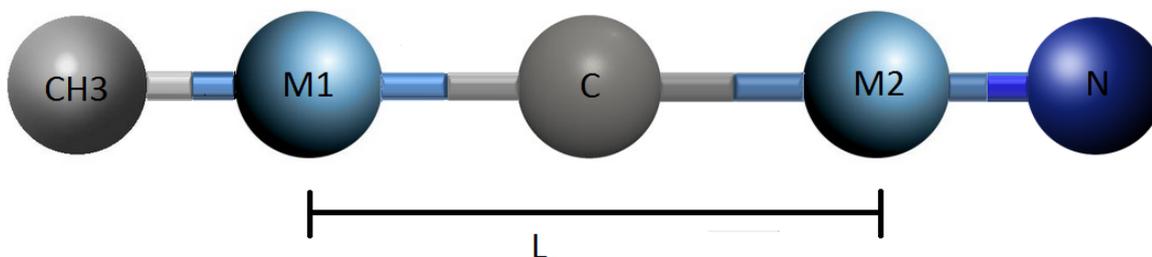


Figura 3.2: Configuración del sistema M_1 y M_2 con los sitios virtuales: CH_3 , C y N .

Se realiza el siguiente procedimiento para calcular las posiciones de los sitios virtuales; primero se calcula el momento de inercia de la molécula original (CH_3CN), después el de la molécula M_1 y M_2 , se comparan ambos momentos con la finalidad de conocer la distancia de separación que existe entre estas masas y finalmente se realiza el cálculo de las posiciones de dichos sitios. Se estima el centro de masas de la molécula de Acetonitrilo CH_3CN

$$R_{cm} = (1/M_T) * [M_{CH_3} * R_1 + M_C * R_2 + M_N * R_3] \quad (3.1)$$

¹El centro de masa de un sistema de partículas es un punto que se mueve como si fuera una partícula de masa igual a la masa total del sistema sometida a la resultante de las fuerzas que actúan sobre el mismo y se utiliza para describir el movimiento de traslación de un sistema de partículas.

²Momento de inercia es el nombre que se le da a la inercia rotacional y consisten en el producto de la masa por el cuadrado de la distancia perpendicular al eje de rotación.

donde M_T indica la masa total de la molécula, R_i con $i = 1, 2$ y 3 representa la posición de cada uno de los átomos de la molécula de Acetonitrilo, si se toma como origen al pseudoátomo CH_3 entonces $R_1 = 0$ y las otras posiciones de los átomos de C y N se toman de dicho origen. Posteriormente se calcula el momento de inercia respecto a este centro de masas.

$$I(R_{cm}) = \sum M_i R_i^2 = M_{CH_3} * (R_{cm})^2 + M_C * (R_2 - R_{cm})^2 + M_N * (R_3 - R_{cm})^2 \quad (3.2)$$

Por otro lado se estima el momento de inercia del sistema M_1 y M_2 , donde la posición del centro de masa es:

$$R'_{cm} = (1/M_T) * [M_1 * R'_1 + M_2 * R'_2] \quad (3.3)$$

con $R'_1 = 0$ como el origen, $R'_2 = L$ y si $M_1 = M_2$, entonces sustituyendo estos valores en la ecuación de arriba se tiene que el valor de la posición de centro de masas es $R'_{cm} = L/2$; se calcula el momento de inercia respecto a este centro de masa.

$$\begin{aligned} I(R'_{cm}) &= M_1 * R'_{cm}{}^2 + M_2 * (L - R'_{cm})^2 \\ &= M_1 * (L/2)^2 + M_2 * (L - (L/2))^2 = M_1 L^2 / 2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Finalmente se iguala esta ultima ecuación con la ecuación (3.2), se despeja el valor de L de tal manera que:

$$L = \sqrt{2I(R_{cm})/M_1} \quad (3.5)$$

Posteriormente se encuentran las posiciones de los tres sitios, es decir, del pseudoátomo CH_3 y los átomos de C y N, a partir de los átomos M_1 y M_2 , dichas posiciones son representadas por las letras a, b y c, ver Figura 3.3.

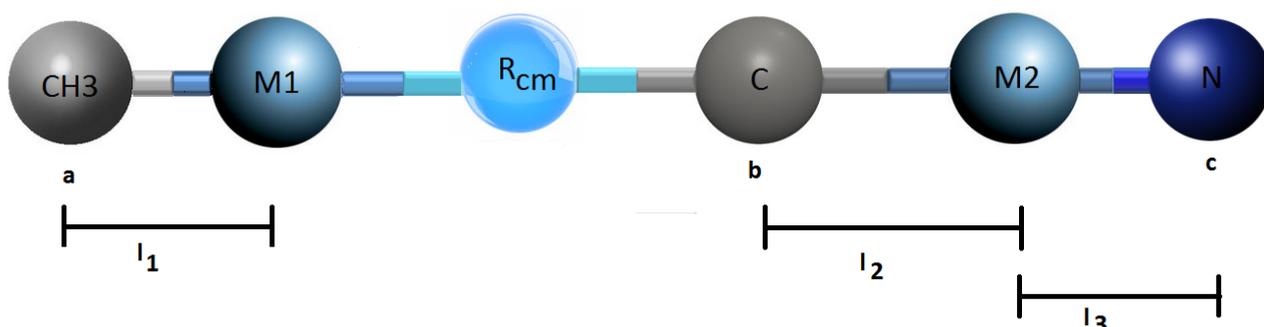


Figura 3.3: Configuración del sistema M_1 y M_2 para el cálculo de las posiciones de los sitios virtuales.

La posición del pseudoátomo CH_3 respecto de M_2 es

$$a = (L + l_1)/L \quad (3.6)$$

La posición del carbono C respecto de M_1 es

$$b = (L + (-l_2))/L \quad (3.7)$$

La posición del nitrógeno N respecto de M_1 es

$$c = (L + l_3)/L \quad (3.8)$$

En donde los valores de l_1 , l_2 y l_3 se obtienen mediante la geometría de la Figura 3.3.

A continuación se presentan los resultados de calcular los sitios virtuales para cada uno de los campos de fuerza del modelo United-Atom en donde se han sustituido los valores en las ecuaciones mencionadas anteriormente para el cálculo de dichos sitios, los parámetros que se usaron son reportados en la Tabla 3.1, los parámetros de la masa molecular son los mismos para cada campo de fuerza los cuales son: $CH_3 = 15,035a.m.u$, $C = 12,011a.m.u$ y $N = 14,00674a.m.u$, en donde $a.m.u$ indica unidades de masa atómica. En la Tabla 3.2 se reportan las posiciones de los sitios virtuales, es decir, del pseudoátomo CH_3 , Carbono C y Nitrógeno N respecto del sistema M_1 y M_2 .

Campo de Fuerza	Átomos	Distancia de separación(nm)
Anta	$CH_3 - C$	0.148
	$C - N$	0.118
ANL	$CH_3 - C$	0.146
	$C - N$	0.117
Jorgensen	$CH_3 - C$	0.1458
	$C - N$	0.1157
Edwards	$CH_3 - C$	0.146
	$C - N$	0.117
Guardia	$CH_3 - C$	0.1458
	$C - N$	0.1157

Tabla 3.1: Parámetros de las distancias entre los átomos del Acetonitrilo para los distintos campos de fuerza del modelo United-Atom

Campo de Fuerza	a	b	c
Anta	1.097396716	0.562414582	1.088480347
ANL	1.095252304	0.5631328199	1.090742816
Jorgensen	1.098546427	0.5625753082	1.08721032
Edwards	1.095252304	0.5631328199	1.090742816
Guardia	1.098546427	0.5625753082	1.08721032

Tabla 3.2: Parámetros de los sitios virtuales, en donde a, b y c indican la posición del CH_3 a M_2 , posición del C a M_1 y posición del N a M_1 .

3.2. Potencial de interacción

Como se mencionó antes un campo de fuerza se basa en un potencial de interacción por pares que describe la energía de interacción completa del sistema, es decir, la energía de interacción entre los sitios se puede dividir en las contribuciones de las interacciones intramolecular e intermolecular; el significado de estas contribuciones varía en función de la aplicación requerida. Las interacciones intramoleculares se dan entre átomos de la misma molécula, mientras que las interacciones intermoleculares es debido a los átomos de distintas moléculas.

3.2.1. Interacción intermolecular

Se emplea el potencial de Lennard-Jones más Coulomb para calcular las interacciones dadas por los átomos de distintas moléculas.

$$U_{LJ} + U_{Coulomb} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.9)$$

donde ϵ_{ij} es la profundidad del pozo del potencial, σ_{ij} es el diámetro efectivo de las moléculas también conocido como el radio de Vander Waals e indica que el potencial de Lennard-Jones se hace cero cuando $\sigma_{ij} = r_{ij}$, r_{ij} representa la distancia de separación entre la moléculas i y j , siendo $1/r_{ij}^{12}$ el termino que representa la interacción repulsiva entre las moléculas y está relacionado con el principio de exclusión de Pauli[34] cuando estas moléculas estan cerca una de la otra, mientras que el termino $1/r_{ij}^6$ representa la interacción atractiva del potencial, $1/4\pi\epsilon_0$ es conocida como la constante de Coulomb y q es la carga de las moléculas.

Los valores de σ_{ij} y ϵ_{ij} se obtienen usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot[35, 36] que consisten en un promedio aritmético para calcular σ_{ij} y un promedio geométrico para ϵ_{ij}

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (3.10)$$

o bien por la regla de Berthelot el cual tiene que ver con el promedio geométrico de σ_{ij} y ϵ_{ij} .

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (3.11)$$

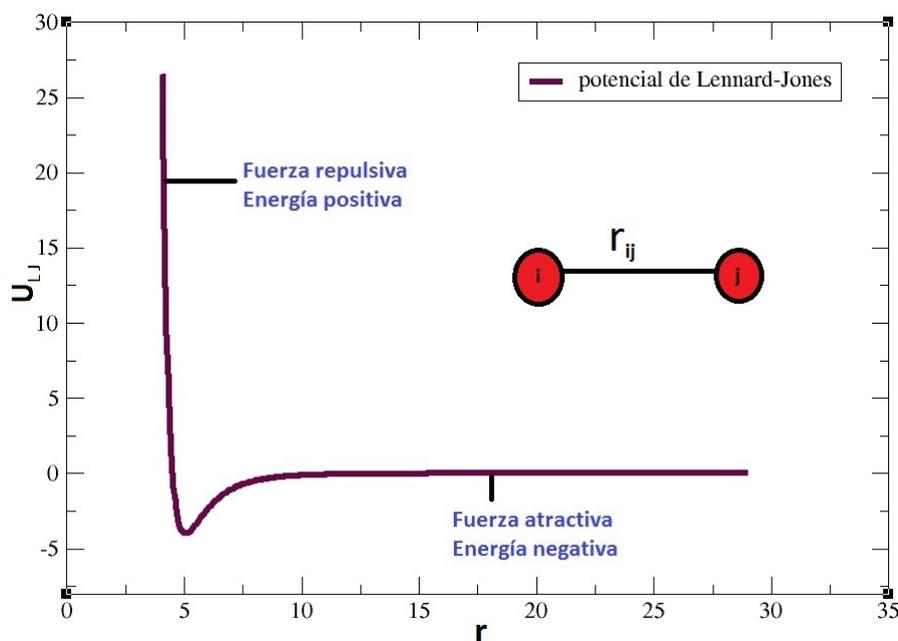


Figura 3.4: Potencial de Lennard-Jones

3.2.2. Interacción intramolecular

En este tipo de interacciones se emplean expresiones que describen las contribuciones entre átomos de la misma molécula.

Las ecuaciones que representan las interacciones entre los enlaces de dos átomos de la molécula y el ángulo que existe entre tres moléculas están descritas en términos de un oscilador armónico:

$$U_{enlace} = \frac{\kappa_r}{2} (r - r_{eq})^2 \quad (3.12)$$

$$U_{\theta} = \frac{\kappa_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3.13)$$

donde r_{eq} y θ_{eq} representan la distancia y el ángulo de equilibrio respectivamente y κ_r es la constante de proporcionalidad.

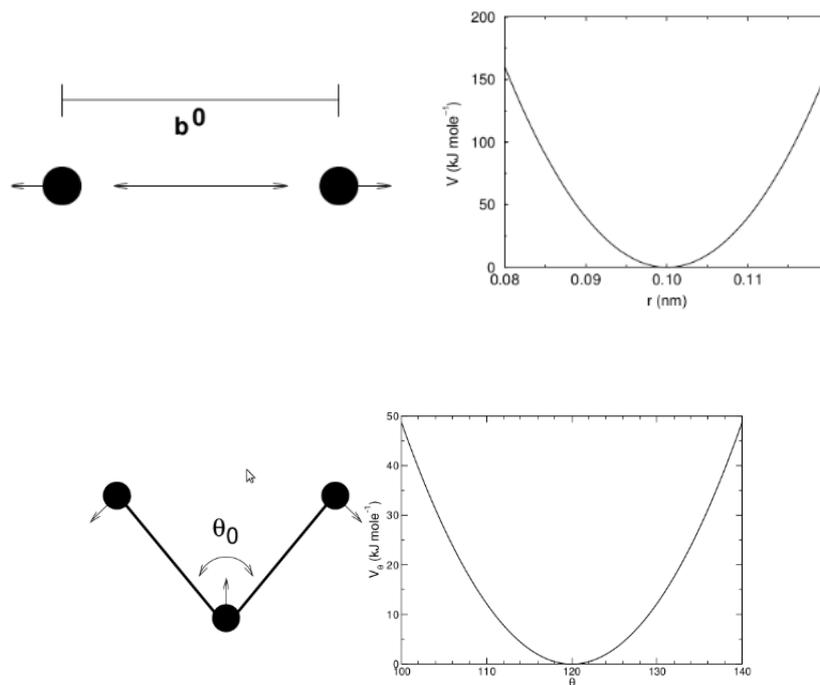


Figura 3.5: Representación del potencial de interacción debido a la distancia entre dos átomos, así como el ángulo que existe entre tres átomos de la molécula.

La expresión del potencial para tomar interacciones de torsión que presentan la rotación alrededor de los enlaces entre cuatro átomos es propuesta por Ryckaert y Bellemans[37], en estas interacciones se considera un plano donde esten tres átomos y el cuarto átomo presente un ángulo fuera de dicho plano, este ángulo es conocido como ángulo de torsión o diedro; por lo que la expresión para tomar dichas interacciones es:

$$U_{torsión} = \sum_{i=0}^{i=5} C_i \cos^2(\varphi) \tag{3.14}$$

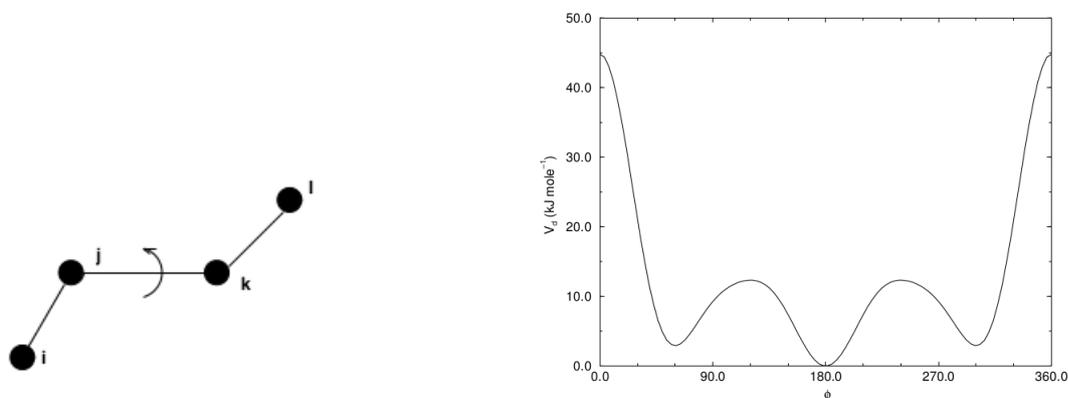


Figura 3.6: Se muestra el potencial de torsión debido a la interacción de cuatro átomos.

Cabe señalar que todos los modelos empleados en este trabajo tienen interacciones Lennard-Jones más Coulomb, sin embargo para los campos de fuerza de Anta (ángulos flexibles, molécula flexible), OPLS/All-Atom y GAFF se consideran fuerzas intramoleculares, debido a que son modelos flexibles.

Los parámetros empleados para el cálculo de las fuerzas intermoleculares están dados en la Tabla 3.3 y 3.4 para el modelo United-Atom y All-Atom respectivamente, así mismo en la Tabla 3.5 se reportan los parámetros para calcular las interacciones entre los átomos de la misma molécula, dichos parámetros corresponden al modelo United-Atom, para el modelo All-Atom los parámetros están disponibles en <http://virtualchemistry.org>.

Campo de Fuerza	Átomo	$\sigma(nm)$	$\epsilon(KJ/mol)$	Carga(e)
Anta	CH_3	0.3630	1.7876	0.260
	C	0.3490	0.2245	0.125
	N	0.3340	0.2245	-0.385
Gee(ANL)	CH_3	1.336	0.348	0.287
	C	0.35	0.3287	0.1376
	N	0.35	0.319	-0.4246
Edwards	CH_3	1.589	0.36	0.269
	C	0.416	0.34	0.129
	N	0.416	0.33	-0.398
Jorgensen	CH_3	0.866	0.3775	0.15
	C	0.628	0.3650	0.28
	N	0.711	0.3200	-0.43
Guardia	CH_3	0.7824	0.3775	0.206
	C	0.544	0.3650	0.247
	N	0.6276	0.3200	-0.453

Tabla 3.3: Parámetros para los campos de fuerza del modelo United-Atom

Campo de Fuerza	Átomo	Masa(a.m.u)	$\sigma(nm)$	$\epsilon(KJ/mol)$	Carga(e)
OPLS/AA	C	13.8574	3.30000e-01	2.76144e-01	-0.08
	H	1.0079	2.50000e-01	6.27600e-02	0.06
	H	1.0079	2.50000e-01	6.27600e-02	0.06
	H	1.0079	2.50000e-01	6.27600e-02	0.06
	C	0	3.30000e-01	2.76144e-01	0.46
	N	0	3.20000e-01	7.11280e-01	-0.56
	ML	24.1707	0	0	0
GAFF	C	12.00	3.39967e-01	4.57730e-01	-0.40080
	H	1.00	2.64953e-01	6.56888e-02	0.15640
	H	1.00	2.64953e-01	6.56888e-02	0.15640
	H	1.00	2.64953e-01	6.56888e-02	0.15640
	C	12.00	3.339967e-01	3.59824e-01	0.44840
	N	14.00	3.25000e-01	7.11280e-01	-0.51680

Tabla 3.4: Parámetros para los campos de fuerza OPLS/AA y GAFF del modelo All-Atom.

Campo de fuerza	$r_{eq}(nm)$	$k_r(nm)$	$\theta_{eq}(grados)$	$k_\theta(grados)$
Anta	1.480e-01	2.8225e+05	180	3.2970e+02

Tabla 3.5: Parámetros intramoleculares para el modelo United-Atom del Acetonitrilo.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para las propiedades físicas interfaciales y en el equilibrio líquido-vapor después de llevar a cabo las simulaciones moleculares por computadora. Básicamente, los modelos que se usaron para la molécula de Acetonitrilo fueron dos. Uno de ellos está conformado por tres sitios de interacción (United-Atom) y el otro está conformado por 6 sitios de interacción (All-Atom). Los diferentes modelos de interacción se utilizaron para predecir diferentes propiedades físicas interfaciales de interés, a saber, la curva de coexistencia y tensión superficial del Acetonitrilo en la interfase líquido-vapor.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el estudio fue realizado a través de simulaciones moleculares por computadora del tipo Dinámica Molecular en el ensamble canónico (NVT), empleando para ello el software libre de Gromacs versión 4.4. En el capítulo 3 se mencionaron los diferentes campos de fuerzas utilizados para llevar a cabo los objetivos de este trabajo, los cuales consisten en el empleo de modelos de tres y seis sitios de interacción correspondientes a United-Atom y All-Atom, respectivamente. Para el caso United-Atom los modelos usados fueron: los modelos de Anta (sitios virtuales, ángulos flexibles y enlaces flexibles), Edwards, Guardia, ANL y el modelo que propusieron Jorgensen y colaboradores. Para el caso de los modelos All-Atom, se usaron dos propuestas OPLS/All-Atom y GAFF. En todas las simulaciones moleculares las interacciones tipo van der Waals se modelaron a través del potencial Lennard-Jones y las interacciones electrostáticas mediante el potencial de Coulomb.

En el caso de las simulaciones moleculares donde se usó el modelo United-Atom, se emplearon 5184 moléculas de Acetonitrilo en una caja de simulación de tamaño $L_x = L_y = 4.0nm$, $L_z = 90.0nm$, el radio de corte usado en todas las simulaciones fue de $R_c = 2.0nm$ y el tiempo de paso fue de un $1fs$. Para el caso de las simulaciones del tipo All-Atom se utilizaron 5184 moléculas de Acetonitrilo en una caja de simulación de tamaño $L_x = L_y = 4.4nm$, $L_z = 90.0nm$ el radio de corte para estas simulaciones fue de $R_c = 2.2nm$ y el tiempo de paso fue de $1/2fs$. El algoritmo empleado en las simulaciones de la Dinámica Molecular desarrolladas en el presente trabajo fue el de Leap-Frog.

Curva de coexistencia líquido-vapor

El primer resultado que se presenta en la Figura 4.1 es la curva de coexistencia líquido-vapor en donde se muestran los datos obtenidos de la simulación numérica. Los resultados corresponden a diferentes modelos de tres sitios (United-Atom) y de dos campos de fuerza del tipo All-Atom, los cuales son comparados con datos experimentales disponible en la literatura, además se incluye en la misma figura una curva que resulta de un ajuste a los datos experimentales a través de una ecuación de estado, NIST[38]. También se incluye la comparación con datos que se derivaron de la teoría de ecuaciones integrales en la aproximación RHNC-VM[1].

Si tomamos como referencia la curva que resulta del ajuste de los datos experimentales se puede observar en la Figura 4.1 que prácticamente todos los modelos estudiados se ajustan razonablemente en la rama del vapor, observándose ligeras diferencias con el modelo de Edwards y la aproximación RHNC-VM a $500K$, quedando sobreestimada la predicción de Edwards y subestimado el resultado de ecuaciones integrales. En la rama del líquido los modelos que mejor se ajustan a la curva de coexistencia son el de Jorgensen, Guardia y Anta así como la aproximación de ecuaciones integrales. El resto de los modelos, OPLS/AA, GAFF, flexibles, Edwards y ANL, rígidos, son los que mayor diferencia guardan respecto de la curva ajustada a los datos experimentales. Los modelos de seis sitios, flexibles, quedan siempre por debajo del ajuste en la rama del líquido. En contraparte los modelos de tres sitios, Edwards y ANL, queda por encima del mismo ajuste.

Podemos mencionar que los modelos de tres sitios de Jorgensen, Anta y Guardia dan los mejores resultados para las densidades del equilibrio líquido-vapor. Por lo que podríamos suponer que modelar a la molécula de Acetonitrilo como una molécula rígida no es una mala decisión. Sin embargo, aun falta por comprobar si dichos modelos dan buenos resultados al estimar la tensión superficial.

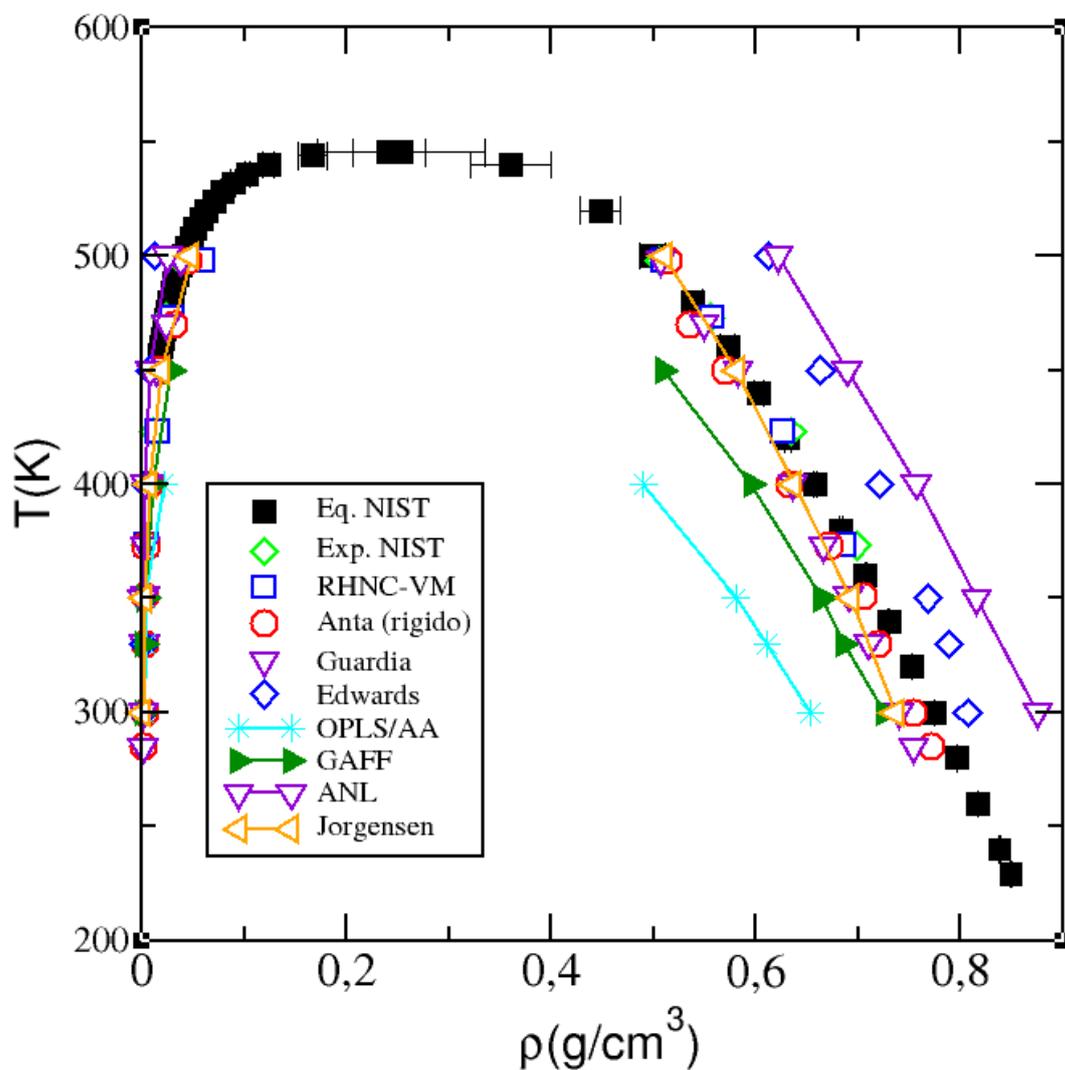


Figura 4.1: Curva de coexistencia líquido-vapor obtenida mediante los modelos United-Atom y All-Atom.

Tensión Superficial

El segundo resultado importante que se presenta en este trabajo es la tensión superficial como función de la temperatura. Mostramos los datos obtenidos con los modelos All-Atom y United Atom, estos resultados son comparados con los datos experimentales reportados por el NIST y la extrapolación a los datos experimentales para altas temperaturas que incluyen la temperatura crítica.

En la Figura 4.2 se presentan los resultados obtenidos para la tensión superficial mediante el modelo All-Atom. Los campos de fuerza OPLS/AA (diamantes y línea roja) y GAFF (triángulos y línea azul) fueron usados para dicha estimación. Los resultados de los dos campos de fuerza All-Atom antes mencionados quedan por debajo de los datos experimentales y de la extrapolación. En la misma figura 4.2 se presentan los datos reportados por Coleman a una temperatura de $298.15K$ usando los campos de fuerza OPLS/AA y GAFF, que como puede observarse también quedan subestimados respecto de los datos experimentales. El punto verde corresponde al cálculo desarrollado por Alejandre a $T=298.15K$ utilizando el modelo OPLS/AA en donde básicamente cambió el radio de corte, $2.3nm$, el cual es mayor al que utilizó Coleman en su trabajo original, $1.1nm$. En la Figura 4.2 el resultado de Alejandre queda por encima del calculado por Coleman con una diferencia relativa del 15 %, a diferencia de este resultado nuestro datos estimado con OPLS/AA a la misma temperatura tiene una diferencia relativa del 5 % (diamantes y línea roja). Lo que determina esta diferencia menor al comparar nuestro dato, es el radio de corte, pues hemos usado uno de distancia $2.2nm$. Este tipo de resultado es de esperarse, pues es bien conocido que la tensión superficial depende de manera importante del radio de corte.

El cuadro en morado lleno es el resultado de Coleman y colaboradores [5] a $T=298K$, $R_c=1.1nm$, usando el campo de fuerza de GAFF, el cual resulta subestimado cuando se le compara con los datos que generamos en este trabajo empleando el mismo campo de fuerza pero con un radio de corte de $2.2nm$ (triángulos vacíos en azul). Sin embargo, ninguno de los dos campos de fuerza OPLS/AA y GAFF arrojan resultados aceptables cuando se les comparan con el experimento.

Posteriormente se hizo un estudio sistemático del efecto del tamaño molecular (σ) y de la energía atractiva (ϵ) para la parte intermolecular de Lennard-Jones en el modelo OPLS/AA sobre la tensión superficial y que en la Figura 4.2 se ha llamado OPLS/AA modificado. Este estudio fue realizado en un intervalo de temperaturas donde se tenía información experimental de la tensión superficial. Dicho efecto solo fue estudiado sobre los átomos de Carbono del Acetonitrilo, es decir, el valor de σ y ϵ del resto de los átomos no se variaron. El valor de las cargas de todos los átomos se mantuvieron constantes. Los valores considerados para σ y ϵ fueron variados alrededor del reportado en la Tabla 3.4 para este campo de fuerzas. Los valores que mejor ajustaron a los datos experimentales fueron $\sigma=0.41nm$ y $\epsilon=0.276144kJ/mol$. Los resultados de simulación utilizando estos valores en el campo de fuerzas presentan un error de 6.4 % para la temperatura de $350K$, que es la más grande que se observó respecto de los datos experimentales. Como puede observarse en la Figura 4.2, estos resultados son los que mejor ajustan a los experimentales. Es importante mencionar que para estos resultados el radio de corte utilizado fue de $1.1nm$ igual que el trabajo reportado por Coleman y colaboradores a diferencia del utilizado por Alejandre y colaboradores en su trabajo, $2.3nm$.

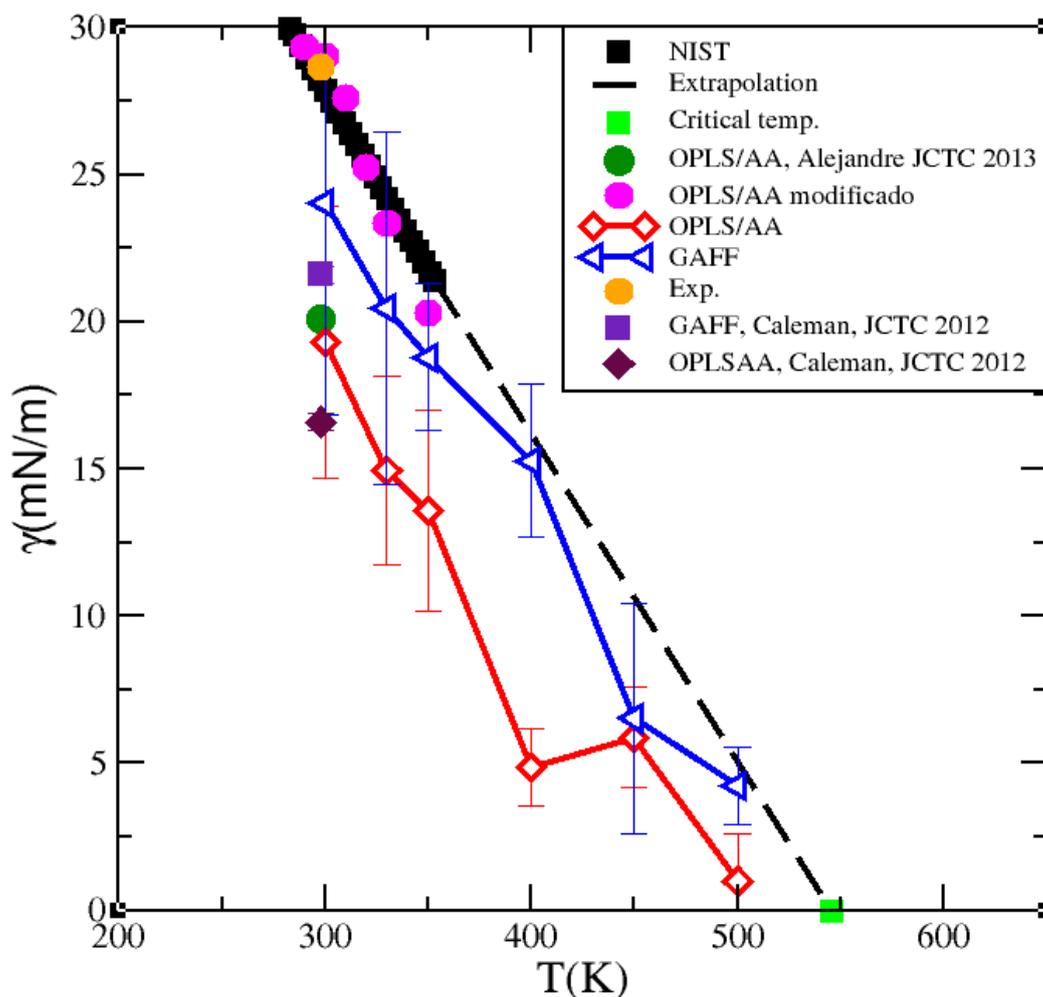


Figura 4.2: Tensión superficial obtenida con la representación All-Atom.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados de simulación de la tensión superficial *vs* temperatura para los modelos United-Atom rígidos, los cuales como ya se ha mencionado corresponden a los campos de fuerzas de Anta, Edwards, Guardia, ANL y Jorgensen. Los resultados obtenidos con estos modelos son comparados con los datos experimentales reportados por el NIST y la extrapolación de estos datos a altas temperaturas. La Figura 4.3 incluye también la temperatura crítica. Como puede observarse los modelos de Jorgensen y Guardia ajustan razonablemente a la extrapolación de los datos experimentales a altas temperaturas por encima de los 370K, por debajo de esta temperatura estos modelos quedan sobreestimados de la extrapolación y de los datos experimentales. Por su parte el modelo de Anta es el que mejor se ajusta tanto a los datos experimentales como a la extrapolación, en contraparte los modelos ANL y de Edwards son los que mantienen las mayores diferencias quedando muy por encima de los datos experimentales y de la extrapolación de estos.

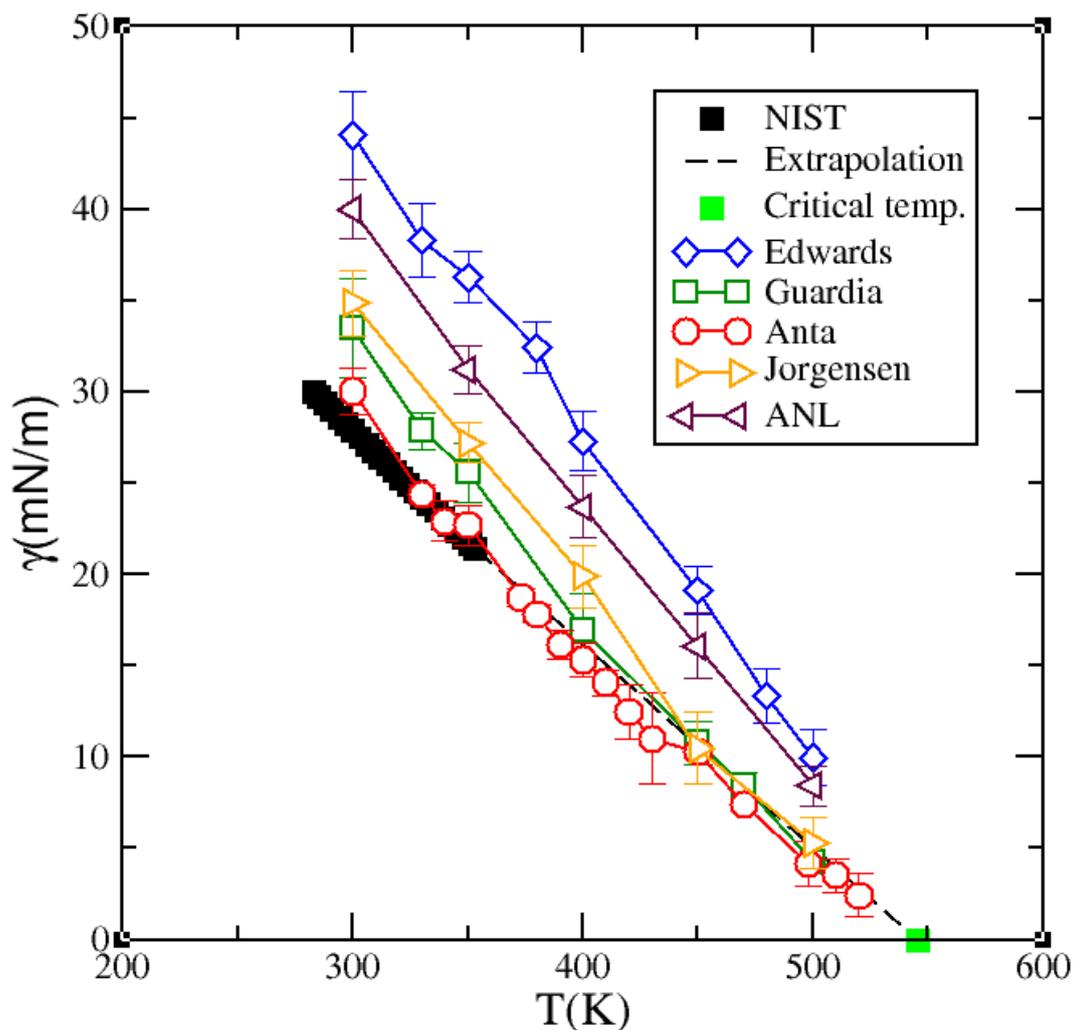


Figura 4.3: Tensión superficial para los distintos campos de fuerza usados en la representación United-Atom

En la Figura 4.4 se muestran ahora los resultados obtenidos para la tensión superficial del Acetonitrilo utilizando los modelos del campo de fuerza de Anta para moléculas rígidas, ángulos flexibles y moléculas completamente flexibles. Los resultados obtenidos son comparados con datos experimentales reportados por el NIST y la extrapolación de estos datos a altas temperaturas. Como puede observarse los tres modelos ajustan muy bien a los datos experimentales, quedando sobrestimados los resultados de ángulos flexibles a 300K y 330K. Por encima de los 350K los tres modelos quedan sistemáticamente por debajo de la extrapolación siendo el modelo de ángulos flexibles el que presenta mayores diferencias.

Hasta este punto, podemos concluir que el modelo de Anta y colaboradores da los mejores resultados para estimar las densidades del equilibrio líquido-vapor y de la tensión superficial del Acetonitrilo. Al incluir flexibilidad en el ángulo, hemos estimado una curva para la tensión superficial que muestra una inflexión que se parece a aquella que presenta la tensión superficial del agua.

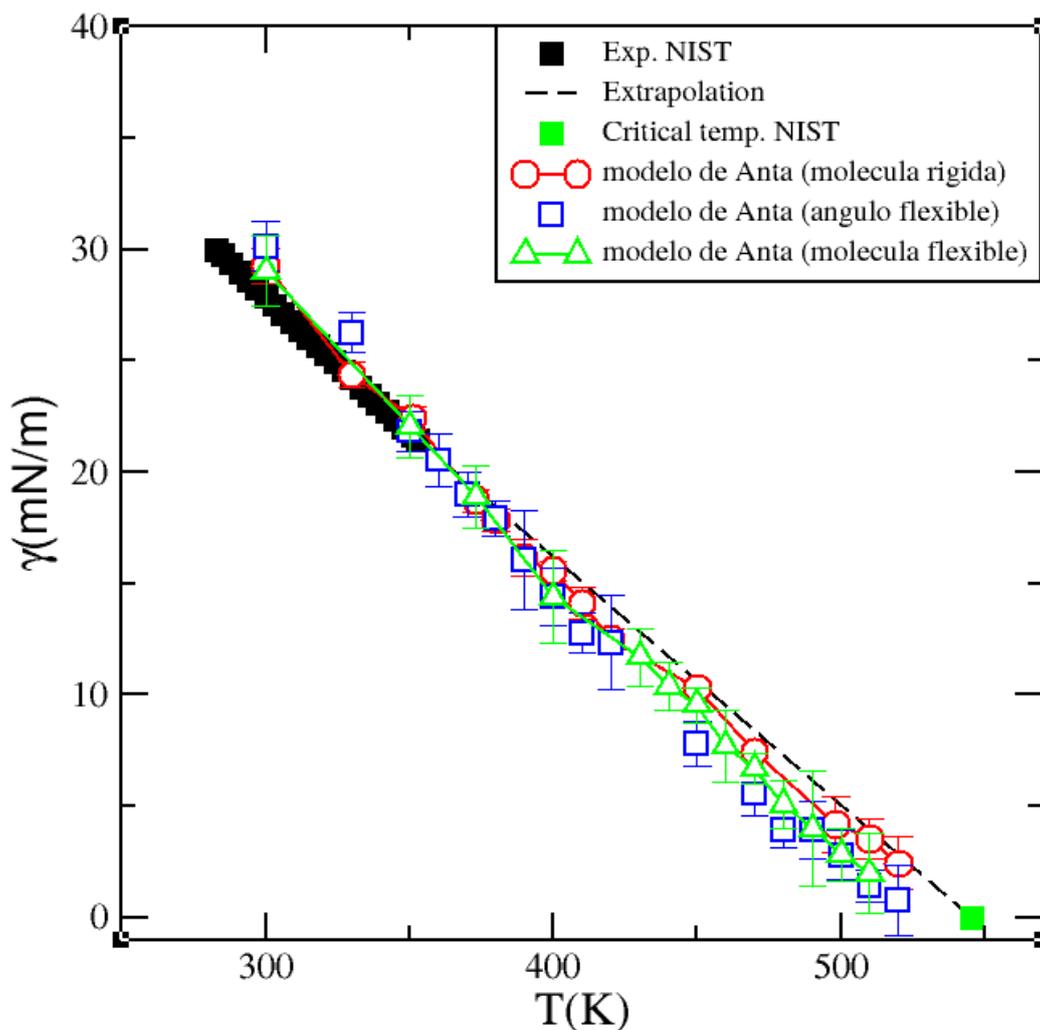


Figura 4.4: Tensión superficial para los modelos del campo de fuerza de Anta.

Finalmente en la Figura 4.5 se muestran los resultados de simulación de la tensión superficial para una mezcla de agua más Acetonitrilo en donde se utilizó el modelo de Anta rígido para simular la molécula de Acetonitrilo y el modelo *TIP4P/2005* para simular la molécula de agua. Las simulaciones fueron desarrolladas a tres diferentes temperaturas: $270K$, $298K$ y $340K$ variando la concentración del CH_3CN en la mezcla. Para $298K$ los resultados de la simulación son comparados con datos experimentales y como puede observarse los resultados numéricos ajustan bien a los datos experimentales a bajas concentraciones, menores de 0.12; en concentraciones intermedias los datos de la simulación quedan sistemáticamente por encima de los datos experimentales, en el caso de las dos concentraciones finales el modelo ajusta razonablemente bien a los datos experimentales, siendo casi indistinguibles respecto de estos. Hay una región de fracción molar del acetonitrilo [0.1-0.5] que muestra un comportamiento anómalo de la tensión superficial, este es resultado de llevar a cabo las simulaciones en una región de temperatura cercana a aquella donde se presenta la separación de fases líquido-líquido de la mezcla.

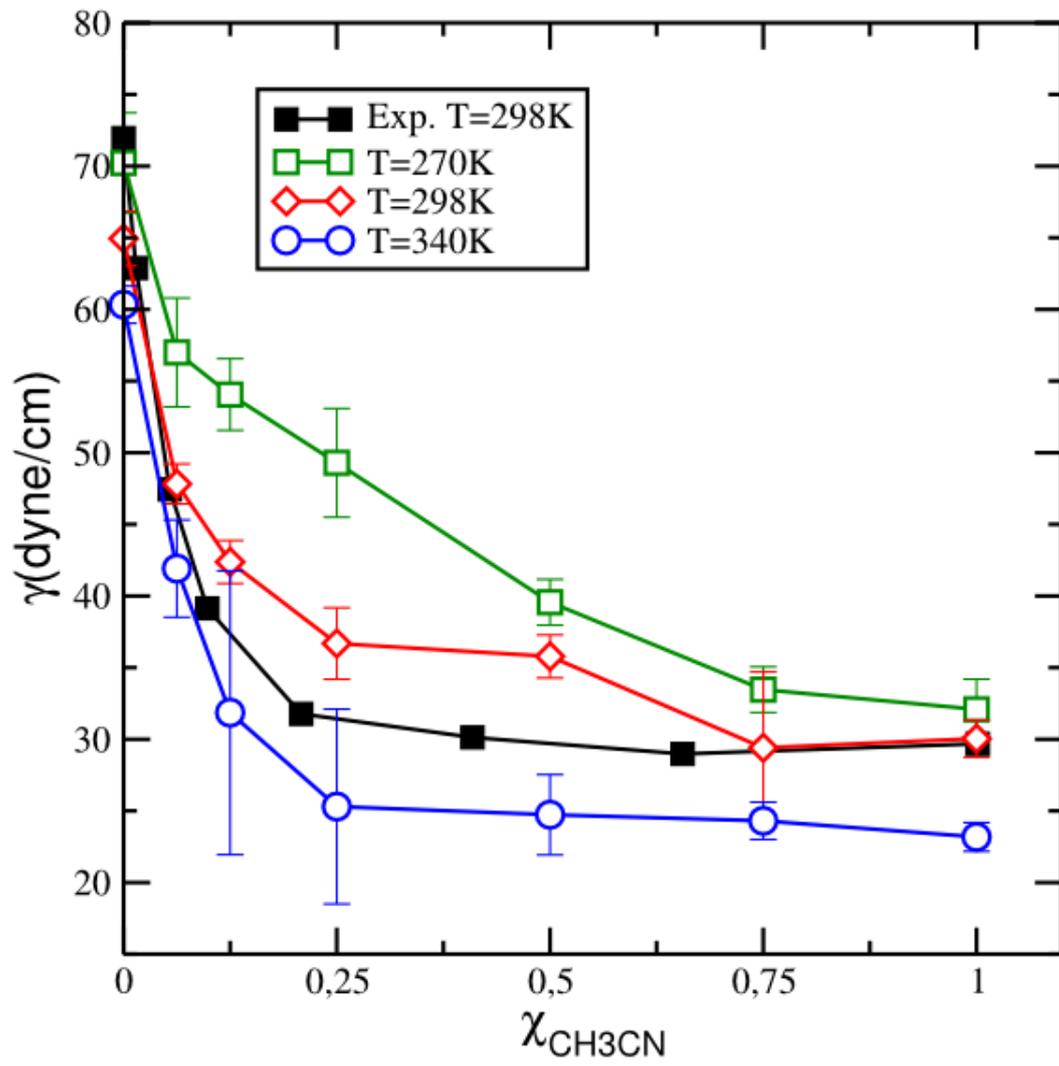


Figura 4.5: Tensión superficial para la mezcla binaria agua más Acetonitrilo.

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se presentaron los resultados numéricos obtenidos mediante Dinámica Molecular en donde se emplearon dos modelos de interacción los cuales corresponden a United-Atom rígido de tres sitios y All-Atom flexible de seis sitios. El estudio fue focalizado para predecir propiedades de equilibrio en la interfase líquido-vapor del Acetonitrilo, las propiedades calculadas fueron la curva de coexistencia y tensión superficial, así mismo se estudio la tensión superficial de la mezcla binaria agua más Acetonitrilo a diferentes concentraciones de Acetonitrilo. Las simulaciones fueron desarrolladas utilizando el software libre de Gromacs.

En el caso de la curva de coexistencia prácticamente todos los modelos estudiados se ajustaron razonablemente a los datos experimentales en la rama del vapor. En la rama del líquido los modelos que mejor se ajustaron a la curva de coexistencia fueron el de Jorgensen, Guardia, Anta rígido y la aproximación de ecuaciones integrales RHNC-VM.

Para la tensión superficial se hizo una comparación de los resultados obtenidos mediante los modelos All-Atom con datos experimentales reportados por el NIST y su extrapolación a altas temperaturas. El mejor ajuste encontrado a los datos experimentales se logró estudiando el efecto del tamaño molecular y la energía atractiva en la parte intermolecular del campo fuerzas OPLS/AA que corresponde a Lennard-Jones. Los valores óptimos para el tamaño molecular y la energía atractiva fueron de $\sigma=0.41nm$ y $\epsilon=0276144kJ/mol$ respectivamente. Para el caso de los resultados obtenidos con los modelos United-Atom los modelos de Jorgensen y Guardia ajustaron razonablemente a la extrapolación de los datos experimentales a altas temperaturas; el modelo de Anta rígido fue el que mejor se ajustó tanto a los datos experimentales como a la extrapolación. Cuando se compararon los modelos de Anta rígido, ángulos flexibles y moléculas flexibles se encontró que los dos primeros ajustaron muy bien a los datos experimentales quedando sobrestimado el tercero de ellos. Para temperaturas altas por encima a los 350K los tres modelos quedaron sistemáticamente por debajo de la extrapolación.

Para el cálculo de la tensión superficial de la mezcla de Acetonitrilo más agua los datos de la simulación se ajustan razonablemente a los datos experimentales a bajas concentraciones por debajo de 0.12 y altas concentraciones por encima de 0.75, la predicción a concentraciones intermedias quedo sobreestimada.

Como perspectivas y extensión natural de esta tesis de licenciatura es el hacer un mejor ajuste a las densidades de coexistencia del líquido-vapor en la rama del líquido y en consecuencia tener una buena predicción de los puntos críticos, que en este trabajo no fueron calculados. En el caso de la mezcla binaria estudiada sería deseable construir la curva de coexistencia para dicho sistema. También podrían ponerse a prueba los modelos presentados en esta tesis a nivel de las propiedades de transporte tales como el coeficiente de viscosidad y de difusión.

Apéndice A

Dinámica Molecular a temperatura constante

Una simulación mediante Dinámica Molecular reproduce de forma natural un ensamble microcanónico (NVE), en donde las ecuaciones de movimiento de Newton se resuelven para un sistema aislado, sin embargo, se han desarrollado técnicas para realizar simulaciones en otros ensambles de modo que se modifiquen dichas ecuaciones, estas técnicas consisten en introducir ciertos grados de libertad o parámetros para colocar ciertas restricciones al sistema con la finalidad de mantener la temperatura y/ó presión constante, por lo cual se puede reproducir un ensamble canónico (NVT) y/ó un ensamble isotérmico-isobárico (NPT). El ensamble canónico se construye a partir de una restricción que mantiene la temperatura del sistema constante, al considerar un sistema cerrado, dicha restricción es conocida como un termostato.

Como se menciono anteriormente un termostato es la modificación que se hace a la Dinámica Molecular (DM) con el propósito de generar un ensamble termodinámico a temperatura constante, es decir, en un ensamble canónico (NVT), además, este ensamble mantiene el número de partículas y volumen del sistema de estudio, las partículas se mantienen constantes mediante el uso de condiciones periódicas a la frontera. Un termostato puede estar motivado por distintas razones entre las cuales se encuentran: coincidencia con las condiciones experimentales, estudio de procesos dependientes de la temperatura, para evacuar el calor de disipación en simulaciones de Dinámica Molecular de no equilibrio, para evitar derivas estables de energía causadas por la acumulación de errores numéricos durante simulaciones de Dinámica Molecular[39]; en esta sección se abordan los termostatos más utilizados en una Dinámica Molecular.

Termostato de Andersen

Este termostato fue propuesto por Andersen[40] consiste en la elección de una partícula al azar cuya velocidad es extraída de la distribución de Maxwell-Boltzmann con la finalidad de reproducir el ensamble canónico. En este termostato se considera que el sistema está acoplado a un baño térmico el cual mantiene la temperatura deseada; el acoplamiento se interpreta como la probabilidad de las colisiones entre las partículas del sistema y el baño térmico, estas colisiones permiten alcanzar la temperatura deseada ya que permiten cambiar la velocidad de las partículas a través de un parámetro de frecuencia ν que determina la fuerza con la que el sistema se acopla al baño térmico. La probabilidad de la distribución entre dos colisiones

sucesivas en un intervalo de tiempo se calcula mediante una distribución de Poisson:

$$P(t; \nu) = \nu \exp[-\nu t]$$

donde $P(t; \nu)$ representa la probabilidad en la que se presenta la siguiente colisión en un intervalo de tiempo $[t + \Delta t]$.

Termostato de Berendsen

Este termostato fue propuesto por Berendsen[41], al igual que el termostato de Andersen se considera que el sistema esta acoplado a un baño térmico el cual mantiene la temperatura deseada, donde el intercambio de energía se da gradualmente entre el sistema y el baño térmico, el efecto de este algoritmo es la relajación de la temperatura instantánea T de tal manera que se aproxime a la temperatura deseada T_0 , donde el cambio de temperatura instantánea con respecto del tiempo es proporcional a la diferencia de temperaturas:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}$$

lo que significa que una desviación de la temperatura decae exponencialmente con una constante de tiempo τ , en el proceso de relajación se ve afectado el flujo de calor debido al escalamiento de la velocidad v por un factor de escalamiento λ

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

donde Δt es el tiempo de integración τ representa la constante de tiempo que determina la escala en el que la temperatura deseada T_0 es alcanzada, para un valor bajo de τ corresponde a un alto acoplamiento, mientras que un valor alto desacopla al termostato hasta el caso límite en el que se produce el ensamble microcanónico; este método de acoplamiento tiene la ventaja de que la fuerza de acoplamiento pueda variarse a las necesidades del usuario.

Termostato de rescalamiento de velocidades

El termostato de rescalamiento de velocidades[42] es esencialmente un termostato de Berendsen en donde se ha incluido un término estocástico adicional el cual asegura una distribución correcta de la energía cinética, de acuerdo a:

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau} + 2 \sqrt{\frac{K K_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau}}$$

donde K es la energía cinética, N_f es el número de grados de libertad y dW es un proceso de Wiener; este termostato produce un ensamble canónico correcto y sigue cumpliendo la ventaja del termostato de Berendsen.

Termostato de Nosé-Hoover

El termostato de Nosé-Hoover[43, 44] consiste en la modificación de las ecuaciones de movimiento, con el fin de extender el Hamiltoniano para introducir un reservorio térmico y un término de fricción en dichas ecuaciones, donde la fuerza de fricción es proporcional al producto de la velocidad de cada partícula con un parámetro de fricción ξ (o variable de baño térmico), este parámetro de fricción es una magnitud completamente dinámica con su propio momento ($P\xi$) cuya derivada respecto del tiempo se calcula a partir de la diferencia entre la energía cinética actual y la temperatura de referencia; de tal manera que las ecuaciones de movimiento de las partículas son remplazadas por:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{P\xi}{Q} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}$$

donde las ecuaciones de movimiento para el parámetro de fricción ξ es:

$$\frac{dP\xi}{dt} = (T - T_0)$$

siendo T_0 la temperatura de referencia y T la temperatura instantánea actual del sistema, Q es una constante que determina la fuerza de acoplamiento en combinación con la temperatura de referencia, a esta constante también se le conoce como “el parámetro de masas” del reservorio, este algoritmo reproduce bien el ensamble canónico, en su desarrollo se asume que la dinámica es ergódica, sin embargo, para sistemas simples tal como la colección de un oscilador armónico, puede ser no ergódica, por ésta razón el enfoque de las cadenas de Nosé-Hoover fue desarrollado; en el límite de una cadena infinita de termostatos las dinámicas son garantizadas para ser ergódicas, en este caso las ecuaciones son modificadas de la siguiente manera:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{P\xi_1}{Q_1} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}$$

$$\frac{dP\xi_1}{dt} = (T - T_0) - P\xi_1 \frac{P\xi_2}{Q_2}$$

$$\frac{dP\xi_{i=1\dots N}}{dt} = \left(\frac{P^2\xi_{i-1}}{Q_{i-1}} - kT \right) - P\xi_i \frac{P\xi_{i+1}}{Q_{i+1}}$$

$$\frac{dP\xi_N}{dt} = \left(\frac{P^2\xi_{N-1}}{Q_{N-1}} - kT \right)$$

Apéndice B

Modelos de agua

En la literatura podemos encontrar el empleo de potenciales efectivos para simular la molécula de agua líquida, debido que es de gran interés conocer de manera exacta sus interacciones moleculares ya que juega un papel importante en los procesos biológicos e industriales; como los modelos *ST2* y *SPC*, así como el potencial *TIPnP* y sus variantes, entre los cuales esta el modelo *TIP4P/2005*; en esta sección se definen de manera muy general algunos de estos modelos.

Modelo SPC

El modelo SPC consiste en un modelo tetraédrico con una distancia entre el oxígeno e hidrógeno de 1Å, con cargas puntuales en las posiciones del oxígeno e hidrógeno de $-0,82e$ y $+0,41e$ (unidades de carga eléctrica) respectivamente e interacciones de Lennard-Jones (LJ) sobre las posiciones de los oxígenos, dados por:

$$U_{LJ} = -(A/r)^6 + (B/r)^{12} \dots\dots\dots*$$

donde $A = 0,37122(KJ/mol)^{1/6} \cdot nm$ y $B = 0,3428(KJ/mol)^{1/12} \cdot nm$.

Este modelo fue derivado de simulaciones de Dinámica Molecular[45], tiene un momento dipolar de 2.27D comparado a 1.85D para la molécula aislada, su coeficiente de difusión es de $3,6 \times 10^{-5} cm^2/s$ a 300K, comparado con el valor experimental de $2,4 \times 10^{-5} cm^2/s$.

Modelo SPC/E

Es un modelo de cargas puntuales simples extendido se caracteriza por tres masas puntuales con una distancia entre el oxígeno e hidrógeno de 1Å y un ángulo igual al tetraédrico de 109,47°, con cargas sobre el oxígeno e hidrógeno igual a $-0,8476e$ y $+0,3428e$ respectivamente, con parámetros de interacción LJ de oxígeno-oxígeno según la ecuación *: $A = 0,37122(KJ/mol)^{1/6} \cdot nm$ y $B = 0,3428(KJ/mol)^{1/12} \cdot nm$, tiene un momento dipolar de 2,35D y una corrección de polarización de energía eléctrica de $2,22KJ/mol$.

Modelos TIPnP

Para todos estos modelos los parámetros de longitud de enlace entre el oxígeno-hidrógeno (r_{OH}) y el ángulo de enlace hidrógeno-oxígeno-hidrógeno (θ_{HOH}) son fijos a los experimentales en la fase del vapor[46], es decir $r_{OH} = 0,9572\text{\AA}$ y $\theta_{HOH} = 104,52^\circ$.

La energía potencial del sistema entre dos moléculas esta dada por contribuciones Lennard-Jones U_{LJ} y una interacción electrostática $U_{electroestática}$ cuya expresión es:

$$U = U_{LJ} + U_{electroestática} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{OO}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a,b} \frac{q_a q_b}{r_{ab}}$$

donde r_{OO} indica la distancia entre los sitios de oxígeno de dos moléculas, e es la carga del proton, ϵ_0 es la permitividad del vacío; a y b representan los sitios cargados de las moléculas i y j respectivamente.

	TIP3P	TIP4P	TIP4P/2005	TIP5P
q_H (e)	0.417	0.520	0.5564	0.241
σ (Å)	3.15061	3.15365	3.1589	3.12
ϵ (kcal/mol)	0.1521	0.1550	0.18521	0.16
r_{OM} (Å)		0.15	0.1546	0.70
θ_{MOM} (deg)				109.47

Tabla B.1: Parámetros para el potencial $TIPnP$

Los modelos $TIP3P$ y $TIP4P$ fueron introducidos en 1983 y desarrollados en conjunción con calculos del estado líquido a una temperatura de 25°C , se han usado exitosamente en el estudio de una amplia variedad de propiedades del agua líquida; en el modelo $TIP4P$ hay un solo sitio de interacción Lennard-Jones en el oxígeno y cargas electrostáticas en los hidrógenos, mientras que una carga negativa es colocada en un sitio M a lo largo de la bisectriz del ángulo $H-O-H$ y coplanar con el oxígeno y los hidrógenos; los parámetros de estos modelos son reportados en la Tabla 4.1.

Modelo $TIP4P/2005$ es un modelo rígido el cual esta basado en la geometria $TIP4P$ y funcionalidad, tiene cuatro sitios de interacción, tres de ellos son colocados en las posiciones de los hidrógenos y oxígeno respectivamente, el otro sitio llamado frecuentemente sitio M es coplanar con los sitios de O y H , está situado en la bisectriz del ángulo $H-O-H$, los parámetros correspondientes a este modelo se pueden ver en la Tabla 4.1; una característica importante de este modelo es que el sitio de oxígeno no tiene carga por lo cual sólo contribuye al término de Lennard-Jones, por lo contrario los sitios H y M están cargados pero no contribuyen a LJ.

Modelo $TIP5P$ fue desarrollado para reproducir bien las propiedades experimentales de agua líquida, especialmente la densidad como función de la temperatura[47], la geometría de este modelo se muestra en la Figura 4.8 y sus parámetros son presentados en la Tabla 4.1, las interacciones de los sitios cargados negativamente están ubicados simétricamente a lo largo de la dirección de los pares solitarios, con un ángulo interviniendo, θ_{MOM} , de 109.4. Una carga de

+0,241e es colocada en cada sitio del hidrógeno y cargas de la misma magnitud pero de signo contrario son colocadas en la interacción de los sitios de pares solitarios, el oxígeno no tiene carga, sin embargo sólo opera en el potencial de LJ.

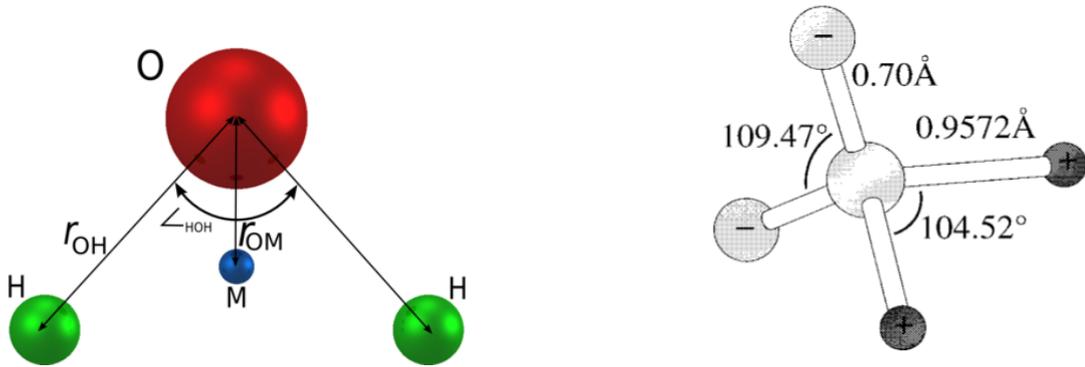


Figura B.1: Geometría de los modelos TIP4P/2005 y TIP5P.

Apéndice C

Unidades reducidas

Las *unidades reducidas* son parámetros adimensionales usados en las simulaciones para expresar ciertas cantidades tales como temperatura, densidad, presión, etc; en términos de una unidad de energía, longitud y masa, las cuales son elegidas de manera adecuada.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de las cantidades reducidas para el potencial de Lennard-Jones.

Cantidad	Simbolo	Relación al SI
Longitud	r^*	$r\sigma^{-1}$
Masa	m^*	mM^{-1}
Tiempo	t^*	$t\sigma^{-1}\sqrt{\frac{\epsilon}{M}}$
Temperatura	T^*	$K_B T\epsilon^{-1}$
Energía	E^*	$E\epsilon^{-1}$
Fuerza	F^*	$F\sigma\epsilon^{-1}$
Presión	P^*	$P\sigma^3\epsilon^{-1}$
Velocidad	v^*	$v\sqrt{\frac{M}{\epsilon}}$
Densidad	ρ^*	$N\sigma^3V^{-1}$

Tabla C.1: Cantidades reducidas para Lennard-Jones tomadas del Manual de Gromacs.

Bibliografía

- [1] J. A. Anta, E. Lomba and et al, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1451.
- [2] M. B. Ewing and J. C. Sanchez Ochoa, *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, 49, 486.
- [3] Peter Pollak, Gérard Romeder, Ferdinand Hagedorn, Heinz-Peter Gelbke *Nitriles in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2002**.
- [4] Spanish Ministry of Health (**2002**), Acetonitrile. Summary Risk Assessment Report, Ispra (VA), Italy: European Chemicals Bureau, Special Publication I.01.65.
- [5] <http://dx.doi.org/10.1021/ct200731v>
- [6] D. M. F. Edwards, P. A. Madden, and I. R. McDonald, *Mol. Phys*, **1984**, 51, 1141.
- [7] P. J. Gee W. F. van Gunsteren, *Mol. Phys*, **2006**, 104, 477.
- [8] E. Guàrdia, R. Pinzón, J. Casulleras, M. Orozco F. J. Luque, *Molecular Simulation*, **2001**, 26, 287.
- [9] W. L. Jorgensen J. M. Briggs, *Mol. Phys*, **1998**, 63, 547.
- [10] V. Vivanco y colaboradores, *Tecnol. Ciencia*, Ed. (IMIQ), **1987**, 2, 45.
- [11] S. Paul and A. Chandra, *J. Chem. Phys*, **2005**, 123, 184706.
- [12] J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Phys. Chem*, **2005**, 123, 234505.
- [13] R. A. Zubillaga, J. Alejandro y colaboradores, *J. Chem. Theory Comput*, **2013**, 9, 1611.
- [14] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) (**2004**), Fiche toxicologique No. 104 Acétonitrile, Paris: INRS, ISBN-2-7389-1278-8.
- [15] International Programme on Chemical Safety (**1993**), Environmental Health Criteria 154. Acetonitrile, Geneva: World Health Organization.
- [16] At least two cases have been reported of accidental poisoning of young children by acetonitrile-based nail polish remover, one of which was fatal: Caravati, EM; Litovitz, T (**1988**), «Pediatric cyanide intoxication and death from an acetonitrile-containing cosmetic», *J. Am. Med. Assoc.* 260 (23): 3470–73, doi:10.1001/jama.260.23.3470, PMID 3062198.
- [17] Twenty-Fifth Commission Directive 2000/11/EC of 10 March **2000** adapting to technical progress Annex II to Council Directive 76/768/EEC on the approximation of laws of the Member States relating to cosmetic products. OJEC L65 of 2000-03-14, pp. 22–25.
- [18] S. Paul and A. Chandra, *J. Chem. Phys. B*, **2005**, 109, 20558.

- [19] D. Zhang, J. H. Gutow, and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys*, **1993**, 98, 5099.
- [20] Z. Hu and J. D. Weeks, *arXiv*, **2010**, 1009, 3092.
- [21] Isidoro Martinez, *Termodinámica básica y aplicada*, DOSSAT SA, **1992**.
- [22] Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, Addison Wesley Longman, **1998**.
- [23] David M. Heyes, *The Liquid State Applications of Molecular Simulations*, Wiley Series in Theoretical Chemistry, **1998**.
- [24] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Second Edition, **1995**.
- [25] Leopoldo García Colín, S. Francisco Ramos Gómez y Raúl Rechtman, *Temas Selectos De Física Estadística*, EL COLEGIO NACIONAL, **1992**.
- [26] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press Oxford, **1987**.
- [27] J. M Haile, *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, Jhon Wiley Sons.Inc, **1997**.
- [28] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations, From Algorithms to Applications*, Academic Press, **1996**.
- [29] U. Essmann, L. Perera and et al, *J. Chem. Phys*, **1995**, 103, 8577.
- [30] A. Y. Toukmaji and J. A. Board, *Computer Physics Communications*, **1995**, 95, 73.
- [31] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys*, **1993**, 98, 10089.
- [32] Z. Duan and R. Krasny, *J. Chem. Phys*, **2000**, 113, 3492.
- [33] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley New York, **1971**.
- [34] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Oxford University Press, **1981**.
- [35] H. A. Lorentz, *Ann Phys*, **1881**, 12, 127.
- [36] D. Berthelot, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, **1898**, 126, 1703.
- [37] J. P. Ryckaert and A. Bellemans, *Chem. Phys*, **1975**, 30, 123.
- [38] <http://www.nist.gov/>.
- [39] P. H. Hünenberger, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**, 173, 105.
- [40] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys*, **1980**, 72, 2384.
- [41] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem.Phys*, **1984**, 81, 3684.
- [42] G. Bussi, D. Donadio and M. Parinello, *J. Chem. Phys*, **2007**, 126, 014101.
- [43] S. Nosé, *Mol. Phys*, **1984**, 52, 255.

- [44] W. G. Hoover, *Phys. Rev*, **1985**, 31, 1695.
- [45] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Chem. Phys*, **1987**, 91, 6269.
- [46] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem.Phys*, **2000**, 112, 8910.
- [47] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem.Phys*, 2001, 114, 363.