



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Doctorado en Ciencias
de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Química

Análisis del crecimiento anisotrópico de cristales de hielo mediante simulación computacional

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias
de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Química

GERSON ESTEBAN VALENZUELA GONZÁLEZ
CONCEPCIÓN-CHILE
2014

Profesores Guía:

Pedro G. Toledo
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción, Concepción, Chile

Roberto E. Rozas
Departamento de Física, Facultad de Ciencias
Universidad de Bío Bío, Concepción, Chile

Agradecimientos

La finalización de esta investigación no hubiera sido posible gracias al apoyo de mis padres Moises Valenzuela y Josefa González, quienes me alentaron a llevar a puerto mis objetivos; han sido, desde siempre, un pilar robusto y sólido. Agradezco especialmente a mi esposa, Mariela Saavedra, por su invaluable soporte emocional, con el cual he podido levantarme de las caídas asociadas con la ardua tarea que significó elaborar este estudio; recuerdo innumerables noches en vela, y días en que parecía no avanzar o incluso retroceder, donde ella estuvo presente con una sonrisa, un comentario o un consejo que lograban reconstruirme y alimentarme de suficiente energía para volver a empezar. Significativamente importante ha sido mi tutor, Prof. Pedro Toledo, quien sin lugar a dudas ha marcado mi visión de la investigación durante su supervisión, la que se arrastra desde mi memoria de título, tesis de magister y ahora en la presente tesis doctoral; el trabajo no ha sido fácil y muchas veces me dejé llevar por mi temperamento, por lo que agradezco su comprensión y consejos en cada uno de esos pasajes. Agradezco a Roberto Rozas y Jorge Saavedra por su guía en el tema específico de simulación molecular; no hay muchas personas con las cuales poder conversar sobre temas puntuales al respecto y ambos ha sido siempre buenos consejeros y críticos.

Agradezco el apoyo de la Universidad de Concepción, del departamento de Ingeniería Química y el soporte económico que me brindó CONICYT durante la mayor parte del tiempo de esta investigación. De igual forma agradezco al Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y Minería(CHRIAM), Poryecto Conicyt/Fondap No. 15130015.

Resumen

En esta tesis se investigó la transición líquido-sólido de agua mediante simulación computacional, examinando la anisotropía en el crecimiento perpendicular a los planos cristalográficos basal, piramidal y prismático de hielo Ih. Se han generado métodos de análisis del crecimiento que podrían ser aplicados a sistemas más complejos que el agua, con el fin de analizar mecanismos de autoensamblaje relevantes en nanociencia y nanotecnología. Además, los métodos y programas computacionales desarrollados en este estudio han permitido identificar partículas tipo sólidas en un puente capilar de agua, tema de alto impacto en las investigaciones llevadas a cabo mediante microscopía de fuerza atómica.

En particular, mediante un programa de simulación que fue diseñado y programado específicamente para esta tesis, se observó el crecimiento de hielo Ih utilizando el modelo rígido de agua TIP4P/2005 en todas las direcciones de crecimiento analizadas. Se identificaron moléculas de la interfase líquido-sólido de agua en base al orden local de las moléculas. De la posición media de estas moléculas en el tiempo se calculó la velocidad de crecimiento. Los resultados obtenidos se encuentran en el rango de 1 a 2 Å/ns para temperaturas entre 220 a 250 K, con un máximo de la velocidad de crecimiento localizado alrededor de 240 K. El orden de magnitud y tendencia de la velocidad de crecimiento con la temperatura corresponde con otras investigaciones recientes en literatura, sin embargo, las tendencias de velocidades de crecimiento para cada plano de hielo no son claras ni diferenciadoras, con lo que no fue posible caracterizar el crecimiento anisotrópico de hielo Ih mediante el coeficiente de crecimiento cinético. Por otra parte, mediante la identificación de las moléculas interfaciales la anisotropía fue identificada visualmente en las simulaciones, distinguiendo la interfase lisa (para plano basal) de la interfase rugosa (para los planos piramidal y prismático). Además, mediante la identificación de moléculas interfaciales se estimó el espesor de las interfases: entre 0.2-0.4 nm para el plano basal y 0.4 a 0.6 nm de

espesor para los planos piramidal y prismático. En el caso del plano basal fue posible correlacionar claramente el mecanismo de crecimiento observado en las simulaciones con el gráfico de avance de las moléculas interfaciales; en el crecimiento perpendicular al plano basal la posición de la interfase muestra escalones en el tiempo que corresponden con la formación de capas de hielo perpendiculares a la dirección de crecimiento, en cambio, en el crecimiento perpendicular a los planos piramidal y prismáticos, la posición de la interfase muestra un avance continuo en el tiempo dado por el crecimiento de hielo en múltiples direcciones.

En la literatura concerniente con microscopía de fuerza atómica (AFM) se ha especulado que un puente nanométrico de agua líquida puede presentar cristalización o características de sólido. Se investigó mediante simulación computacional un puente capilar de agua líquida, incluyendo la deflexión del cantilever de AFM mediante resortes que siguen la ley de Hooke, lo cual, hasta el alcance de esta investigación, es un enfoque del que no se disponen antecedentes. El capilar fue situado entre dos placas de cobre, una de las cuales está adherida a los resortes. De las simulaciones se obtuvo la curva de fuerza capilar vs distancia para modos de separación y aproximación. La fuerza fue obtenida simplemente mediante la ley de Hooke. El capilar fue analizado construyendo perfiles de densidad, de orden local y de moléculas conectadas en base a correlación estructural. De este análisis, se identificaron zonas del capilar que presentan más conexiones con correlación estructural que el agua bulto. La zona identificada corresponde al manto externo del capilar (interfase líquido-vapor), lo que concuerda con resultados experimentales.

Tabla de símbolos

C_P	Capacidad calorífica a presión constante
C_V	Capacidad calorífica a volumen constante
D	Coefficiente de difusión
E	Energía total
\mathbf{e}_M	Vector de posición del sitio M en molécula de agua
\mathbf{e}'_M	Vector unitario del sitio M en molécula de agua
f	Grados de libertad del sistema para cálculo de temperatura
\mathbf{F}_i	Fuerza total sobre la partícula i
\mathbf{F}_{ij}	Fuerza sobre la partícula i debido a la j
F_{ij}	Módulo de la fuerza entre i e j
$\mathbf{F}_{i\alpha}^S$	Fuerza Culombica de corto rango sobre un sitio α en la molécula i
$\mathbf{F}_{i\alpha}^L$	Fuerza Culombica de largo rango sobre un sitio α en la molécula i
$g(r)$	Función de distribución radial
\mathbf{G}_i	Fuerza total de las restricciones internas sobre la partícula i en algoritmo RATTLE
\mathcal{H}	Hamiltoniano
J	Energía Coulombica dependiente de la geometría de la sumatoria en método de Ewald
k_B	Constante de Boltzmann
\mathbf{k}	Vector del espacio recíproco
k_{\max}	Número de vectores usados en la suma recíproca de Ewald
K	Coefficiente de crecimiento
\mathcal{K}	Energía cinética

q	carga eléctrica
L	Arista de una caja cúbica de simulación
l_x	Arista x de una caja prismática de simulación
l_y	Arista y de una caja prismática de simulación
l_z	Arista z de una caja prismática de simulación
m_i	Masa de la partícula i
M	Sitio vacío en el potencial de agua rígida
M	Momento dipolar
N	Número de moléculas del sistema
Q_{lm}	Parámetro de orden de Steinhardt
Q_l	Parámetro de orden rotacional invariante
q_6q_6	Parámetro de orden de Wolde
q_l^0	Parámetro de orden local promedio
\mathbf{p}_i	Momento lineal de la partícula i
P	Presión
P^{LJ}	Presión virial debida a LJ
P^S	Presión virial Coulombica de corto rango
P^L	Presión virial Coulombica de largo rango
P_0	Presión de referencia para barostatos
p_{ϵ_s}	Momento lineal del termostato Nosé-Hoover
Q	Masa del termostato de Nosé
r_{ij}	Distancia entre las partículas i y j
\mathbf{r}_{ij}	Vector que va desde i hasta j
r_c	Radio de corte
r_M	Vector de posición del sitio M
r_{OM}	Vector de posición entre el sitio M y el sitio oxígeno
\mathbf{r}_i	Posición de la partícula i
s	Coordenada del termostato de Nosé
S_{ij}	Parámetro de correlación de estructura local entre moléculas i y j
t	Tiempo

t'	Variable de integración discreta
T	Temperatura
T_0	Temperatura de referencia de un baño externo
U^C	Potencial Coulombico
U^S	Potencial Coulombico de corto rango (short)
U^L	Potencial Coulombico de largo rango (long)
U^{Self}	Potencial Coulombico self
\mathbf{v}_i	Velocidad de la partícula i
v_i	Rapidez de la partícula i
\mathcal{V}	Energía potencial total
V	Volumen
X_{im}	Parámetro de orden inverse mirror para hielo Ih
X_{om}	Parámetro de orden oblique mirror para hielo Ih
X_{ic}	Parámetro de orden inverse center para hielo Ih
X_{oc}	Parámetro de orden oblique center para hielo Ih
HB	Puentes de hidrógeno
MD	Dinámica molecular
MC	Monte Carlo
TB	Termostato Berendsen
FAV	Función de autocorrelación de velocidad
DCM	Desplazamiento cuadrático medio
β	Temperatura inversa, $(k_B T)^{-1}$
β_T	Coficiente de compresibilidad isotérmica
Δt	Paso de integración
ΔT	Sobre-enfriamiento
ϵ	Pozo de energía
ϵ_0	Constante dieléctrica del vacío
κ	Parámetro de las sumas de Ewald

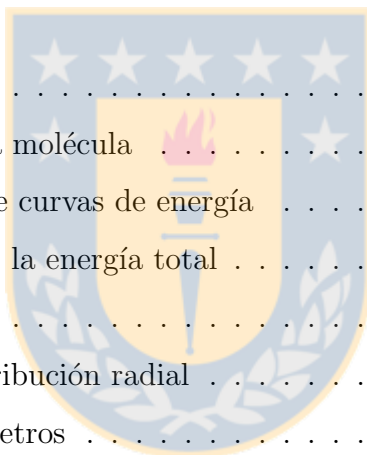
- λ Factor de escalamiento del termostato Berendsen
- ρ Densidad de probabilidad
- σ Diámetro molecular
- τ Parámetro de tiempo de termostato
- τ_P Parámetro de tiempo de barostato
- ζ Coeficiente de fricción del termostato Nosé-Hoover



Índice general

1. Introducción	14
1.1. Diagrama de fases cristalinas de agua	15
1.2. Potenciales para la simulación molecular de agua	17
1.3. Cinética de crecimiento de cristales	20
1.4. Creación de estructuras cristalinas para hielo Ih	22
2. Objetivos	24
2.1. Hipótesis de trabajo	24
2.2. Objetivo general	24
2.3. Objetivos específicos	25
3. Teoría y algoritmos	26
3.1. Dinámica molecular	27
3.1.1. Distribución de fuerzas en sitios vacíos	30
3.1.2. Algoritmo RATTLE	32
3.2. Interacciones electrostáticas: Suma de Ewald	38
3.3. Termostato y Barostato	46
3.4. Creación de configuraciones de hielo	49
3.4.1. Posiciones de los oxígenos	50
3.4.2. Posiciones de los hidrógenos ordenados	52
3.4.3. Posiciones de los hidrógenos desordenados	56
3.4.4. Método de Monte Carlo.	60
3.5. Modelos de crecimiento de cristales	62

4. Herramientas de análisis	65
4.1. Fluctuaciones	65
4.2. Función de distribución radial	66
4.3. Parámetros de orden local	67
4.4. Distribución de puentes de hidrógeno	69
4.5. Parámetro de orden de puentes de hidrógeno para hielo Ih	71
4.6. Propiedades de transporte	73
5. Recursos computacionales	74
5.1. Programa principal de simulación y complementario	74
5.2. Programas de análisis y hardware disponible	76
6. Resultados	77
6.1. Verificación de códigos	78
6.1.1. Estructura de la molécula	78
6.1.2. Reproducción de curvas de energía	78
6.1.3. Conservación de la energía total	79
6.1.4. Difusión	81
6.1.5. Función de distribución radial	82
6.2. Sintonización de parámetros	84
6.2.1. Nosé-Hoover	85
6.2.2. Berendsen	86
6.3. Cinética de crecimiento de hielo	89
6.3.1. Creación de estructura Ih	89
6.3.2. Estados metaestables	90
6.3.3. Experimentos de crecimiento I: Método y análisis cualitativo	95
6.3.4. Experimentos de crecimiento II: Análisis cuantitativo	102
6.4. Análisis de capilar de agua	112
7. Conclusiones	121
Bibliografía	123



Índice de figuras

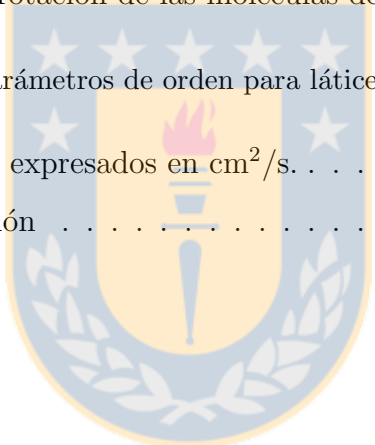
1.1. Diagrama de fase experimental de agua	16
1.2. Esquemas de la estructura de algunos modelos rígidos de agua	17
1.3. Diagrama de fase de agua con el potencial TIP4P y TIP4P/ice	18
1.4. Ilustración de los sitios de carga e interacciones LJ en los modelos tipo TIP4P . . .	20
1.5. Índices de Miller-Bravais para la celda hexagonal, característica del hielo Ih . . .	21
3.1. Esquema de una molécula triatómica con un sitio sin masa	31
3.2. Coordinadas internas de una molécula no lineal de tres átomos.	37
3.3. Energía del dimero de agua para el potencial TIP3P y TIP4P	38
3.4. Energía para simulaciones <i>NVT</i> de 512 moléculas de agua a 4000 mol/m ³	39
3.5. Energía para simulaciones <i>NVT</i> de 512 moléculas de agua a 4000 mol/m ³ , con suma de Ewald	44
3.6. Elección del parámetro κ en suma de Ewald	45
3.7. Configuración antiferroeléctrica de hielo Ih	50
3.8. celda base para crear las configuraciones Ih	51
3.9. Construcción de la celda en base a las dimensiones del tetrahedro	51
3.10. Posición de los hidrógenos en el plano <i>xy</i>	53
3.11. Disposición de una molécula de agua luego de la primera rotación, nuevo eje de rotación (<i>u, v, w</i>) y efecto de la segunda rotación.	54
3.12. Ocho primeras moléculas de agua rotadas	55
3.13. Configuraciones tipo ₁ y tipo ₂ que determinan el Random Walk.	58
3.14. Ejemplo de un lazo no convergente	58
3.15. Ejemplos de lazos cerrados obtenidos aleatoriamente en la configuración inicial de hielo	58

3.16. Esquema ilustrativo de la rotación de moléculas de agua en un lazo.	59
3.17. Giro de los hidrógenos del lazo	60
3.18. Esquemas en que ocurre el crecimiento del cristal	62
4.1. Parámetro q_6 para clusters de estructuras cristalinas cúbica y hexagonal	68
4.2. Función de distribución radial y parámetros de orden	70
4.3. Distribución de puentes de hidrógeno	71
4.4. Tipos de configuración que puede adoptar el puente de hidrógeno	72
5.1. Programa de simulación con entorno gráfico desarrollado para el estudio.	75
6.1. Distribución temporal de enlaces y ángulos del sistema	78
6.2. Comparación en simulación NVE con Gromacs en las mismas condiciones de simulación	79
6.3. Desviación de la energía total con el paso de integración	80
6.4. Comparación de la desviación de energía total para $\Delta t = 0.002$ y 0.005 ps;	81
6.5. Desplazamiento cuadrático medio para cada potencial analizado	81
6.6. Función de distribución radial a 298.6 K con SPC y TIP4P/ice	83
6.7. Análisis de parámetro de termostato Nosé-Hoover sobre fluctuación de energía. Potencial LJ	84
6.8. Análisis de parámetro de termostato Nosé-Hoover sobre fluctuación de energía. Potencial TIP4P/2005	85
6.9. Análisis de parámetro de termostato Berendsen sobre fluctuación de energía	86
6.10. Curvas de volumen variando los parámetros del barostato	87
6.11. Detalle de la configuración final obtenida	89
6.12. Transición por nucleación homogénea a 340 K y 1 bar	90
6.13. Isóbara para TIP4P/2005 en la transición sólido-líquido a 1 bar.	91
6.14. Análisis configuracional a 310 K para y 1 bar para TIP4P/2005	92
6.15. Análisis configuracional a 310 K para y 1 bar para TIP4P/2005.	
6.16. Metodología para las simulaciones de crecimiento de hielo.	95
6.17. Direcciones de crecimiento	96
6.18. Perfiles para el crecimiento perpendicular al plano (0001).	98

6.19. Perfiles para el crecimiento perpendicular al plano $(11\bar{2}0)$.	99
6.20. Perfiles para el crecimiento perpendicular al plano $(10\bar{1}0)$	100
6.21. Crecimiento de hielo perpendicular al plano $(11\bar{2}0)$	101
6.22. Distribución de factor de orden q_6^0 y puentes de hidrógeno HB	102
6.23. Identificación de moléculas iterfaciales conforme al criterio de orden local	103
6.24. Plano piramidal. Desplazamiento de las interfases izquierda y derecha	104
6.25. Crecimiento perpendicular al plano piramidal. Perfiles	105
6.26. Crecimiento perpendicular al plano piramidal. Identificación de moléculas inter- faciales	105
6.27. Velocidades de crecimiento para 1 bar, entre 220 K y 250 K	106
6.28. Avance de la interfase, del perfil de puentes de hidrógeno y de orden local	107
6.29. Comparación del espesor de la interfase para los planos piramidal, prismático y basal	107
6.30. Crecimiento en el plano basal a 225 K de la interfase situada a la izquierda del sólido.	108
6.31. Mecanismo de crecimiento del plano basal a 225 K	109
6.32. Mecanismo de crecimiento del plano basal a 235 K	110
6.33. Mecanismo de crecimiento del plano prismático a 240 K	111
6.34. Sistema utilizado para el cálculo de la fuerza	113
6.35. Curva de fuerza para el capilar	116
6.36. Configuraciones representativas	117
6.37. Registro de la evolución temporal de la separación entre los sustratos	117
6.38. Perfil de densidad ρ	118
6.39. Perfil de parámetro de orden local promedio q_6^0	119
6.40. Comparación de fuerzas entre los métodos utilizados	119
6.41. Perfil del número de conexiones N_S en base a la correlación de estructura	120

Índice de Tablas

1.1. Simetrías y estructuras de los distintos tipos de hielo	16
1.2. Parámetros de los potenciales SPC, TIP3P, TIP4P, TIP4P-ice y TIP4P-2005 [17, 18, 27].	20
3.1. Ángulos de la primera rotación de las moléculas de agua.	54
3.2. Ángulos de la segunda rotación de las moléculas de agua.	54
4.1. Valor referencia de los parámetros de orden para lálices especiales [62].	72
6.1. Coeficientes de difusión expresados en cm^2/s	82
6.2. Parámetros de interacción	114



Capítulo 1

Introducción

El fenómeno de crecimiento de un cristal desde una fase vapor o líquida es de importancia en el desarrollo de circuitos electrónicos, catalizadores y fármacos entre otras aplicaciones tecnológicas. Es un fenómeno ampliamente observado en la naturaleza, por ejemplo, durante la formación de cristales de nieve. Las aplicaciones tecnológicas a menudo involucran moléculas complejas en que el crecimiento del cristal en general no es isotrópico y depende de las distintas caras del cristal en contacto con el líquido [1]. Mediante métodos experimentales no es posible analizar el crecimiento anisotrópico debido a la dificultad para mantener el sistema líquido-sólido libre de impurezas nanométricas que actúan como sustratos modificadores del mecanismo de crecimiento de la sustancia pura. La aproximación teórica [2, 3] al fenómeno revela que el mecanismo de crecimiento depende de la naturaleza topológica de la cara del cristal perpendicular a la dirección del crecimiento; la resolución requerida para analizar la cara es nanométrica. La simulación computacional de dinámica molecular [4, 5] surge como una alternativa para el estudio del fenómeno; este método resuelve numéricamente las ecuaciones de movimiento de los átomos y por tanto los resultados que provee están en la escala nanométrica. Mediante el marco teórico de la mecánica estadística los resultados de simulación molecular conducen a propiedades termodinámicas y coeficientes de transporte. Los estudios de dinámica molecular son computacionalmente costosos conforme aumenta la complejidad del sistema simulado y es en este contexto en que el agua sirve como sistema de estudio del fenómeno de crecimiento. A pesar de ser una molécula que puede ser modelada como una simple estructura rígida de tres a cuatro sitios, el agua exhibe una rica variedad de crecimiento de cristales dependiendo de las

condiciones bajo las que ocurra la cristalización. La simulación molecular de agua líquida ha sido un campo de estudio extensamente explotado en los últimos años, sin embargo, los estudios sobre crecimiento de cristales de agua son reducidos. La mayor parte de ellos usan potenciales simples, en particular la familia de potenciales TIP4P, que muestran resultados cualitativamente correctos en la descripción de diagrama de fases hielo/agua. Existen potenciales más complejos, como el NE6 de seis sitios y alto costo computacional que se supone reproduce bien la temperatura de fusión del hielo Ih a 1 atm, lo que está en discusión en algunas investigaciones, sin embargo no se ha reportado un diagrama de fases hielo/agua con este potencial y quienes lo han utilizado hablan de resultados cualitativos. El hielo Ih es el más estudiado en simulación, porque es el hielo con el que coexistimos. Nulos son los intentos en analizar otros hielos en coexistencia con el agua líquida, como hielos III, V y VI. El crecimiento del hielo Ih ha sido observado principalmente a nivel molecular, esto es, la forma en que ocurre el crecimiento. Hay pocos intentos de calcular propiedades de la teoría de crecimiento de cristales por medio de ajuste de datos de simulación, limitándose a cálculos de la velocidad de crecimiento. A continuación se revisan en mayor profundidad los aspectos relevantes para la presente investigación.

1.1. Diagrama de fases cristalinas de agua

El agua exhibe gran variedad de fases cristalinas. Una extensa revisión sobre las fases cristalinas determinadas experimentalmente fue realizada por Zheligovskaya y Malenkov [6]. Trece fases cristalinas y sus estructuras son conocidas. Estas fases son denominadas hielos Ih, Ic, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII. Los hielos Ic, IV, IX y XII son fases metaestables en tanto las restantes son fases estables del diagrama de fases del agua. A modo ilustrativo, algunas de estas fases se muestran en la Fig. 1.1. La estructura general de los hielos se caracteriza en que cada molécula de agua forma cuatro puentes de hidrógeno dirigidos hacia los vértices de un tetraedro (ideal o distorsionado según el hielo) generado con las moléculas vecinas. Los hidrógenos se distribuyen en forma ordenada o desordenada según el tipo de hielo, reconociéndose estructuras proton-ordenadas y proton-desordenadas. En el caso de las estructuras proton-desordenadas los hielos obedecen las reglas de Bernal-Fowler, llamadas también *reglas de hielo*: (1) exactamente dos átomos de hidrógeno están localizados alrededor de cada átomo de oxígeno a la distancia del enlace covalente; (2) cada puente de hidrógeno acomoda exactamente un átomo de hidrógeno.

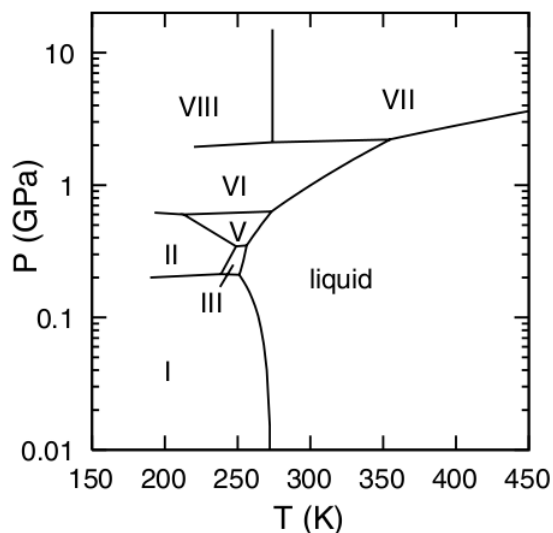


Figura 1.1: Diagrama de fase experimental de agua. Figura extraída de Sanz *et al.* [7].

Tabla 1.1: Simetrías y estructuras de los distintos tipos de hielo

Hielo	Simetría [8]	Grupo espacial [6]	orden de los protones [6]
Ih	hexagonal	$P6_3/mmc$	completamente desordenado
Ic	cúbica	$Fd\bar{3}m$	completamente desordenado
II	rombohédrica	$R\bar{3}$	completamente ordenado
III	tetragonal	$P4_12_12$	desordenado
IV	rombohédrica	$R\bar{3}c$	completamente desordenado
V	monoclínica	$A2/a$	desordenado
VI	tetragonal	$P4_2/nmc$	completamente desordenado
VII	cúbica	$Pn\bar{3}m$	completamente desordenado
VIII	tetragonal	$I4_1/amd$	completamente ordenado
IX	tetragonal	$P4_12_12$	ordenado
X	cúbica	$Pn\bar{3}m$	en el medio del enlace O–O
XI	ortogonal	$Cmc2_1$	ordenado
XII	tetragonal	$I42d$	desordenado

El hielo X es la única estructura que viola estas reglas. Las simetría y grado de orden de los protones de los hidrógenos para cada hielo se muestran en la Tabla 1.1. Hielos Ih, Ic y XI constituyen el grupo de presión normal, de los cuales el hielo Ih es el más estudiado entre 0 a 0.2 GPa. La formación de los hielos II, X y XII requiere presión elevada, motivo por el que se les denomina hielos de alta presión.

1.2. Potenciales para la simulación molecular de agua

En simulación computacional el modelo de interacción fija la topología del diagrama de fases, la estructura y el transporte del compuesto químico a investigar [9]. En el caso del agua, una basta cantidad de modelos se han desarrollado para cubrir aspectos específicos de la física del agua y en particular de la fase líquida, muchos de los cuales son analizados por Guillot [10]. De los modelos clásicos, en el sentido que son de los más utilizados y sientan las bases de varios modelos actuales, se tienen: TIP3P de Jorgensen [11], SPC de Berendsen *et al.* [12], TIP4P de Jorgensen *et al.* [13] y SPC/E de Berendsen *et al.* [14]. Estos potenciales son los más simples. Modelan la molécula de agua como una estructura rígida no polarizable en donde los enlaces O–H y el ángulo H–O–H son fijos. Los parámetros de los potenciales, que incluyen atracciones Coulómbicas y términos Lennard-Jones, son parametrizados con datos de fase líquida generalmente a 300 K. Estos modelos han sido usados satisfactoriamente para estudiar una amplia variedad de propiedades de agua líquida a condiciones lejanas de sus puntos originales de parametrización [15], a excepción del punto de densidad máxima (TMD) que muestra el agua a presión atmosférica. El potencial TIP5P de Mahoney y Jorgensen [15] fue parametrizado para capturar esta particularidad. Esquemas ilustrativos de estos modelos se muestran en la Fig. 1.2. Recientemente se ha reparametrizado el potencial TIP4P para incorporar la corrección de

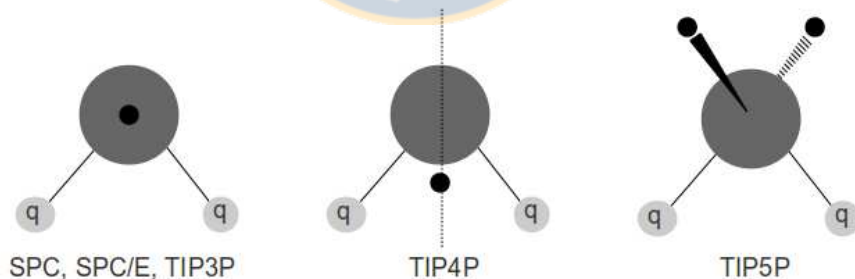


Figura 1.2: Esquemas de la estructura de algunos modelos rígidos de agua. Los puntos negros representan la posición de las cargas negativas. En todos los casos, las cargas positivas se sitúan en el centro de cada átomo de hidrógeno. En el modelo TIP5P las cargas negativas se localizan en el plano perpendicular al plano que contiene los átomos.

largo rango de las interacciones Coulómbicas: el potencial TIP4P/Ew de Horn *et al.* [16] para simulaciones biomoleculares, el potencial TIP4P/2005 de Abascal y Vega [17] parametrizado para TMD y con propiedades de hielo II, III y IV, y el potencial TIP4P/ice de Abascal *et al.*

[18] para predecir propiedades de hielo. Los potenciales anteriores, excepto TIP4P/2005, son comparados por Vega *et al.* [19] en la predicción del punto de congelación del hielo Ih, en la estabilidad del hielo Ih respecto al hielo II y en la predicción general del diagrama de fases del agua. Las conclusiones de Vega *et al.* indican que SPC/E y TIP5P predicen incorrectamente la diagrama de fase mostrando hielo II como el más estable, en tanto TIP4P y TIP4P/ice reproducen cualitativamente bien el diagrama de fases (mejor para TIP4P/ice) con hielo Ih como la fase más estable, al igual que TIP4P/Ew. El potencial TIP4P/2005 también muestra hielo Ih como la fase más estable de acuerdo al estudio de Aragonés *et al.* [20]. Los potenciales SPC/E, TIP4P y TIP4P/2005 muestran fases plásticas a alta presión, de acuerdo a Aragonés y Vega *et al.* [21], que no se han reportado experimentalmente. Esto parece confirmar resultados anteriores de Vega *et al.* [19], quienes mostraron que ninguno de los potenciales SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP4P/Ew, TIP4P/ice y TIP5P reproduce bien el diagrama de fase a alta presión (hielos VII y VIII). A modo ilustrativo la Fig. 1.3 es el diagrama de fases con el potencial TIP4P y TIP4P/ice. Una completa evaluación del desempeño de los potenciales TIP3P, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP5P en varias propiedades del agua se encuentra en la investigación de Vega y Abascal [22]. De acuerdo a Abascal y Vega [17] el uso de potencial de pares Lennard-

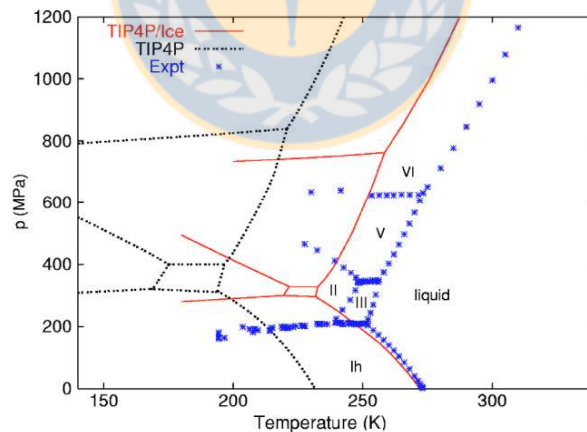


Figura 1.3: Diagrama de fase de agua con el potencial TIP4P y TIP4P/ice [17].

Jones en los modelos rígidos de agua implica despreciar importantes términos de polarización (aunque estos pueden estar contenidos en forma efectiva en los parámetros del potencial de pares). A pesar de esta limitación, los modelos simples conducen a predicciones aceptables de las propiedades de agua líquida. La mayoría de los esfuerzos en enriquecer los modelos de agua se concentran en la inclusión explícita de la polarización manteniendo la rigidez de la estructura

molecular, sin embargo, los esfuerzos en modelos polarizables representan solo una pequeña ventaja sobre los modelos no polarizables si se considera el incremento del costo computacional. Lo anterior ha llevado a que el diseño de campos de fuerza polarizable no haya seguido el progreso visto en modelos no polarizables, como indica Viererblová y Kolafa [23]. Estos investigadores señalan que los potenciales basados en TIP4P sin inclusión de polarización reproducen bien las propiedades de agua líquida y hielos, con un grado de precisión aceptable, pero la inclusión de polarización en estos modelos empeora la estabilidad de las fases de hielo a tal punto que, en su opinión, un buen potencial polarizable basado en TIP4P no puede existir. Respecto a otros tipos de potenciales polarizables, Muchová *et al.* [24] indican que muy poco es conocido sobre el desempeño de potenciales polarizables en simulaciones de líquido sobre-enfriado y hielo. En particular detectan que el potencial polarizable POL3 es un mal modelo para estudiar hielo y las interfases fluido-hielo, lo que sugiere la necesidad de evaluar los potenciales polarizables existentes en la literatura en un amplio rango de temperatura, presión y fases. Respecto a modelos aún más elaborados un ejemplo es el modelo KKY, de Kumagai *et al.* [25]. Este modelo permite flexibilidad total de la molécula de agua, sin incorporar polarización, con la capacidad de predecir las densidades de hielo Ih, II y IX. A pesar de ello, el potencial KKY no reproduce hielo Ih como estructura estable de acuerdo a Burnham *et al.* [26]. De acuerdo a Mahoney y Jorgensen [15] los modelos flexibles de agua no describen adecuadamente el cambio de momento dipolar con la geometría molecular y deberían usarse sólo con potenciales polarizables. No hay diagramas de fase de agua para potenciales polarizables (con o sin flexibilidad) que incluyan las fases hielo. Los potenciales TIP4P, TIP4P/ice y TIP4P/2005 son las mejores opciones a considerar en la simulación de agua debido a que se conocen los diagramas de fases, demandan menos tiempo computacional respecto a otros modelos y reproducen correctamente, a nivel cualitativo, las fases estables de hielo a presión baja y moderada. Los potenciales de la familia TIP difieren en el valor de sus parámetros, pero esencialmente comparten el modelo de interacción. En la Fig. 1.4 se ilustra esquemáticamente el modelo de agua. El potencial del dímero de agua consiste de un término tipo Lennard-Jones (LJ) y un término electrostático (E), Los valores de los parámetros de los potenciales de 3 y 4 sitios se ilustran en la Tabla 1.2.

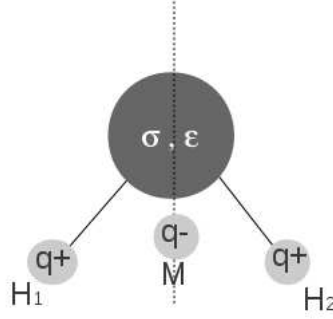


Figura 1.4: Ilustración de los sitios de carga e interacciones LJ en los modelos tipo TIP4P

Tabla 1.2: Parámetros de los potenciales SPC, TIP3P, TIP4P, TIP4P-ice y TIP4P-2005 [17, 18, 27].

	SPC	TIP3P	TIP4P	TIP4P-ice	TIP4P-2005
$r_{OH}, \text{Å}$	1.0	0.9572	0.9572	0.9572	0.9572
$\angle HOH, ^\circ$	109.47	104.52	104.52	104.52	104.52
q_M	-0.82	-0.834	-1.04	-1.1794	-1.1128
q_{H_i}	0.41	0.417	0.52	0.5897	0.5564
$r_{OM}, \text{Å}$	0	0	0.15	0.1577	0.1546
ϵ/k	78.20	76.54	78.0	106.1	93.2
$\sigma, \text{Å}$	3.1656	3.1506	3.1540	3.1668	3.1589

1.3. Cinética de crecimiento de cristales

Según Nada y Furukawa [28] en los últimos años varios estudios de simulación de dinámica molecular se han realizado en relación a la interface hielo/fluido, pero no se ha prestado atención a la cinética de crecimiento aún cuando el crecimiento de un cristal de hielo ha sido observado. La mayoría de los estudios se han realizado con potenciales rígidos no polarizables, en particular SPC/E y TIP4P, en hielo Ih. Los conceptos cristalográficos necesarios del hielo Ih, necesarios para comprender las investigaciones citadas a continuación, se ilustran en la Fig. 1.5. Los trabajos de Nada y colaboradores los sitúa como la principal línea de investigación en crecimiento cinético de cristales de hielo. Nada y Furukawa [29] estudiaron cualitativamente el crecimiento cinético de cristales de hielo Ih con el potencial TIP4P. Sus principales resultados son que las caras basales de hielo (0001) en la interfase hielo/líquido difieren respecto a las caras prismáticas (1010) de la interfase. En el primer caso la interfase es lisa mientras en el segundo caso es rugosa, lo que implica mecanismos de crecimiento distintos en una u otra orientación. Las caras basales requieren nucleación para el crecimiento, lo que es mucho más lento que el crecimiento continuo que muestran las caras prismáticas. Furukawa y Nada [30] mostraron que

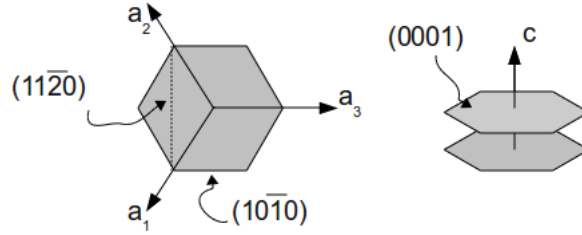


Figura 1.5: Índices de Miller-Bravais para la celda hexagonal, característica del hielo Ih. Sistema de coordenadas en el sistema hexagonal, con vectores a_1 , a_2 , a_3 y c . Se identifican dos planos basales como el (0001), 6 planos prismáticos equivalentes al $(10\bar{1}0)$ y 6 planos piramidales equivalentes al $(11\bar{2}0)$.

el potencial TIP4P predice la anisotropía observada experimentalmente de la temperatura de congelación de las caras basales y prismáticas en hielo Ih. Posteriormente, Nada y van der Eerden [31] desarrollaron un potencial rígido no polarizable de 6 sitios, denominado NE6 (o NvdE) en la literatura, que estima en 271 K la temperatura de fusión de hielo Ih a 1 atm. Con este potencial Nada *et al.* [32] fueron capaces de observar, por medio de simulación computacional, el crecimiento de hielo Ih a 1 atm y a la temperatura real de fusión. La anisotropía del crecimiento de hielo Ih fue investigada por Nada y Furukawa [28] usando el potencial NE6. Las principales conclusiones de esta investigación son: (1) el cristal crece en las caras basal, prismáticas y $(11\bar{2}0)$, (2) las caras prismáticas y $(11\bar{2}0)$ son rugosas en tanto la cara basal es molecularmente plana y (3) la cara $(11\bar{2}0)$ desaparece durante el crecimiento apareciendo en su lugar caras prismáticas. El crecimiento de hielo Ih a alta presión fue observado por Nada [33] dejando crecer libremente un cristal de hielo en todas las direcciones perpendiculares a c (en la Fig. 1.5 es definido c) a volumen constante. El cristal adquiere la forma hexagonal esperada a alta presión (1000 atm). Inspirados en la investigación de Nada y colaboradores, Carignano *et al.* [34] estudiaron la cinética de crecimiento de las caras $(1\bar{2}10)$ y la cara basal (0001) de hielo Ih en presencia de vapor y líquido con el potencial NE6 a tres temperaturas diferentes encontrando que la velocidad de cristalización hielo/líquido disminuye con la temperatura para las caras prismáticas, que muestran ser rugosas. Para la cara basal Carignano *et al.* no pudieron determinar el comportamiento de la velocidad de cristalización con la temperatura. La comparación con datos experimentales indica que la velocidad de crecimiento incrementa con la temperatura, lo que está en contradicción con los resultados de Carignano *et al.*. Los autores sugieren que es necesario evaluar el crecimiento en las distintas caras del cristal a modo de

analizar la competencia en velocidades de crecimiento y así poder hacer la comparación con los datos experimentales. Posteriormente Carignano [35] estudió el crecimiento de hielo Ic y Ih con el potencial NE6, encontrando que la formación de hielo Ic es más probable que la de hielo Ih en acuerdo con observaciones experimentales. En la investigación de Rozmanov y Kusalic [36] se utiliza el potencial TIP4P/2005 para estudiar el crecimiento cinético de la cara (0001) en hielo Ih. La velocidad de crecimiento cinético fue medida a varias condiciones de sobre-enfriamiento encontrando que: (1) la velocidad de crecimiento muestra un máximo y (2) este máximo disminuye al incrementar el tamaño del sistema. Se estudiaron 960, 1800 y 2880 moléculas de agua. Esta es la única investigación encontrada en el alcance de esta revisión donde se han ajustado los datos de velocidad de crecimiento a un modelo, propuesto por los autores y funcionalmente similar al de Wilson-Frenkel. La investigación de Rozmanov y Kusalic no se detiene en la caracterización estructural de la interfase (0001). Como ya se ha mencionado, con el potencial TIP4P la cara (0001) requiere nucleación para el crecimiento [29], lo que en principio hace cuestionar si el uso de un modelo similar al de Wilson-Frenkel es consistente físicamente con el tipo de crecimiento de la cara (0001) usando el potencial TIP4P/2005. El efecto de tamaño del sistema en la velocidad de crecimiento es un interesante antecedente.

1.4. Creación de estructuras cristalinas para hielo Ih

Otros estudios en cristales de hielo Ih, concentrados en otras temáticas distintas al crecimiento anisotrópico de hielo, entregan antecedentes para la simulación de agua y posteriores análisis. Baranyai *et al.* [8] entrega importantes pautas acerca del problema asociado a establecer configuraciones iniciales cristalinas. Tal como indican, la creación de configuraciones cristalinas de agua es difícil debido al desorden de los protones de las fases de hielo que presentan esta característica. Las dificultades se deben a:

- Los datos estructurales no entregan información acerca de las posiciones de los hidrógenos; más bien establecen que un protón en un puente de hidrógeno pertenece con igual probabilidad a los oxígenos vecinos.
- La configuración inicial debe mostrar momento dipolar (y posiblemente cuadrupolar) neto igual a cero.

- Las condiciones de borde deben respetar las reglas de hielo.

Con lo anterior, en un cristal de N moléculas de agua hay 6^N configuraciones posibles de las cuales solo $(3/2)^N$ son aceptables [8]. Una descripción detallada sobre el tratamiento del orden y desorden de los protones se encuentra en el trabajo de Rick [37]. Además existen base de datos para los distintos hielos en el formato de *Protein Data Base*, los que están disponibles en la página web de Martin Chaplin [38]. Respecto a la caracterización de la interfase hielo/fluido, el número de puentes de hidrógeno por molécula sirve para indentificar fases cristalinas y líquido. La distribución del número de puentes de hidrógeno se puede medir, por ejemplo, como muestran Carignano *et al.* [34]. Los puentes de hidrógeno son definidos según dos condiciones: (1) la distancia O–O está dentro de un radio de corte (usualmente 0.35 nm), (2) el ángulo formado por el hidrógeno, el oxígeno receptor y el oxígeno donador es menor a un ángulo de corte (usualmente 30°). Carignano *et al.* muestran que las distribuciones de puente de hidrógeno usando un ángulo de corte de 15° ocupan rangos distintos en agua y hielo bulto, sirviendo como herramienta para identificar entre ambas fases. Respecto al parámetro de orden Q_6 [39] en agua, la investigación de Matsumoto *et al.* [40] indica que el parámetro de orden Q_6 cambia drásticamente al formarse el cristal durante el proceso de congelamiento siendo de poca utilidad para caracterizar el proceso completo de congelamiento de agua. Pese a lo anterior el parámetro Q_6 puede ser aplicado para diferenciar entre hielo Ih y agua, pero no entrega información sobre la orientación de las moléculas [9]. Este parámetro de orden fue usado por Radhakrishnan y Trout [41] para estudiar la nucleación de hielo Ih desde agua.

Capítulo 2

Objetivos

Conforme a los discutido en el capítulo precedente, la investigación plantea:

2.1. Hipótesis de trabajo

Es posible investigar el crecimiento de un cristal en toda la línea de coexistencia sólido/líquido mediante la simulación de dinámica molecular de agua conforme al potencial TIP4P/2005 y/o el potencial TIP4P/ice. El crecimiento anisotrópico, a lo largo de la línea de coexistencia, puede ser caracterizado cuantitativamente por medio del coeficiente cinético y cualitativamente por medio del análisis estructural de las caras del cristal y/o por las tendencias de los datos de velocidad de crecimiento versus sobre-enfriamiento. Luego es posible complementar el diagrama de fases del agua con la descripción del crecimiento, lo que revelará importantes características del diagrama de fases del potencial TIP4P/ice que no han sido investigadas.

2.2. Objetivo general

El objetivo general es simular la dinámica del crecimiento de cristales a lo largo de la línea de coexistencia líquido/sólido, esto es, a saturaciones bajas, donde el coeficiente cinético puede servir como variable cuantificadora del proceso.

2.3. Objetivos específicos

- Generar configuraciones cristalinas de hielo Ih, III, V y VI, en acuerdo con las reglas de hielo, en un caja de simulación cuya geometría es un prisma rectangular. Para ello se usa la información disponible en la literatura, como base de datos PDB de hielos y la experiencia que otros investigadores han explicitado en la literatura.
- Programar los algoritmos necesarios para resolver al dinámica de las moléculas de agua conforme al potencial TIP4P/ice. En particular el algoritmo RATTLE y/o SETTLE. Incorporar un manejo adecuado de las interacciones coulómbicas, mediante, por ejemplo, sumas de Ewald.
- Simular el crecimiento de un cristal en la vecindad del punto de fusión correspondiente a una presión dada. Para ello modificar algoritmos NPT, ya existentes en el grupo, en caso que la simulación de agua lo requiera.
- Discriminar entre moléculas pertenecientes a hielo y las moléculas líquidas mediante factores de orden, como el Q_6 y sus variantes (disponibles en el grupo). Investigar factores de orden que permitan identificar la orientación de las moléculas de agua y programarlos.
- Cuantificar el crecimiento mediante el coeficiente de crecimiento K . Para ello se debe caracterizar la superficie del cristal en una orientación dada y determinar la velocidad de crecimiento a varias condiciones de sobre-enfriamiento bajo.
- Para el objetivo anterior idear un algoritmo para rotar un cristal a voluntad, de modo que el plano cristalográfico de interés sea normal a una arista de la caja de simulación (usualmente la dirección z)

Capítulo 3

Teoría y algoritmos

En el presente capítulo se revisan los aspectos teóricos necesarios para el desarrollo de la investigación así como algunos algoritmos no triviales. Estos abarcan los siguientes temas:

1. Integrar las ecuaciones de movimiento para un sistema constituido por agua.
2. Calcular en forma rigurosa las interacciones electrostáticas entre moléculas.
3. Crear configuraciones iniciales de hielo Ih a temperatura y presión dada.
4. Discriminar entre moléculas de fase sólida y fase líquida.
5. Determinar el punto de equilibrio líquido - sólido a temperatura y presión dadas, y orientación del cristal dado.
6. Simular la nucleación heterogénea en la vecindad del punto de equilibrio, a varias condiciones de sobre-enfriamiento de la fase líquida.
7. Caracterizar la topología de la interfase sólido-líquido.
8. Cuantificar el crecimiento por medio del factor de crecimiento cinético.

3.1. Dinámica molecular

Existen varios modelos que se usan para realizar cálculos de simulación molecular para un fluido molecular: modelos rígidos, modelos vibrantes y modelos flexibles con restricciones internas. Los cálculos para un modelo vibrante son directos sobre cada átomo que forma la molécula; para modelos rígidos ángulos Euler o Cuaterniones pueden ser usados para representar los grados de libertad rotacionales. Una alternativa para modelos rígidos son los algoritmos SHAKE y RATTLE [42]. Estudios experimentales sobre hielo indican que las moléculas de agua mantienen su identidad en fases condensadas con muy baja distorsión de su geometría molecular. En otras palabras, las fuerzas de interacción entre moléculas de agua resultan inefectivas en perturbar los enlaces covalentes de la molécula [43]. Por este motivo el modelo rígido de la estructura de agua es utilizado ampliamente en simulaciones. A continuación se revisará el método de Dinámica Molecular y el algoritmo RATTLE.

La simulación computacional con dinámica molecular (MD) consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de N partículas,

$$\mathbf{F}_i = m_i \dot{\mathbf{v}}_i, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.2)$$

donde \mathbf{v}_i es la velocidad, \mathbf{r}_i la posición, \mathbf{F}_i la fuerza y m_i la masa del átomo i -ésimo. En tal sistema mecánico se puede calcular la energía cinética \mathcal{K} y la energía potencial \mathcal{V} respectivamente:

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2, \quad (3.3)$$

$$\mathcal{V} = \sum_i \mathcal{V}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \mathcal{V}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (3.4)$$

donde la energía cinética se calcula en la forma habitual, en que v_i es la rapidez del átomo i -ésimo. La energía potencial consiste de varios términos cada cual con un significado específico. $\mathcal{V}_1(\mathbf{r}_i)$ corresponde a cualquier tipo de potencial externo al sistema de partículas tal como el campo gravitacional o un campo electromagnético, $\mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ corresponde a la interacción intermolecular entre dos cuerpos, $\mathcal{V}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ a la interacción intermolecular de tres cuerpos,

etc. La contribución al potencial total debido al potencial de términos superiores a $\mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ se incorpora implícitamente en “parámetros efectivos” del potencial de interacción de dos cuerpos. Así, la Ecuación 3.4 puede escribirse, para la mayoría de las simulaciones de líquidos, como

$$\mathcal{V} = \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (3.5)$$

El sistema de ecuaciones de Newton se resuelve considerando el tiempo como una variable discreta, desde el tiempo $t = t_0$ hasta algún tiempo final $t = t_{obs}$. Como resultado se obtiene un conjunto de configuraciones de posiciones y velocidades que corresponde a un muestreo del espacio de fase del sistema. Si el muestreo es representativo del sistema físico se pueden utilizar las relaciones que brinda la mecánica estadística para calcular las propiedades termodinámicas y de transporte. La solución de las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema aislado conducen a la conservación de la energía total [44]: $E = \mathcal{K} + \mathcal{V} = \text{constante}$, en que E es la energía total del sistema. El cálculo de la fuerza sobre cada partícula es relevante en la simulación con dinámica molecular. Se consideran las interacciones entre pares de partículas bajo la acción de un potencial conservativo, en cuyo caso el módulo de la fuerza ejercida sobre una partícula i por otra j es

$$F_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (3.6)$$

Un potencial que se ha usado extensamente en simulaciones es el Lennard-Jones, potencial de dos cuerpos que es función de la distancia r_{ij} entre dos partículas

$$\mathcal{V}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \mathcal{V}_2(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.7)$$

donde σ es el diámetro molecular y ϵ es el pozo de energía; cuando estos parámetros son calculados a partir de información experimental se les considera “parámetros efectivos”, en el sentido que siendo parámetros de un potencial de pares contienen la información real de la sustancia que modela. Derivando el potencial Lennard-Jones respecto a la distancia y combinando

con la Ecuacion 3.6 el módulo de la fuerza es

$$F_{ij} = 48 \frac{\epsilon}{r_{ij}} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - 0.5 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.8)$$

Luego el vector fuerza entre dos partículas bajo el potencial Lennard-Jones es

$$\mathbf{F}_{ij} = F_{ij} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (3.9)$$

en que $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Como sólo se están considerando las interacciones de dos cuerpos, la fuerza total sobre la partícula i por todas las restantes corresponde a la suma

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}. \quad (3.10)$$

Al momento de resolver las ecuaciones de movimiento para el sistema de partículas se puede elegir entre una amplia cantidad de métodos disponibles en literatura, pero en general se utilizan métodos de diferencias finitas explícitos o implícitos y de bajo orden. Se utilizan algoritmos que requieran el cálculo de la fuerza la mínima cantidad de veces en cada paso de integración a la vez que se obtenga un muestreo lo suficientemente extenso y variado del espacio de fase del sistema. El método de Verlet se basa en la integración directa de las ecuaciones de movimiento por medio de una expansión en serie de Taylor. La ecuación es,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2. \quad (3.11)$$

En la ecuación 3.11 se requieren las posiciones actuales y las antiguas (en $t = t - \Delta t$), pero no aparece la velocidad de las partículas. Estas se pueden estimar como,

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.12)$$

El método tiene error local de orden $\vartheta(\Delta t^4)$ para las posiciones, $\vartheta(\Delta t^2)$ para las velocidades y se ha visto que es conservador de la energía para Δt tan grande como 10 fs. El problema de este método es que las velocidades de las partículas no responden a la ecuación de movimiento sino a una aproximación. El método del *salto de la rana* de Verlet (leap-frog) propone una mejor

aproximación a las velocidades de las partículas. En este caso las ecuaciones son,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2)\Delta t, \quad (3.13)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2. \quad (3.14)$$

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

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) - \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2)}{2}. \quad (3.15)$$

El cálculo de las velocidades según la Ecuación 3.15 es necesario para el cálculo de la energía cinética y la energía total del sistema en el tiempo t . A pesar que el método ha mejorado el cálculo de las velocidades existe una forma que evita la estimación de las velocidades como cálculo anexo a las ecuaciones de movimiento.

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

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2. \quad (3.16)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \right) \Delta t. \quad (3.17)$$

El método del *salto de la rana* y el de la velocidad de Verlet son los algoritmos más utilizados en las simulaciones con dinámica molecular. Usualmente estos algoritmos se modifican agregando termostatos y barostatos como los de Andersen [45] y Berendsen [46]. Otro termostatos y barostatos acoplados a las ecuaciones de movimiento, como el de Nosé-Hoover [47, 48], se pueden implementar manteniendo la estructura de los algoritmos de Verlet [49].

3.1.1. Distribución de fuerzas en sitios vacíos

En el modelo de agua para el potencial TIP4P existe un sitio M cercano al oxígeno donde se localiza la carga negativa. Este sitio es un sitio vacío o sin masa, ya que efectivamente no

contiene masa. La consecuencia es que no se puede resolver una ecuación de movimiento para el sitio M, sin embargo, la fuerza electrostática que lo afecta se puede distribuir sobre los otros sitios del modelo (más bien átomos de la molécula HOH). Para este efecto es necesario escribir el vector de posición del sitio M en función de los vectores de los otros sitios. Siguiendo el esquema

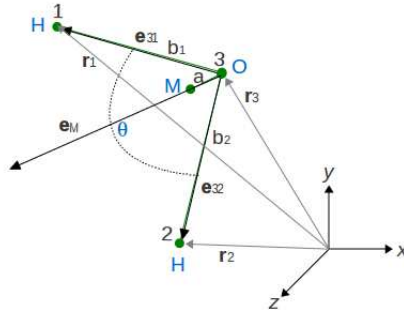


Figura 3.1: Esquema de una molécula triatómica con un sitio sin masa, sitio M

de la Fig. 3.1 el vector de posición del sitio M está dado por,

$$\mathbf{r}_M = \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_{OM}, \quad (3.18)$$

donde \mathbf{r}_{OM} es el vector entre el oxígeno y el sitio M. Este vector puede ser escrito en términos del vector unitario \mathbf{e}'_M de la siguiente forma

$$\mathbf{r}_{OM} = a\mathbf{e}'_M, \quad (3.19)$$

donde a es el módulo de \mathbf{r}_{OM} que tiene un valor conocido como parámetro del potencial. El vector unitario se puede obtener del vector \mathbf{e}_M que es la suma de los vectores $\mathbf{e}_{31} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3$ y $\mathbf{e}_{32} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3$,

$$\mathbf{e}'_M = \frac{\mathbf{e}_M}{|\mathbf{e}_M|} = \frac{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)}{\sqrt{\mathbf{e}_M \cdot \mathbf{e}_M}}. \quad (3.20)$$

El producto escalar del denominador se puede descomponer por propiedad asociativa,

$$\mathbf{e}_M \cdot \mathbf{e}_M = b_1^2 + b_2b_1 \cos \theta + b_1b_2 \cos \theta + b_2^2. \quad (3.21)$$

Ya que en el modelo de agua los enlaces son de igual magnitud, $b_1 = b_2 = b$, y la expresión anterior se reduce

$$\mathbf{e}_M \cdot \mathbf{e}_M = 4b^2 \cos^2(\theta/2). \quad (3.22)$$

Así, la coordenada del sitio M es

$$\mathbf{r}_M = \mathbf{r}_3 + \frac{a}{2b \cos(\theta/2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + \frac{a}{2b \cos(\theta/2)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3). \quad (3.23)$$

Ahora que se dispone de la coordenada del sitio, se puede calcular el potencial de un átomo de la molécula considerando que existe el sitio y que afecta al potencial. Sea el potencial [50] $\mathcal{V} = \mathcal{V}(\mathbf{r}_M, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \mathcal{V}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. La fuerza sobre el átomo 1 es:

$$\mathbf{F}_1 = -\frac{\partial \mathcal{V}^*}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial \mathbf{r}_M}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_M} = \mathbf{F}_1^* + \frac{a}{2b \cos(\theta/2)} \mathbf{F}_M, \quad (3.24)$$

sobre el átomo 2

$$\mathbf{F}_2 = -\frac{\partial \mathcal{V}^*}{\partial \mathbf{r}_2} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial \mathbf{r}_M}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_M} = \mathbf{F}_2^* + \frac{a}{2b \cos(\theta/2)} \mathbf{F}_M, \quad (3.25)$$

y sobre el átomo 3

$$\mathbf{F}_3 = -\frac{\partial \mathcal{V}^*}{\partial \mathbf{r}_3} = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_3} - \frac{\partial \mathbf{r}_M}{\partial \mathbf{r}_3} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{r}_M} = \mathbf{F}_3^* + \left(1 - 2\frac{a}{2b \cos(\theta/2)}\right) \mathbf{F}_M, \quad (3.26)$$

donde \mathbf{F}_i^* se refiere a la fuerza que aplica directamente al átomo i . La parte restante, en cada caso, corresponde a la distribución de la fuerza electrostática aplicada sobre el sitio M. Cuando $a = 0$ se recupera las expresiones de fuerza para el potencial TIP3P donde el sitio M está localizado sobre el oxígeno; \mathbf{F}_1^* y \mathbf{F}_2^* son fuerzas electrostáticas sobre los hidrógenos en tanto \mathbf{F}_3^* y \mathbf{F}_M son fuerzas LJ y electrostáticas, respectivamente, sobre el oxígeno.

3.1.2. Algoritmo RATTLE

El algoritmo RATTLE fue desarrollado por H. Andersen (1983) [42]. Está basado en el algoritmo de la velocidad de Verlet y hace uso de coordenadas cartesianas sin incorporar elementos

de rotación. RATTLE funciona para restricciones holonómicas. El algoritmo de la velocidad de Verlet resuelve la ecuación de movimiento $m_i \dot{\mathbf{v}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)$ mediante dos pasos:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{F}_i(t), \quad (3.27)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)]. \quad (3.28)$$

Si hay restricciones internas, la ecuación de movimiento puede ser expresada como

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t), \quad (3.29)$$

en que $\mathbf{G}_i(t) = \mathbf{G}_i(\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\})$ representa la fuerza debida a las restricciones internas. El algoritmo de la velocidad de Verlet resuelve esta ecuación de movimiento en dos pasos:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t)], \quad (3.30)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{G}_i(t + \Delta t)]. \quad (3.31)$$

Las fuerzas de las restricciones dependen de las posiciones y velocidades. RATTLE reemplaza las fuerzas de las restricciones por las aproximaciones \mathbf{g}_r y \mathbf{g}_v ,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{g}_{r_i}(t)], \quad (3.32)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{g}_{r_i}(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{g}_{v_i}(t)]. \quad (3.33)$$

Las aproximaciones \mathbf{g}_r y \mathbf{g}_v son determinadas de tal forma que las restricciones internas de los átomos sean satisfechas. Las restricciones holonómicas se representan por

$$\sigma_k(\{\mathbf{r}(t)\}) = 0. \quad (3.34)$$

El índice k cuenta las l restricciones holonómicas que involucran a n_k átomos. El primer paso del algoritmo de Verlet se separa en dos secuencias. La primera para las posiciones sin restricciones:

$$\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{F}_i(t), \quad (3.35)$$

y la segunda para las posiciones con restricciones:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{g}_{\mathbf{r}_i}(t). \quad (3.36)$$

La aproximación de RATTLE a la fuerza de las restricciones se expresa en términos de multiplicadores de Lagrange,

$$\mathbf{g}_{\mathbf{r}_i}(t) = - \sum_{k=1}^l \gamma_k \nabla_i \sigma_k(t). \quad (3.37)$$

El segundo paso del algoritmo de Verlet se separa en una ecuación para las velocidades sin restricciones,

$$\mathbf{v}'_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{g}_{\mathbf{r}_i}(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)], \quad (3.38)$$

y otra para las velocidades restringidas,

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}'_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t}{2m_i}\mathbf{g}_{\mathbf{v}_i}(t). \quad (3.39)$$

La aproximación de RATTLE a la fuerza de las restricciones en las velocidades se expresa en términos de multiplicadores de Lagrange,

$$\mathbf{g}_{\mathbf{v}_i}(t) = - \sum_{k=1}^l \eta_k \nabla_i \sigma_k(t + \Delta t). \quad (3.40)$$

Implementación de RATTLE

Debido a que el valor de \mathbf{g}_r es requerido para resolver las velocidades, se introduce la variable temporal \mathbf{q} . En primer lugar se resuelve,

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t)]. \quad (3.41)$$

Las posiciones sin restricciones son $\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{q}_i\Delta t$, sin embargo estas no son calculadas pues $\mathbf{r}(t)$ se requiere para evaluar la fuerza de las restricciones mediante el factor $\nabla_i\sigma_k(t)$. Se utiliza la expresión $\mathbf{r}_i^{old}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{q}_i\Delta t$ para evaluar la fuerza de las restricciones. A continuación, se selecciona una restricción y se estima el valor de γ_k requerido para satisfacerla,

$$\gamma_k = \frac{\sigma_k(\{\mathbf{r}^{old}(t + \Delta t)\})}{\Delta t^2 \sum_{i=1}^{n_k} (1/2m_i)[\nabla_i\sigma_k](t) \cdot [\nabla_i\sigma_k](\{\mathbf{r}^{old}(t + \Delta t)\})}, \quad (3.42)$$

y se actualizan los valores de \mathbf{q} con la fuerza de la restricción,

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i - \frac{\Delta t}{2m_i}\gamma_k\nabla_i\sigma_k(t). \quad (3.43)$$

El proceso anterior es repetido para todas las restricciones presentes. Finalmente se calculan las posiciones corregidas,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{q}_i\Delta t. \quad (3.44)$$

Cuando una molécula contiene varias restricciones en su estructura, como el caso del agua, el ajuste de la segunda restricción destruye la previa, la tercera restricción destruye las dos anteriores, etc. Por ello se debe verificar que todos los enlaces y ángulos estén bajo una tolerancia previamente establecida. Si alguna restricción es mayor a la tolerancia, se debe reajustar las restricciones repitiendo el procedimiento hasta que todos los ángulos y enlaces estén bajo la tolerancia antes de continuar. Con $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ se calculan las fuerzas $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$. Las velocidades son calculadas como,

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{q}_i + \frac{\Delta t}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t + \Delta t)]. \quad (3.45)$$

Hasta este punto, las velocidades contienen a $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$, $\mathbf{F}_i(t)$ y \mathbf{g}_r . Finalmente, se selecciona una restricción y se estima el valor de η_k requerido para satisfacerla,

$$\eta_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) \cdot [\nabla_i \sigma_k](\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\})}{\Delta t \sum_{i=1}^{n_k} (1/2m_i) [\nabla_i \sigma_k](\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\}) \cdot [\nabla_i \sigma_k](\{\mathbf{r}(t + \Delta t)\})}, \quad (3.46)$$

y las velocidades son corregidas con la fuerza asociada a la restricción,

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2m_i} \eta_k \nabla_i \sigma_k(t + \Delta t). \quad (3.47)$$

Finalmente hay que verificar que todas las restricciones de velocidad estén bajo una tolerancia previamente establecida. Si alguna restricción es mayor a la tolerancia, se debe reajustar las restricciones repitiendo el procedimiento hasta la convergencia. A continuación se presentan algunas ecuaciones para restricciones específicas. Para restricciones de enlace, la restricción holonómica toma la forma,

$$\sigma_k(\{\mathbf{r}\}) = [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)]^2 - d_{ij}^2 = 0, \quad (3.48)$$

donde los gradientes son,

$$\nabla_i \sigma_k = 2[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)], \quad (3.49)$$

$$\nabla_j \sigma_k = 2[\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)]. \quad (3.50)$$

Lo anterior se calcula para cada enlace k presente en el sistema. Para las restricciones de ángulo entre un triplete de partículas 1, 2 y 3, la restricción toma la forma,

$$\sigma_k(\{\mathbf{r}\}) = \phi_{132}(\{\mathbf{r}\}) - \alpha_{132} = 0, \quad (3.51)$$

en que α_{132} es el valor del ángulo constante entre las partículas. A modo de obtener las derivadas del ángulo ϕ_{132} se recurre a las expresiones en coordenadas internas de la molécula dadas por Wilson *et al.* [51]. Una molécula no lineal de n átomos contiene, en lugar de $3n$ coordenadas cartesianas, $3n - 6$ coordenadas internas S_t como se ilustra en la Fig. 3.2. En la figura, los puntos 1, 2 y 3 indican átomos de una molécula, i.e. agua. Las 3 coordenadas internas son

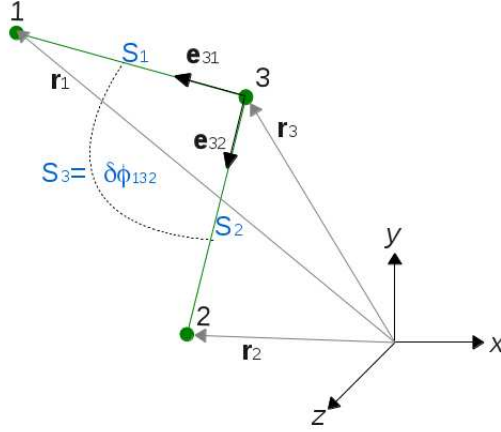


Figura 3.2: Coordinadas internas de una molécula no lineal de tres átomos.

S_1 , S_2 y S_3 que corresponden las variaciones infinitesimales del enlace 13, 23 y al ángulo ϕ respectivamente. Los vectores \mathbf{e}_{31} y \mathbf{e}_{32} son vectores unitarios. La coordenada S_3 está dada por la siguiente expresión:

$$d\phi_{132} = \left(\frac{\mathbf{e}_{31} \cos \phi - \mathbf{e}_{32}}{r_{31} \sin \phi} \right) \cdot d\mathbf{r}_1 + \left(\frac{\mathbf{e}_{32} \cos \phi - \mathbf{e}_{31}}{r_{32} \sin \phi} \right) \cdot d\mathbf{r}_2 + \left(\frac{[r_{31} - r_{32} \cos \phi] \mathbf{e}_{31} + [r_{32} - r_{31} \cos \phi] \mathbf{e}_{32}}{r_{31} r_{32} \sin \phi} \right) \cdot d\mathbf{r}_3 \quad (3.52)$$

Por tanto, los gradientes requeridos son,

$$\nabla_1 \sigma_k = \frac{d\phi_{132}}{d\mathbf{r}_1} = \frac{[\cos \phi] \mathbf{e}_{31} - \mathbf{e}_{32}}{r_{31} \sin \phi}, \quad (3.53)$$

$$\nabla_2 \sigma_k = \frac{d\phi_{132}}{d\mathbf{r}_2} = \frac{[\cos \phi] \mathbf{e}_{32} - \mathbf{e}_{31}}{r_{32} \sin \phi}, \quad (3.54)$$

$$\nabla_3 \sigma_k = \frac{d\phi_{132}}{d\mathbf{r}_3} = \frac{[r_{31} - r_{32} \cos \phi] \mathbf{e}_{31} + [r_{32} - r_{31} \cos \phi] \mathbf{e}_{32}}{r_{31} r_{32} \sin \phi}. \quad (3.55)$$

Para el cálculo de la presión las fuerzas de las restricciones contribuyen en gran medida al virial. Resulta conveniente transformar las restricciones de ángulo en restricciones de enlaces para determinar el virial por fuerza de pares. En la Fig. 3.2 se puede imaginar los átomos 1 y 2 unidos por un enlace de longitud $2d_{13} \sin(\phi/2)$.

3.2. Interacciones electrostáticas: Suma de Ewald

Los potenciales Lennard-Jones y Coulómbico difieren en magnitud y alcance. El potencial de interacción para un dímero de agua TIP3P y TIP4P se muestra en la Fig. 3.3. La distancia r se mide respecto a la posición de los oxígenos, manteniendo la molécula 1 en el origen del plano $x-y$ mientras la molécula 2 es desplazada manteniendo el ángulo α constante; se muestran distintas curvas del potencial con la molécula 2 en α grados de giro. La Fig. 3.3 es una simplificación al movimiento real de las moléculas de agua e ilustra la amplia diferencia que existe en magnitud y alcance entre los potenciales LJ y electrostático. El potencial LJ tiene un alcance aproximado de 1 nm entre los oxígenos. El potencial electrostático tiene un alcance entre 3 a 5 nm de distancia; la orientación parece poco relevante al establecer estos límites. Para el caso de agua sólida y líquida, la posición relativa de los primeros vecinos se encuentra entre aquellas configuraciones en que $90 < \alpha < 135$; configuraciones aptas para formar puentes de hidrógeno. Los primeros vecinos de la molécula 1 generan un potencial electrostático atractivo y de magnitud elevada en que la fuerza electrostática sobre la molécula es de mayor magnitud que la fuerza de van der Waals. Capas de moléculas distantes se encuentran en cualquier orientación y el potencial electrostático puede ser repulsivo, disminuyendo el potencial y la fuerza neta que experimenta la molécula 1. Para capturar correctamente las interacciones electrostáticas se hace imprescindible evaluar las interacciones a una distancia mayor que la requerida por el potencial LJ de tal forma que la orientación molecular sea lo suficientemente diversa como para capturar contribuciones atractivas y repulsivas del potencial electrostático.

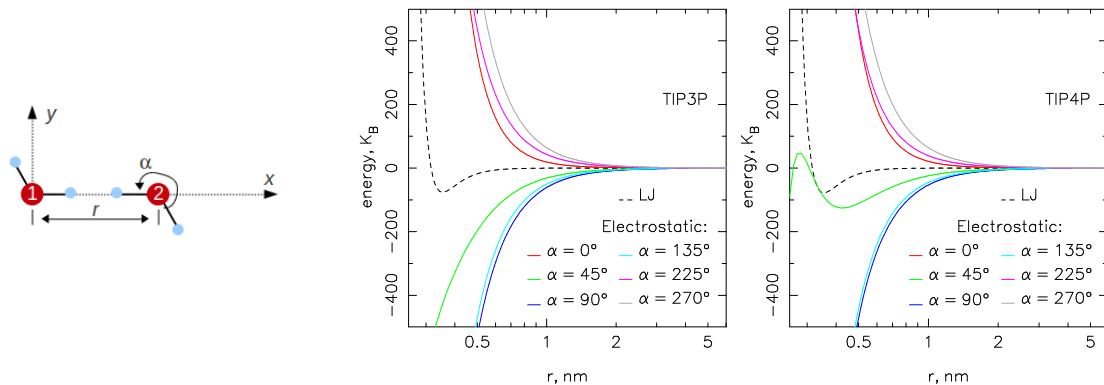


Figura 3.3: Energía del dímero de agua ilustrado (izquierda) para el potencial TIP3P (centro) y TIP4P (derecha)

Las interacciones electrostáticas se pueden incorporar simulando un sistema de tamaño suficientemente grande. La dificultad reside en el costo computacional al incrementar el radio de corte y , para el caso de fases condensadas, en el incremento del número de moléculas. De acuerdo a la Fig. 3.3 el radio de corte estimado para capturar las interacciones electrostáticas es alrededor de 2 nm. Un ejemplo a baja densidad se ilustra en la Fig. 3.4. Las simulaciones son de 512 moléculas de agua a 4000 mol/m^3 en colectivo NVE . Con $r_c = 0.775 \text{ nm}$ se captura gran parte del potencial LJ pero muy poco del potencial electrostático afectando la conservación de la energía total. Con $r_c = 1.899 \text{ nm}$ el resultado es mejor. En el caso de simular fases conden-

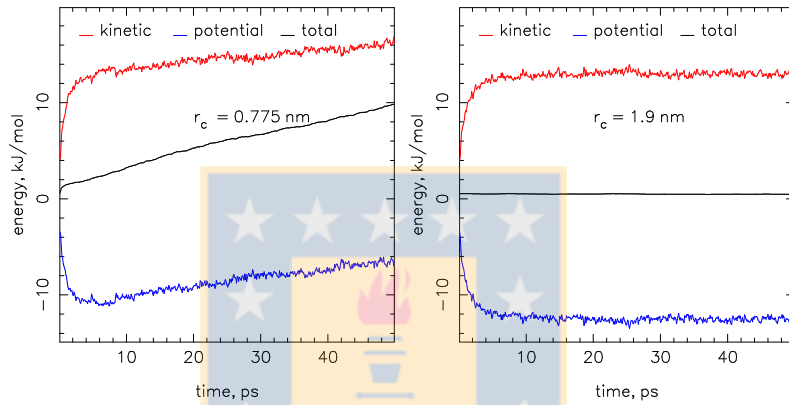


Figura 3.4: Energía para simulaciones NVT de 512 moléculas de agua a 4000 mol/m^3 con los radios de corte indicados en los gráficos.

sadas el hardware limita las simulaciones. Para densidad de sólido, 55556 mol/m^3 , se requiere alrededor de 8000 moléculas de agua para conseguir una caja de simulación cuya arista permita utilizar un radio de corte cercano a los 2 nm; la fuerza sobre 24000 sitios debe ser calculada, lo que requiere un tiempo de cálculo excesivo con la implementación disponible. La corrección de largo rango de las interacciones electrostáticas es imprescindible. El método de las sumas de Ewald [52] es el método clásico para introducir correcciones de largo rango en simulaciones con condiciones de borde periódicas (PBC). Un sistema con PBC implica que existen infinitas réplicas del sistema, cada una de las cuales puede ser caracterizada por un vector de repetición $\mathbf{n} = n_x \hat{\mathbf{x}}L_x + n_y \hat{\mathbf{y}}L_y + n_z \hat{\mathbf{z}}L_z$. Considerando N moléculas de índice i con n_i cargas $q_{i\alpha}$ dispuestas en los sitios α en la molécula, la energía Coulombica total está dada por

$$U^C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{q_{i\alpha} q_{j\beta}}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}|}, \quad (3.56)$$

donde $\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}} = \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta} + \mathbf{n}$. Se excluye $i = j$ cuando $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$. La dificultad en esta suma es que converge muy lentamente y además es condicionalmente convergente, lo que significa que el resultado depende del orden de la sumatoria. El método de Ewald transforma la sumatoria en una que converge rápida y absolutamente. La distribución de carga para una carga puntual, que corresponde al problema a resolver, es

$$\rho_{i\alpha}(\mathbf{r}) = q_{i\alpha}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i\alpha}). \quad (3.57)$$

Esta densidad de carga es separada en dos términos por medio de la adición y al sustracción de una densidad de carga Gaussianiana,

$$\rho_{i\alpha}(\mathbf{r}) = q_{i\alpha}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i\alpha}) - q_{i\alpha}G(\mathbf{r}) + q_{i\alpha}G(\mathbf{r}), \quad (3.58)$$

definiendo de esta forma dos términos:

$$\rho_{i\alpha}^S(\mathbf{r}) = q_{i\alpha}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i\alpha}) - q_{i\alpha}G(\mathbf{r}), \quad (3.59)$$

$$\rho_{i\alpha}^L(\mathbf{r}) = q_{i\alpha}G(\mathbf{r}), \quad (3.60)$$

en que G se define como

$$G(\mathbf{r}) = \frac{\kappa^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\kappa^2 r^2). \quad (3.61)$$

El término dado por $\rho_{i\alpha}^S$ produce el apantallamiento de las cargas de forma que las interacciones debidas a esta distribución son de corto rango. Por el contrario, El término dado por $\rho_{i\alpha}^L$, llamado distribución de cancelación, es de largo rango y las interacciones son tratadas en el espacio recíproco mediante la trasformada de Fourier. Al introducir las distribuciones de carga el potencial coulombico involucra una suma sobre el espacio real \mathbf{n} , denominados U^S ; y además una suma en el espacio recíproco $\mathbf{k} = 2\pi(k_x\hat{\mathbf{x}}/L_x + k_y\hat{\mathbf{y}}/L_y + k_z\hat{\mathbf{z}}/L_z)$, denominada U^L . Así,

$$U^C = U^S + U^L + U^{\text{self}} + J(\mathbf{M}, P), \quad (3.62)$$

$$U^S = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} \sum_{\mathbf{n}} q_{i\alpha} q_{j\beta} \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}|}, \quad (3.63)$$

$$U^L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp[-|\mathbf{k}|^2/(4\kappa^2)]}{|\mathbf{k}|^2} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{i\alpha} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i\alpha}) \right|^2, \quad (3.64)$$

$$U^{\text{self}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} q_{i\alpha}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{i\alpha} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{n_i} q_{i\beta} \frac{\text{erf}(\kappa |\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}|)}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}|}, \quad (3.65)$$

donde $\mathbf{r}_{i\alpha j\beta} = \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta}$. κ es el parámetro del método. La función error complemento tiende a cero conforme aumenta el argumento de la función, por tanto si κ es grande la suma real puede converger en $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ usando el criterio de imagen mínima, en tanto se incluyen varios términos en la suma en el espacio recíproco. Un valor usual es $\kappa = 5/\min(L_x, L_y, L_z)$, usando entre 100 y 200 vectores para la suma recíproca. El término de interacción denominado U^{self} corrige la energía que la suma recíproca incluye de las moléculas consigo mismas. $J(\mathbf{M}, P)$ es un término dependiente de la geometría de la sumatoria en que P se refiere a la forma en que las imágenes periódicas se van agregando [53]. Distintas formas pueden ser consideradas, como sumar en forma esférica, cilíndrica, prismática, etc. \mathbf{M} es el momento dipolar total de la caja de simulación,

$$\mathbf{M} = \sum_i^N \sum_{\alpha \neq M}^{n_i} q_{i\alpha} \mathbf{d}_{i\alpha}, \quad (3.66)$$

con $\mathbf{d}_{i\alpha} = \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{iM}$ en que \mathbf{r}_{iM} es la posición del sitio M que contiene la carga positiva de la molécula. Cuando la geometría esférica es usada para la suma ($P = S$),

$$J(\mathbf{M}, S) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi}{(2\epsilon_s + 1)V} |\mathbf{M}|^2, \quad (3.67)$$

en que ϵ_s es la constante dieléctrica del medio que rodea a la caja de simulación. Cuando el medio es un conductor con $\epsilon_s = \infty$, $J(\mathbf{M}, S)$ es cero. Este tipo de condición de borde se denomina condición de borde conductora o “tin foil”. Es la usada en este trabajo.

El potencial Coulombico total del sistema se puede calcular conociendo el potencial Coulom-

bico por molécula,

$$U^C = \frac{1}{2} \sum_i^N U_i^C, \quad (3.68)$$

el que tiene la siguiente forma,

$$U_i^C = U_i^S + U_i^L + U_i^{\text{self}}, \quad (3.69)$$

$$U_i^S = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{n_i} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} \sum_{\mathbf{n}} q_{i\alpha} q_{j\beta} \frac{\text{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}|}, \quad (3.70)$$

$$U_i^L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\exp[-|\mathbf{k}|^2/(4\kappa^2)]}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{i\alpha} \text{Re} \left[\exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i\alpha}) \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} q_{j\beta} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j\beta}) \right], \quad (3.71)$$

$$U_i^{\text{self}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} q_{i\alpha}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{i\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{n_i} q_{i\beta} \frac{\text{erf}(\kappa|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}|)}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta}|}. \quad (3.72)$$

La fuerza sobre un sitio α en la molécula i está dada por,

$$\mathbf{F}_{i\alpha}^S = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_{i\alpha} \sum_{j \neq i}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} q_{j\beta} \sum_{\mathbf{n}} \left[\text{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}|) + \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} |\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}| \exp(-\kappa^2|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}|^2) \right] \frac{\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta\mathbf{n}}|^3}, \quad (3.73)$$

$$\mathbf{F}_{i\alpha}^L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \mathbf{k} \frac{\exp[-|\mathbf{k}|^2/(4\kappa^2)]}{|\mathbf{k}|^2} q_{i\alpha} \text{Im} \left[\exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i\alpha}) \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} q_{j\beta} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j\beta}) \right]. \quad (3.74)$$

Si en $J(\mathbf{M}, S)$ el medio es el vacío ($\epsilon_s = 1$) su contribución a la fuerza está dada por,

$$\mathbf{F}_{i\alpha} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{3V} q_{i\alpha} \mathbf{M}. \quad (3.75)$$

Para las simulaciones de agua como molécula rígida, los potenciales comprenden un término Lennard-Jones, U^{LJ} , y otro Coulombico, U^C , que conducen a diferentes expresiones para el

virial. La presión se puede estimar como,

$$P = P^{\text{ig}} + P^{\text{LJ}} + P^{\text{S}} + P^{\text{L}}, \quad (3.76)$$

en que $P^{\text{ig}} = \rho k_B T_t$ es la presión ideal que comprende al movimiento traslacional de las moléculas con T_t la temperatura traslacional del sistema. La presión debida al término Lennard-Jones se estima como,

$$P^{\text{LJ}} = \frac{1}{3V} \left\langle \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{\alpha}^{n_i} \sum_{j \neq i}^N \sum_{\beta}^{n_j} \mathbf{F}_{i\alpha j\beta} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (3.77)$$

en que \mathbf{r}_{ij} es el vector entre los centros de masa de las moléculas i y j . Para los modelos rígidos de agua el único sitio que contribuye a este virial es el oxígeno dado que el potencial LJ recae sólo en este sitio. En el caso del potencial Coulombico, la presión debida a la suma en el espacio real es,

$$P^{\text{S}} = \frac{1}{3V} \left\langle \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{i\alpha} \sum_{j \neq i}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} q_{j\beta} \sum_{\mathbf{n}} \left[\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}|) + \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} |\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}| \exp(-\kappa^2 |\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}|^2) \right] \frac{\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{i\alpha j\beta \mathbf{n}}|^3} \right\rangle, \quad (3.78)$$

y la presión debido a la suma en el espacio recíproco es,

$$P^{\text{L}} = \frac{1}{3V} \left\langle \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left(1 - \frac{|\mathbf{k}|^2}{2\kappa^2} \right) \frac{\exp[-|\mathbf{k}|^2/(4\kappa^2)]}{|\mathbf{k}|^2} \right. \\ \left. \times \sum_{\alpha=1}^{n_i} q_{i\alpha} \text{Re} \left[\exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{i\alpha}) \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{n_j} q_{j\beta} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j\beta}) \right] - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{n_i} \mathbf{r}_{i\alpha} \cdot \mathbf{F}_{i\alpha}^{\text{L}} \right\rangle, \quad (3.79)$$

La implementación de la suma de Ewald mejora la conservación de la energía total utilizando un radio de corte menor. En la Fig. 3.5 se muestra el efecto de la suma de Ewald para un radio de corte bajo para el cual el truncamiento directo muestra la variación significativa de la

energía total. Utilizando sumas de Ewald la conservación de la energía total es mejor e incluso comparable con una simulación de radio de corte mayor (Fig. 3.4).

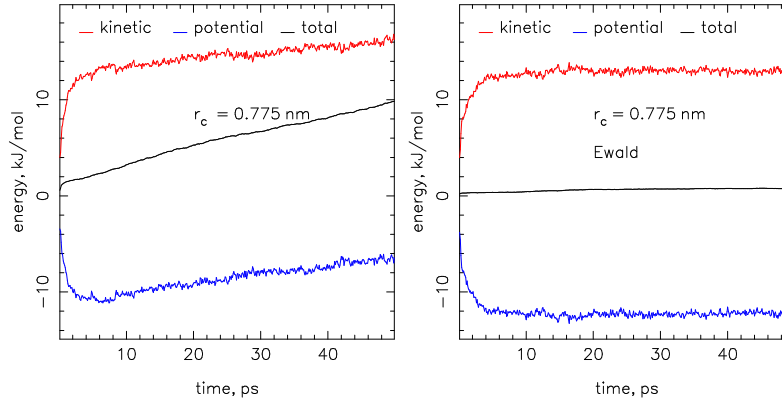


Figura 3.5: Energía para simulaciones *NVT* de 512 moléculas de agua a 4000 mol/m^3 . Efecto de la suma de Ewald en la conservación de la energía.

El parámetro κ y el número de vectores usados en la suma recíproca se pueden determinar analizando una configuración espacial del sistema. Como se ilustra en la Fig 3.6 (Izquierda), al graficar la energía potencial total versus κ para un número máximo de vectores \mathbf{k} se identifican rangos en que el potencial no presenta variación. En la figura, el rango constante se alcanza al utilizar al menos 728 vectores (4 réplicas periódicas en cada dirección). Hay que notar que la suma recíproca es esférica, por lo que el número real de vectores utilizados es menor al máximo indicado. El rango correcto de κ incrementa conforme aumenta el número de vectores. Por ejemplo, con 4912 vectores (8 réplicas periódicas en cada dirección) se puede seleccionar κ entre 3 a 4.5, en tanto usando 15624 vectores (12 réplicas periódicas en cada dirección) el rango se extiende desde 3 hasta todos los valores elegidos para el análisis. A mayor cantidad de vectores la suma recíproca demanda más tiempo de cálculo. Existe un compromiso entre el rango de κ y el número de vectores a utilizar para cada simulación en específico. En la literatura se recomienda utilizar $\kappa^* = 5/L$ (L es la mínima longitud de la caja de simulación. Para el caso ilustrado κ^* está en el límite del rango. En el rango en que la energía potencial es constante, también lo son la presión del sistema y las fuerzas sobre las partículas de donde se advierte que la elección correcta del parámetro κ es determinante en las simulaciones. La Fig 3.6 (Derecha) muestra la variación del potencial para diferentes densidades del sistema con 4912 vectores en la suma recíproca, comenzando desde $\kappa^* = 5/L$, emulando la situación en que aplicaría un control de presión o una simulación de dos fases. Se observa que el valor $\kappa^* = 5/L$ no es un criterio fiable

en estos casos, pero existe un rango $6 < \kappa L < 6.5$ en que el potencial es constante para todas las densidades mostradas. Este análisis debe efectuarse antes de una simulación con control de presión.

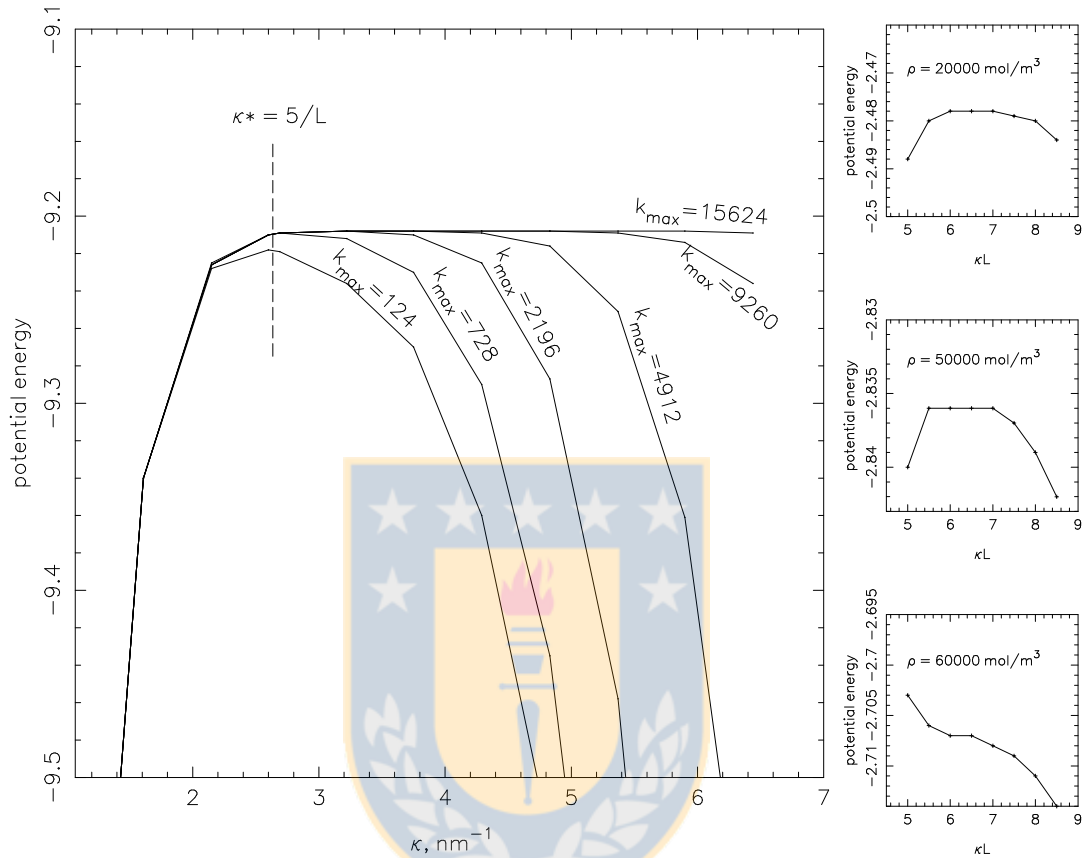


Figura 3.6: Izquierda: Elección del parámetro κ . Sistema de 216 moléculas de agua SPC a 55200 mol/m³. Derecha: Variación del potencial a diferentes densidades para 4912 vectores (8 réplicas periódicas en cada dirección). Energías en kJ·Na

3.3. Termostato y Barostato

La simulación computacional con dinámica molecular reproduce en forma natural el ensamble microcanónico al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema aislado. Como consecuencia, la energía total del sistema es conservada con fluctuación nula. En un escenario real el conjunto de átomos simulados no se encuentra aislado, si no que está rodeado de otros con los que hay interacciones y por lo tanto intercambio energético con la consecuente variación en la energía total del sistema con fluctuación que no es nula [45]. En una simulación este efecto se puede conseguir modificando las ecuaciones de movimiento de Newton para las partículas de tal forma que el intercambio energético mantenga constante la temperatura del sistema, configurando un termostato. En forma análoga, al introducir fluctuaciones isotrópicas en el volumen del sistema se puede mantener la presión constante, configurando un barostato. Para esta investigación se dispone de los métodos de Berendsen y Nosé-Hoover. Expresiones para la presión están dadas en la Sec. 3.2, en tanto la temperatura se calcula como,

$$T = \frac{2\mathcal{K}}{fk_B}, \quad (3.80)$$

en que f son los grados de libertad del sistema.

Berendsen

Este termostato fue presentado por Berendsen en 1984 [46]. El termostato Berendsen (TB) funciona escalando la velocidad de las partículas de acuerdo a la temperatura de referencia de un baño externo T_0 . En cada paso de integración durante la simulación se resuelven las ecuaciones de Newton, se calcula el factor de escalamiento

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad \tau \geq \Delta t, \quad (3.81)$$

y se corrigen las velocidades según

$$\mathbf{v}'_i = \lambda \mathbf{v}_i. \quad (3.82)$$

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

Un esquema similar se aplica para regular la presión [46], en cuyo caso el factor de escalamiento, λ_P , se aplica a las coordenadas de las partículas y aristas de la caja de simulación. El factor de escalamiento se calcula como,

$$\lambda_P = \left(1 + \beta_T \frac{\Delta t}{\tau_P} (P - P_0) \right)^{1/3}, \quad (3.83)$$

en que β_T es la compresibilidad isotérmica del sistema, τ_P la constante de tiempo del barostato y P_0 la presión de referencia. Normalmente el valor de β_T es desconocido y se puede recurrir a un valor experimental. Debido a que este es un valor constante no es necesario que sea exactamente el valor del sistema y cualquier diferencia se puede considerar absorbida por la constante de tiempo. En esta investigación se ha utilizado un valor arbitrario de $5 \cdot 10^{-5}$ 1/bar.

Nosé-Hoover

Las ecuaciones de Nosé-Hoover [48] son:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (3.84)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{d\mathcal{V}(\mathbf{r})}{dr_i} - \zeta \mathbf{p}_i, \quad (3.85)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - f k_B T_0 \right), \quad (3.86)$$

$$\zeta = \dot{s}/s. \quad (3.87)$$

en que s es un grado de libertad, introducido al Hamiltoniano, que representa al termostato. El termostato tiene una masa Q y momento p_s . El factor de fricción $\zeta = p_s/Q$ es la variable que modifica la dinámica de las partículas. Las ecuaciones anteriores conduce a la conservación de

la siguiente cantidad,

$$\mathcal{H}_{Nose-Hoover} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \frac{\zeta^2 Q}{2} + f\zeta k_B T_0. \quad (3.88)$$

La dinámica de s , que queda determinada por el valor de Q , presenta dos límites de oscilación con periodos bien definidos,

$$\tau_1 = 2\pi \left(\frac{Q}{2fk_B T_0} \right)^{1/2}, \quad (3.89)$$

$$\tau_2 = \tau_1 \left(\frac{2C_V}{fk_B} \right)^{1/2}, \quad (3.90)$$

τ_1 y τ_2 son, respectivamente, los periodos de oscilación de s para Q pequeño y Q grande. Ya que $\zeta = \dot{s}/s = d \ln s / dt$, estos periodos de oscilación son también válidos para el coeficiente de fricción ζ . Nos referimos a $\tau = \tau_1$ como el parámetro del termostato en lugar de Q , en cuyo caso la ecuación análoga a Ec. 3.86 en términos de τ es,

$$\dot{\zeta} = \frac{2\pi^2}{\tau^2} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right). \quad (3.91)$$

Un barostato anisotrópico que combina el método de Nosé-Hoover con el barostato de Andersen [45], consta de las siguientes ecuaciones de movimiento [49],

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \eta \mathbf{r}_i, \quad (3.92)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{d\mathcal{V}(\mathbf{r})}{dr_i} - \zeta \mathbf{p}_i - (1 + d/f)\eta \mathbf{p}_i, \quad (3.93)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \eta W - (f + 1)k_B T \right), \quad (3.94)$$

$$\dot{\eta} = \frac{1}{W} \left(\frac{d}{f} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + dV(P - P_0) \right) - \zeta \eta, \quad (3.95)$$

$$\dot{V} = dV\eta, \quad (3.96)$$

en que W es la masa del barostato y η es la variable que modifica las coordenadas y el volumen

del sistema. Se observa que siendo $\eta = 0$ se recupera el método de Nosé-Hoover. Estas ecuaciones de movimiento generan trayectorias en el colectivo isotérmico-isobárico y conservan la cantidad,

$$\mathcal{H}_{Nose-Hoover} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \frac{\zeta^2 Q}{2} + \frac{\eta^2 W}{2} + (f+1)\zeta k_B T + P_0 V. \quad (3.97)$$

Las constantes de tiempo para la dinámica de ζ y η se definen arbitrariamente en esta investigación mediante las expresiones:

$$\tau_\zeta = 2\pi \left(\frac{Q}{2fk_B T_{eq}} \right)^{1/2}, \quad (3.98)$$

$$\tau_\eta = 2\pi \left(\frac{W}{2fk_B T_{eq}} \right)^{1/2}, \quad (3.99)$$

3.4. Creación de configuraciones de hielo

Los hielos que se proponen estudiar, Ih, III, V y VI tienen estructura protón-desordenada, las que deben cumplir las reglas de Bernal-Fowler. Según a Baranyai *et al.* [8] las moléculas de la fase sólida del modelo de agua son incapaces de rearrreglarse en el contexto de simulación molecular. Esto se debe a que el mecanismo de rearrreglo de protones en hielo involucra defectos orientacionales e iónicos. Estos defectos son citados por Rick [37] como,

- **Defectos D y L de Bjerrum:** Dos hidrógenos coexisten a lo largo de un puente hidrógeno (D). Ausencia de hidrógenos en un puente hidrógeno (L).
- **Defectos iónicos:** La aparición de H_3O^+ o OH^- en lugar de agua.

En hielo puro estos defectos están presentes en concentraciones extremadamente bajas: una en $5 \cdot 10^6$ moléculas para el defecto de Bjerrum y 10^5 veces menos en el caso del defecto iónico [37]. Lo anterior indica que observar estos efectos en simulación molecular es poco probable, aún contando con un modelo que permitiera estos defectos. Además de las reglas de hielo, Hayward y Reimers [54] sugieren que una configuración inicial de hielo debiera presentar momento dipolar neto (multipolar en general) igual a cero, de manera que las interacciones de largo rango sean minimizadas. Todo lo anterior sería irrelevante en la configuración inicial de agua si se pudiera utilizar una base de datos experimental para la estructura de hielo, sin embargo, las restricciones

propias del modelo de interacción que se usará para la simulación deben ser consideradas; la familia de potenciales TIP4P tiene un ángulo H-O-H que no es el ángulo tetrahédrico observado en las estructuras de hielo.

3.4.1. Posiciones de los oxígenos

En primer lugar se establecieron las posiciones de hielo Ih con sus protones ordenados. Una forma posible de esta estructura se muestra en la Fig. 3.7. Se comienza estableciendo las posi-

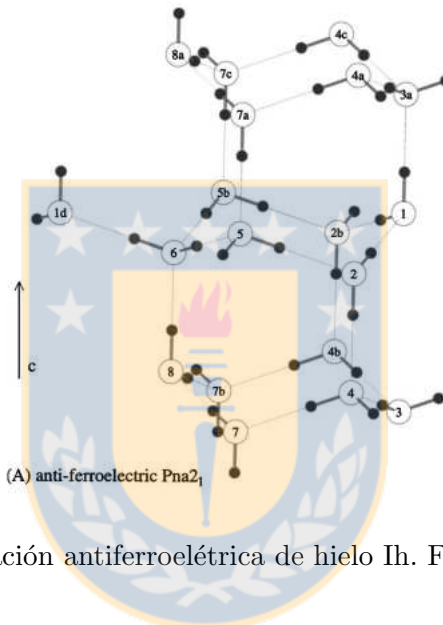


Figura 3.7: Configuración antiferroeléctrica de hielo Ih. Figura extraída de [37].

ciones de los oxígenos en formación de silla. En la Fig. 3.8 se ilustran los diagramas básicos donde se ilustra la geometría utilizada para la celda que cumple con las condiciones de borde periódicas. En ella, se utiliza correspondencia en la numeración de los átomos con la Fig. 3.7 a fin de facilitar la interpretación del método. En el hielo, cuatro moléculas de agua se arreglan tetrahédricamente, ocupando cada átomo de oxígeno uno de los vértices de un tetrahedro en tanto el cuarto ocupa la posición central; la construcción del tetrahedro y su relación con las medidas de la celda se muestran en la Fig.3.9. Considerando que los segmentos b'' dividen el area basal del tetrahedro en 3 partes idénticas y que los segmentos a' dividen el volumen del tetrahedro en 4 partes iguales, se tienen las siguientes dimensiones en base a la arista del tetrahedro a ,

$$a' = \frac{3}{12}\sqrt{6}a, \tag{3.100}$$

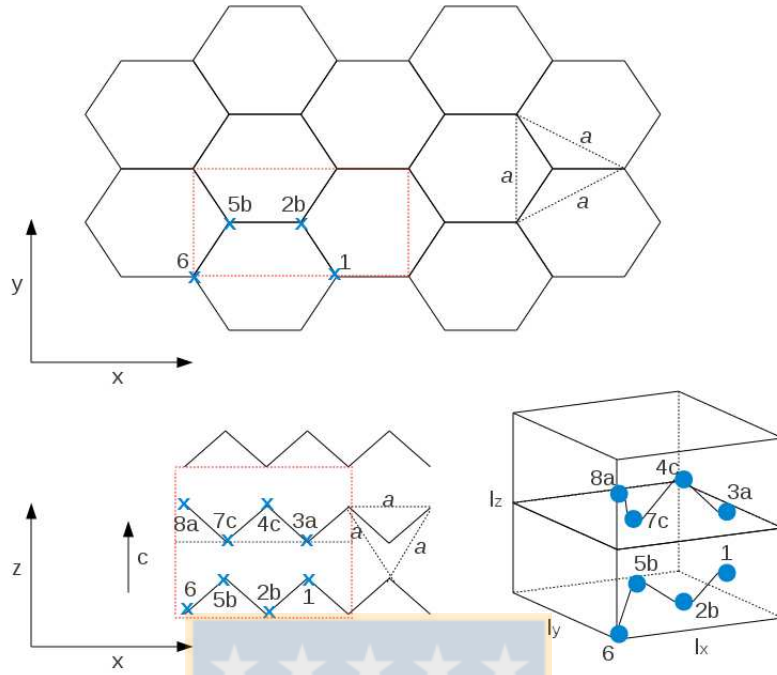


Figura 3.8: Celda base para crear las configuraciones. Puntos azules representan átomos de oxígeno.

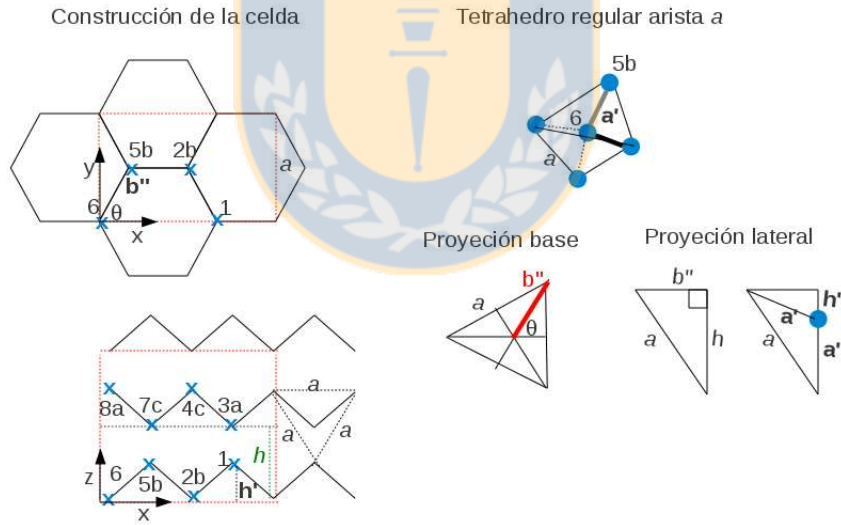


Figura 3.9: Construcción de la celda en base a las dimensiones del tetrahedro. Puntos azules representan átomos de oxígeno.

$$b'' = \frac{2}{6}\sqrt{3}a, \tag{3.101}$$

$$h = \frac{1}{3}\sqrt{6}a, \tag{3.102}$$

$$h' = \frac{1}{12}\sqrt{6}a. \tag{3.103}$$

El ángulo θ es de $\pi/3$ radianes. Luego, las dimensiones de la celda y su volumen son:

$$l_x = 2b''[\cos(\theta) + 1], \quad (3.104)$$

$$l_y = 2b'' \text{sen}(\theta), \quad (3.105)$$

$$l_z = 2h, \quad (3.106)$$

$$Vol = \frac{32}{36}a^3\sqrt{6}[\cos(\theta) - 1] \text{sen} \theta. \quad (3.107)$$

Las posiciones de los átomos respecto al sistema coordinado de la celda base son:

$$6 : (0, 0, 0), \quad (3.108)$$

$$5b : (b'' \cos \theta, b'' \text{sen} \theta, h'), \quad (3.109)$$

$$2b : (b''[\cos(\theta) + 1], b'' \text{sen} \theta, 0), \quad (3.110)$$

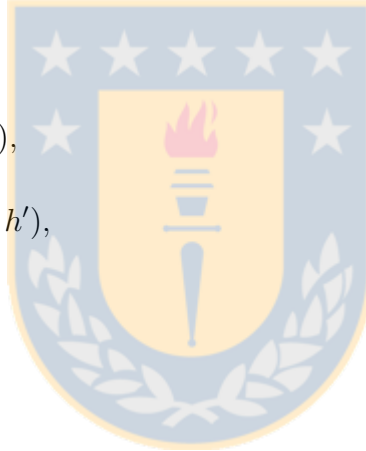
$$1 : (b''[2 \cos(\theta) + 1], 2b'' \text{sen} \theta, h'), \quad (3.111)$$

$$8a : (0, 0, h' + h), \quad (3.112)$$

$$7c : (b'' \cos \theta, b'' \text{sen} \theta, h), \quad (3.113)$$

$$4c : (b''[\cos(\theta) + 1], b'' \text{sen} \theta, h' + h), \quad (3.114)$$

$$3a : (b''[2 \cos(\theta) + 1], 2b'' \text{sen} \theta, h). \quad (3.115)$$



Con lo anterior, dada la densidad del sistema se puede calcular a desde el volumen de la celda. Con a calculado, se conocen los parámetros h , h' y b'' .

3.4.2. Posiciones de los hidrógenos ordenados

Los átomos de hidrógeno se posicionan ordenadamente de acuerdo a la estructura de la Fig. 3.7. Para ello, se posicionan los hidrógenos en el plano xy de acuerdo al ángulo α H-O-H y el enlace d dado por el modelo de agua como se ilustra en la Fig. 3.10. Una vez generadas las posiciones de los hidrógenos, por medio de dos rotaciones de la molécula en el sistema $x'y'$ (cada

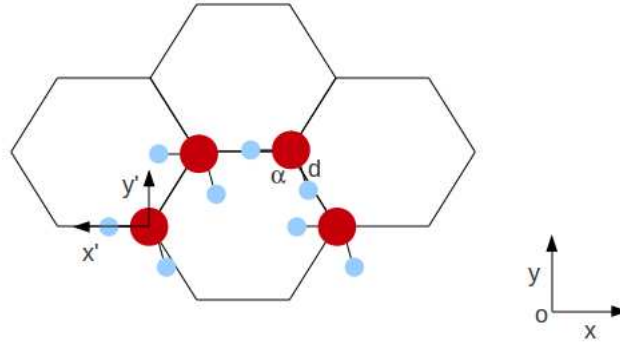


Figura 3.10: Posición de los hidrógenos en el plano xy . Los puntos rojos simbolizan los oxígenos y los azules los hidrógenos.

molécula tiene su sistema $x'y'$) se consigue reproducir la Fig. 3.7. El primer eje de rotación es el eje y' . Los ángulos de rotación β_i se obtienen de la Figs. 3.7 y 3.9. Para las rotaciones de las moléculas de la primera y segunda capa se tienen los ángulos mostrados en la Tabla 3.1. El segundo eje de rotación es el vector unitario (u, v, w) que va desde el oxígeno al hidrógeno que queda sobre un puente de hidrógeno en la rotación anterior, como se ilustra en la Fig. 3.11. Los ángulos de rotación para este caso están dados en la Tabla 3.2. Las rotaciones se realizan mediante una matrix de rotación \mathbf{R} . Los elementos de esta matrix, que permite la rotación sobre un eje de rotación (u, v, w) unitario y en un ángulo β están dados por,

$$R_{xx} = \cos \beta + u^2(1 - \cos \beta), \quad (3.116)$$

$$R_{xy} = uv(1 - \cos \beta) - w \operatorname{sen} \beta, \quad (3.117)$$

$$R_{xz} = uw(1 - \cos \beta) + v \operatorname{sen} \beta, \quad (3.118)$$

$$R_{yx} = uv(1 - \cos \beta) + w \operatorname{sen} \beta, \quad (3.119)$$

$$R_{yy} = \cos \beta + v^2(1 - \cos \beta), \quad (3.120)$$

$$R_{yz} = vw(1 - \cos \beta) - u \operatorname{sen} \beta, \quad (3.121)$$

$$R_{zx} = uw(1 - \cos \beta) - v \operatorname{sen} \beta, \quad (3.122)$$

$$R_{zy} = vw(1 - \cos \beta) + u \operatorname{sen} \beta, \quad (3.123)$$

$$R_{zz} = \cos \beta + w^2(1 - \cos \beta). \quad (3.124)$$

El resultado de estas rotaciones se puede ver en la Fig.3.12.

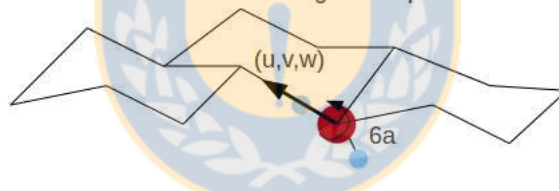
Tabla 3.1: Ángulos de la primera rotación de las moléculas de agua.

i	β_i	i	β_i
6	$\text{sen}^{-1}(h'/a')$	8a	$\pi/2$
5b	$\pi + \text{sen}^{-1}(h'/a')$	7c	$3\pi/2$
2b	$3\pi/2$	4c	$-\text{sen}^{-1}(h'/a')$
1	$\pi/2$	3a	$-\pi - \text{sen}^{-1}(h'/a')$

Tabla 3.2: Ángulos de la segunda rotación de las moléculas de agua.

i	β_i	i	β_i
6	$\pi/6$	8a	$-7\pi/6$
5b	$\pi/6$	7c	$-7\pi/6$
2b	$7\pi/6$	4c	$-\pi/6$
1	$7\pi/6$	3a	$-\pi/6$

Situación de la molécula luego de la primera rotación



Situación de la molécula luego de la segunda rotación

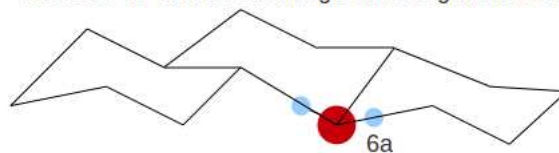


Figura 3.11: Disposición de una molécula de agua luego de la primera rotación, nuevo eje de rotación (u, v, w) y efecto de la segunda rotación.



Figura 3.12: Ocho primeras moléculas de agua rotadas de acuerdo a la Tabla 3.1.

3.4.3. Posiciones de los hidrógenos desordenados

Para integrar desorden a los hidrógenos de tal forma que las reglas de hielo sean respetadas no se puede utilizar dinámica molecular ya que, tal como fue discutido antes, el mecanismo de arreglo de protones en el agua ocurre con baja probabilidad para ser observado mediante simulación. Por otra parte, el modelo rígido TIP4P y similares no permiten simular estos efectos. Es así que para integrar desorden a los hidrógenos se recurre a un método estocástico propuesto por Rick [37] (2005), que consta de las siguientes etapas:

1. Calcular la energía del sistema inicialmente ordenado.
2. Identificar aleatoriamente un lazo cerrado de puentes de hidrógeno en el sistema considerando las condiciones de borde periódicas. El lazo no puede cortarse a si mismo en ningún punto.
3. Identificar los hidrógenos que no pertenecen al lazo antes identificado.
4. Rotar cada molécula de agua del lazo. El eje de rotación queda definido, en cada molécula de agua, por el vector que resulta entre el oxígeno y el hidrógeno que no pertenece al lazo. La rotación tiene lugar hasta que el hidrógeno que si pertenecía al lazo de puentes de hidrógeno quede en dirección inversa, esto es, apuntando hacia la otra molécula vecina en el lazo.
5. Calcular para la nueva configuración obtenida la energía del sistema.
6. Aceptar la configuración de acuerdo al método de Metrópolis.
7. Continuar del paso 2.

Para introducir vibraciones al sistema se pueden generar desplazamientos de dinámica molecular cada cierto número de ciclos del procedimiento anterior. A seguir se describen los métodos para desordenar los hidrógenos.

Identificación aleatoria de lazos de puentes de hidrógeno

Determinar un lazo aleatorio de puentes de hidrógeno es básicamente un problema de Random Walk [55]. Se describe a seguir:

- Una molécula N_1 es elegida aleatoriamente del total de moléculas N presentes en el sistema. Esta molécula se sitúa en el centro de un tetrahedro y por tanto se dispone de cuatro direcciones posibles para continuar el paso: una dirección para cada molécula situada en las aristas del tetrahedro. Dos de esas direcciones dispone un hidrógeno hacia la molécula N_1 y las otras dos direcciones dispone un hidrógeno desde la molécula. Esta diferencia es sustantiva, puesto que define los siguientes pasos para continuar el lazo. Estas se han designado como tipo₁ y tipo₂ y se ilustran en la Fig. 3.13.
- Un vecino de la molécula N_1 es seleccionado aleatoriamente utilizando un número aleatorio $0 \leq U < 1$. El vecino N_2 seleccionado es entonces $(\text{int})4 * U$ (se está utilizando sintaxis de lenguaje C) y se determina el tipo de lazo analizando los ángulos α_1 y α_2 que forman los hidrógenos con el vector dirección entre N_1 y N_2 . El vector es ilustrado en la Fig. 3.13. Para la geometría tetrahédrica hay dos ángulos posibles: $109,47^\circ$ y 0° . Como el modelo de agua TIP4P y similares presentan ángulos H_2O diferentes del tetrahédrico se debe establecer un criterio para determinar el tipo de lazo. Se establece un ángulo de referencia $\theta_c = 10^\circ$ de tal forma que si $\alpha_1 < \theta_c$ o $\alpha_2 < \theta_c$ entonces el lazo es tipo₁. En caso contrario el lazo es tipo₂.
- La siguiente elección de la molécula N_3 , que viene de analizar los vecinos de N_2 , debe incluir tanto el criterio del tipo de lazo como evitar el cruce del Random Walk. La molécula N_3 se determina en forma aleatoria entre los vecinos de N_2 y luego se verifica que N_3 no es N_1 . Luego se verifica el tipo de lazo entre N_2 y N_3 , para lo cual se calculan los ángulos de los hidrógenos de N_2 con el vector dirección entre N_2 y N_3 .
- La siguiente elección de la molécula N_4 , que viene de analizar los vecinos de N_3 es también aleatoria. Esta vez se debe verificar que N_4 no es N_2 , pero si es N_1 debe verificarse la posibilidad de cerrar el lazo. La molécula N_4 se acepta, cierre o no el lazo, si respeta el tipo de lazo. El lazo debe cerrarse en tanto sea posible para evitar que la molécula N_1 quede encerrada siendo imposible cerrar el lazo. Esta indeseada posibilidad se ilustra esquemáticamente en el arreglo cuadrado mostrado en la Fig. 3.14.
- El algoritmo continua con N_5, N_6 , etc. hasta que se consigue cerrar el lazo. Algunos lazos determinados con el algoritmo anterior se ilustran en la Fig. 3.15.

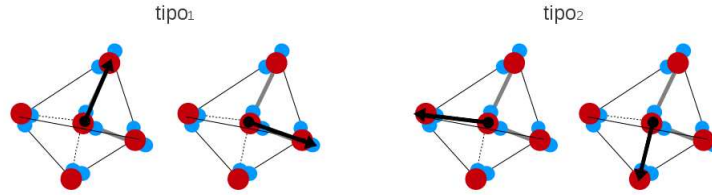


Figura 3.13: Configuraciones tipo_1 y tipo_2 que determinan el Random Walk.

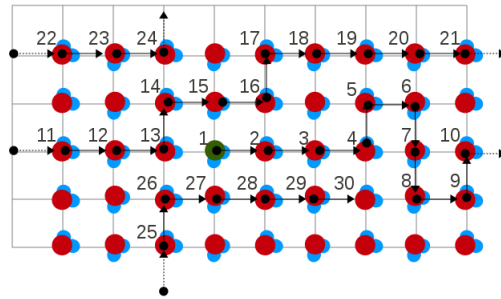


Figura 3.14: Ejemplo de un lazo no convergente. El lazo comienza desde la molécula 1, en verde, y es del tipo_1 . La molécula 1 queda encerrada entre sus vecinos. El lazo pudo cerrarse con la molécula 13. En la molécula 30 el algoritmo ya no puede avanzar.

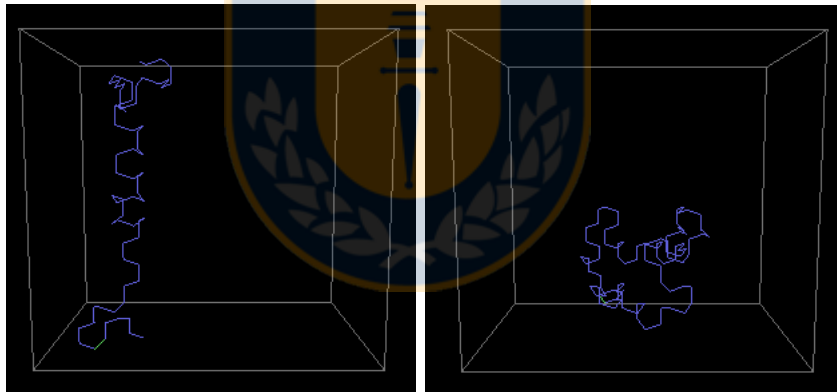


Figura 3.15: Ejemplos de lazos cerrados obtenidos aleatoriamente en la configuración inicial de hielo. Las moléculas de agua se han eliminado de la imagen.

Rotación de los hidrógenos.

La rotación de todas las moléculas de agua en el lazo es fundamental para generar una nueva configuración respetando las reglas de hielo. Véase la Fig. 3.16 para ilustrar el procedimiento. En la figura se muestra un lazo cerrado que se ha destacado con líneas gruesas. Tres moléculas de agua en este lazo se han identificado como N_3 , N_4 y N_5 . Si se centra la atención en la molécula N_4 , el objetivo que se persigue es rotarla de tal forma que el hidrógeno que pertenece al lazo cambie de dirección, pero siga perteneciendo al lazo. Para llevar a cabo esta tarea, el eje de

rotación debe ser el vector dirección entre N_4 y N_2 . La molécula N_2 es aquella con quien N_4 forma el otro puente de hidrógeno, el que no debe ser afectado por la rotación. Si el lazo es tipo₁, el procedimiento es como sigue:

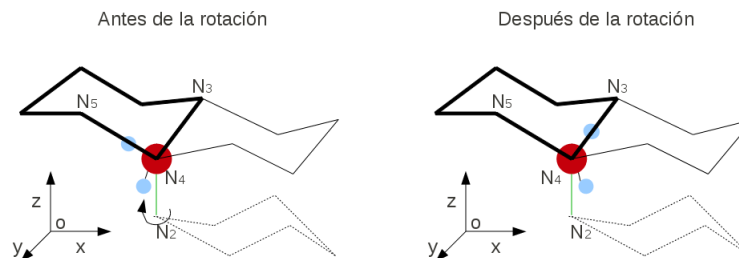


Figura 3.16: Esquema ilustrativo de la rotación de moléculas de agua en un lazo.

1. Se selecciona la molécula N_5 del lazo.
2. Se calcula el vector dirección entre los oxígenos de N_4 y N_5 .
3. Se calculan los ángulos entre cada hidrógeno de N_4 con el vector dirección. Como el lazo es tipo₁ uno de los ángulos es cercano a cero y el otro es cercano al ángulo tetrahédrico, de tal forma que el hidrógeno que posee el mayor ángulo (H_2) está fuera del lazo.
4. N_2 se obtiene como el vecino de N_4 donde el vector dirección (u, v, w) entre ambas moléculas forma un ángulo cercano a cero con el hidrógeno H_2 . Este vector (u, v, w) es el eje de rotación de la molécula N_4 .
5. Se gira la molécula como se explicó en la Sec. 3.4.2

El resultado del giro se ilustra en la Fig. 3.16. Si el lazo fuera tipo tipo₂ entonces se debe examinar la molécula N_3 en lugar de la N_5 y realizar el mismo procedimiento anterior. La Fig. 3.17 ilustra el procedimiento del algoritmo en una simulación real. En la Fig. 3.17-izquierda se ha identificado un lazo cerrado que resultó ser tipo₁. El segmento verde del lazo es entre las dos primeras moléculas del lazo. En la Fig. 3.17-derecha las moléculas del lazo han sido rotadas, sin que ello afecte las reglas de hielo ni nada del sistema ajeno al lazo de trabajo.

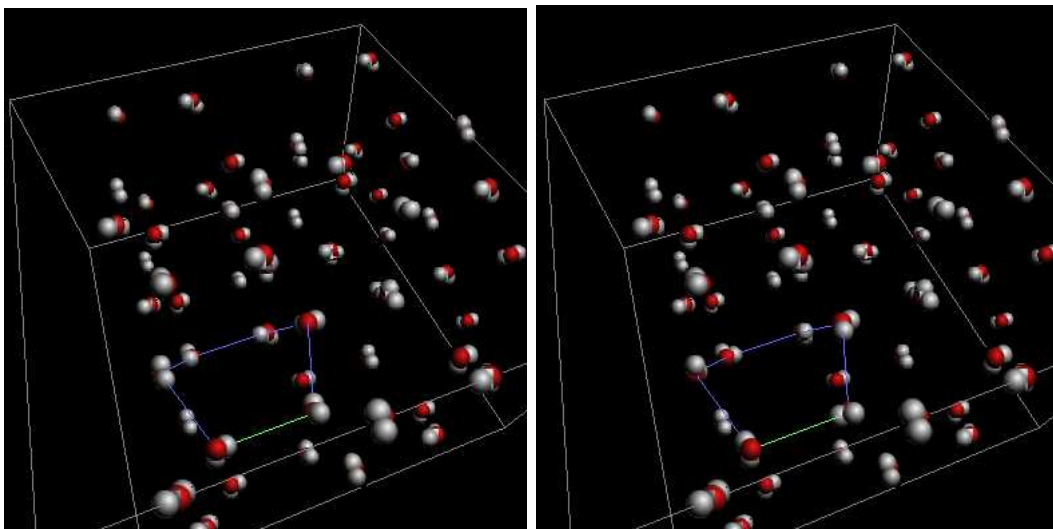


Figura 3.17: Giro de los hidrógenos del lazo. Izquierda: lazo inicial. Derecha: lazo luego del giro. Notar que las rotaciones no afectan a ninguna otra molécula fuera del lazo y no se altera la red de puentes de hidrógeno del sistema, a excepción de lazo cerrado de trabajo.

3.4.4. Método de Monte Carlo.

Como fue descrito en la sección anterior, para establecer una configuración desordenada de hielo que satisfaga las reglas de hielo requiere del uso del método de Monte Carlo. En este método las moléculas del sistema experimentan movimientos aleatorios de diversos tipos, en consistencia con el tipo de molécula. Los movimientos pueden ser traslaciones, rotaciones, torciones, reptaciones, etc. El método de Monte Carlo hace uso (1) de la ecuación de Liouville, la que indica que la función de distribución del espacio de fase de un sistema en el mínimo de energía es constante en el tiempo, $d\rho/dt = 0$, y (2) de las cadenas de Markov. Se entiende una cadena de Markov como una serie de eventos aleatorios generados de modo tal que la probabilidad de un evento depende solamente del ocurrido inmediatamente antes [56]. En esta serie de eventos existe la probabilidad condicional

$$\rho(X_{t_n} = S_{i_n} | X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}), \quad (3.125)$$

donde S_1, S_2, \dots son los posibles estados de un sistema, en tanto X_t es el estado que adquiere el sistema en el instante t . Un sistema en equilibrio se mueve entre distintos estados, puntos del espacio de fase, cuya función de distribución es constante en el tiempo de modo que cualquier transición entre un estado i a uno j ocurre con probabilidad $W_{ij} = \rho(X_{t_n} = S_{i_n} | X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}})$.

A modo de clarificar el concepto, W_{ij} es la probabilidad condicional de que en el instante t_2 el sistema se encuentre en el estado $X_{t_2} = S_j$ si en el instante anterior, t_1 , el sistema se encontraba en el estado $X_{t_1} = S_i$. De esta forma, por la definición de probabilidad condicional, la probabilidad de que el sistema esté en el estado S_j es

$$\rho(X_{t_n} = S_j) = W_{ij}\rho(X_{t_{n-1}} = S_i). \quad (3.126)$$

Se conoce como “método de Metrópolis” al uso de las cadenas de Markov para generar un estado a partir del precedente, lo que es dado por la ecuación anterior. El método de metrópolis toma como base que el espacio de fase de un sistema en el mínimo de energía se distribuye con densidad de probabilidad

$$\rho_i = \frac{\exp(-\mathcal{H}_i/k_B T)}{Q}, \quad (3.127)$$

donde \mathcal{H}_i es el valor del Hamiltoniano del estado i . Si se imagina que se dispone del sistema en un instante 1 con sus partículas en determinadas posiciones y velocidades ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_1$), y luego se produce aleatoriamente un nuevo estado en el instante 2 (donde $\mathcal{H} = \mathcal{H}_2$) entonces se define la probabilidad de transición entre el estado 1 al 2 como,

$$W_{12} = \begin{cases} \exp(-\Delta\mathcal{H}/k_B T) & \text{si } \Delta\mathcal{H} > 0, \\ 1 & \text{si } \Delta\mathcal{H} < 0. \end{cases} \quad (3.128)$$

El nuevo estado es aceptado si un número uniformemente distribuido entre 0 y 1 es menor a W_{12} , lo que significa que siempre se acepta un estado cuya energía sea menor a la del estado anterior y en caso contrario de acepta o rechaza aleatoriamente (como un lanzamiento de moneda) con una probabilidad de transición que es proporcional a la distribución de probabilidad del espacio de fase. La simulación de Monte Carlo muestrea directamente el colectivo NVT . Dado que la energía cinética se cancela entre los estados 1 y 2 ya que la temperatura es constante, $\Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{V}$. Mayor información sobre el método de Monte Carlo se encuentra en referencias [4, 5].

3.5. Modelos de crecimiento de cristales

Los modelos de crecimiento intentan determinar la velocidad estacionaria v_c con que la cara de un cristal se desplaza en la dirección normal al plano de la cara. El crecimiento de la cara de un cristal depende del mecanismo de transferencia de masa y calor en la interfase cristal/ambiente, y de la estructura nanoscópica o molecular de la interfase [2]. En las caras de un cristal se pueden distinguir tres tipos básicos de estructuras, cada una relacionada a un modo de crecimiento distinto. Estos son ilustrados en la Fig. 3.18. La teoría general para la

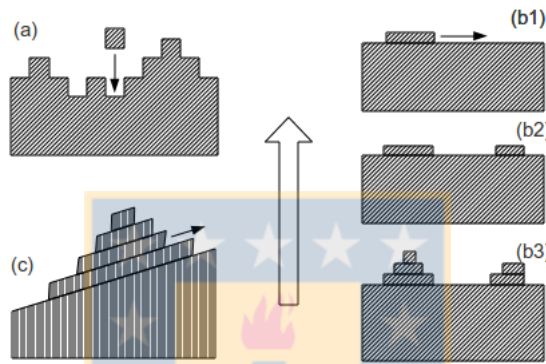


Figura 3.18: Esquemas en que ocurre el crecimiento del cristal. En todos los casos la flecha blanca indica la dirección del crecimiento y la flecha negra la dirección en que se agregan moléculas a la superficie. (a) Crecimiento continuo. (b) Crecimiento mediado por nucleación: (b1) mononucleo-monocapa, (b2) polinucleo-monocapa, (b3) polinucleo-policapa. (c) Crecimiento espiral. Esquemas reproducidos de Kashchiev [2]

velocidad de crecimiento de cristal desde el fundido, controlada por la estructura de la superficie, fue desarrollada por Volmer y Marder en 1931 y luego por Turnbull y Cohen en 1960 [2, 3]. El enfoque teórico considera que si una molécula se mueve desde el fundido a la superficie del cristal debe dejar su estado de energía en el fundido, pasar a través de un estado activado y luego decaer a la fase cristalina. De acuerdo a Kirkpatrick [3] la ecuación general para la velocidad de crecimiento es

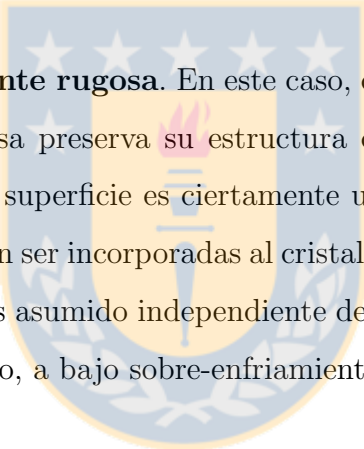
$$v_n = f a_0 \nu \exp(-\Delta G' / RT) [1 - \exp(-\Delta G_c / RT)], \quad (3.129)$$

en que $\Delta G'$ es la diferencia de energía entre el fundido y el estado activado, ΔG_c es la diferencia de energía entre el fundido y el cristal (energía de cristalización), a_0 es el espesor de una capa molecular en el cristal, f la fracción de sitios disponibles y ν una frecuencia. Mediante la intro-

ducción de un coeficiente de difusión $D' = a_0^2 \nu \exp(-\Delta G'/RT)$ la velocidad de crecimiento se simplifica a $v_n = (fD'/a_0)[1 - \exp(-\Delta G_c/RT)]$ donde generalmente se asume que el coeficiente de difusión sigue la relación de Stokes-Einstein, constituyendo una suerte de Ansat. La diferencia de energía entre el fundido y el cristal se aproxima a $\Delta G_c = \Delta H_c \Delta T / T_l$. Con lo anterior, a bajo sobre-enfriamiento, la velocidad de crecimiento es

$$v_n = (fD'/a_0)\Delta H_c \Delta T / T_l$$

En la ecuación anterior, ΔH_c es el calor de cristalización, ΔT es el sobre-enfriamiento y T_l es la temperatura del fundido. Esta ecuación, si bien tiene varias aproximaciones, es útil para identificar el modelo de crecimiento pues se simplifica en cada caso a expresiones distintas. Estas se describen a continuación [3]:

- 
Superficie molecularmente rugosa. En este caso, denominado como teoría de Wilson-Frenkel, la superficie rugosa preserva su estructura durante el crecimiento y por tanto cada sitio disponible en la superficie es ciertamente un sitio de crecimiento en el que las moléculas que llegan pueden ser incorporadas al cristal. El tipo de crecimiento se denomina *crecimiento continuo* y f es asumido independiente de la temperatura e igual a la unidad. La velocidad de crecimiento, a bajo sobre-enfriamiento, se puede escribir como,

$$v_n = K \Delta T$$

donde K es un *factor cinético* constante [2, 3]. Un gráfico de v_n versus ΔT debe ser lineal si el crecimiento se acerca a la descripción de este modelo.

- Superficie molecularmente lisa** (Hillig-Calvert-Uhlmann). En este caso el crecimiento puede proceder sólo después que la superficie se vuelva rugosa mediante la nucleación de clusters 2D que se desarrollan a lo largo de la superficie del cristal, generando monocapas. Se distinguen tres casos: *crecimiento de monocapa mononuclear*, *crecimiento de monocapa polinuclear*, *crecimiento de policapa polinuclear*. La energía de cristalización ΔG_c ahora debe incluir la energía asociada a los bordes de los núcleos 2D. La velocidad de crecimiento

se expresa como,

$$v_n = K \exp(-B/T\Delta T)$$

en que B incluye la entalpía de cristalización y la energía asociada al crecimiento de los núcleos. Un gráfico $\ln(v_n)$ versus $1/T\Delta T$ debe ser lineal si el crecimiento se acerca a la descripción de este modelo.

- **Superficie con diferentes niveles** (Hillig y Turnbull). En este caso la superficie del cristal no es completamente rugosa ni completamente lisa. La concentración de sitios de crecimiento es intermedio entre los casos anteriores y, como resultado, el cristal crece desde una dislocación (irregularidad en la superficie) en forma de espiral. La fracción de sitios es aproximadamente $f = \Delta T/2\pi T_l$ y la velocidad de crecimiento es

$$v_n = K\Delta T^2$$

Un gráfico v_n versus ΔT^2 debe ser lineal si el crecimiento se acerca a la descripción de este modelo.



Capítulo 4

Herramientas de análisis

4.1. Fluctuaciones

En cada colectivo hay propiedades termodinámicas cuyas fluctuaciones se relacionan directamente con propiedades medibles experimentalmente. Por ejemplo, en el colectivo NVT la fluctuación de energía total se relaciona con la capacidad calorífica a volumen constante C_V . Por otra parte, en el colectivo NPT , la fluctuación de entalpía H se relaciona con la capacidad calorífica a presión constante C_P . Otras propiedades relacionadas con las fluctuaciones son el coeficiente de compresibilidad isotérmica β_T y la expansión volumétrica α_P . Las relaciones entre fluctuaciones y las propiedades mencionadas son

$$\langle \delta \mathcal{V}^2 \rangle_{NVE} = \langle \delta \mathcal{K}^2 \rangle_{NVE} = \frac{f}{2} k_B^2 T^2 \left(1 - \frac{f k_B}{2C_V} \right), \quad (4.1)$$

$$\langle \delta E^2 \rangle_{NVT} = k_B T^2 C_V, \quad (4.2)$$

$$\langle \delta \mathcal{K}^2 \rangle_{NVT} = \frac{f}{2} (k_B T)^2, \quad (4.3)$$

$$\langle \delta \mathcal{T}^2 \rangle_{NVT} = \frac{2T^2}{f}, \quad (4.4)$$

$$\langle \delta V^2 \rangle_{NPT} = V k_B T \beta_T, \quad (4.5)$$

$$\langle \delta H^2 \rangle_{NPT} = k_B T^2 C_P, \quad (4.6)$$

$$\langle \delta V \delta H \rangle_{NPT} = V k_B T^2 \alpha_P. \quad (4.7)$$

Por medio de simulación molecular las fluctuaciones son accesibles mediante análisis estadístico sobre los datos de energía, volumen, etc. Las relaciones anteriores permiten calcular propiedades experimentales mediante fluctuaciones y son útiles para determinar rangos válidos para los parámetros de los termostatos y barostatos usados en simulación.

4.2. Función de distribución radial

La función de distribución radial $g(r)$ es la forma más simple de caracterizar la estructura de un fluido mono-atómico. Esta función entrega la probabilidad de encontrar un par de átomos a una distancia r , relativa a la probabilidad esperada para una distribución completamente aleatoria a la misma densidad. Puede ser calculada por la siguiente expresión [4],

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (4.8)$$

en que V es el volumen donde están contenidas las N moléculas. La función $g(r)$ se relaciona con el factor estructura $S(k)$ medible experimentalmente por barrido de rayos x,

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr. \quad (4.9)$$

También permite calcular propiedades termodinámicas como la presión,

$$PV = Nk_B T - \frac{2}{3} \pi N \rho \int_0^\infty r^2 w(r) g(r) dr, \quad (4.10)$$

en que $w(r) = r d\mathcal{V}_2/dr$. En el caso de agua, la función de distribución radial se puede definir para el oxígeno de una molécula y los oxígenos de las moléculas vecinas; para el hidrógeno de una molécula y los oxígenos de las moléculas vecinas; y para el hidrógeno de una molécula y los hidrógenos de las moléculas vecinas. El primer mínimo de la función de distribución radial indica la distancia en que se encuentra la primera capa de vecinos alrededor de una molécula o átomo y es de gran importancia para el análisis de orden local.

4.3. Parámetros de orden local

Los parámetros de orden local fueron introducidos por Steinhardt *et al.* [39]. Se define el factor Q_{lm} como,

$$Q_{lm}(\vec{r}_{ij}) \equiv Y_{lm}(\theta(\vec{r}_{ij}), \varphi(\vec{r}_{ij})), \quad (4.11)$$

donde \vec{r}_{ij} es el vector que separa dos partículas vecinas. El concepto de vecino se refiere a la primera capa de partículas j que rodean a una partícula i ; respecto a la partícula i la partícula j se orienta de acuerdo a los ángulos azimutal θ y polar φ . Finalmente Y_{lm} representa la función armónica de grado l y orden m , la cual es una función de derivadas parciales continuas de primer y segundo orden que satisfacen la ecuación de Laplace. La función armónica de grado l y orden m se puede expresar como

$$Y_{lm}(\theta(\vec{r}_{ij}), \varphi(\vec{r}_{ij})) = N e^{im\varphi} P_{lm}(\cos\theta), \quad (4.12)$$

donde N es una constante de normalización y P_{lm} el polinomio de Legendre. Además $l \geq 0$ y $|m| \leq l$. De acuerdo a la convención de Condon-Shortley

$$N = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}, \quad (4.13)$$

$$P_{lm}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (4.14)$$

$$P_{l(-m)}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_{lm}(x). \quad (4.15)$$

En general una partícula i se encuentra rodeada de varias vecinas j y por tanto el factor q_{lm} para la partícula i resulta del promedio de cada factor Q_{lm} con las partículas j , de modo que si existen n_b vecinas dentro de un radio de corte dado se define

$$q_{lm}(i) = \frac{\sum_j Q_{lm}(\vec{r}_{ij})}{n_b}. \quad (4.16)$$

El valor de q_{lm} puede ser drásticamente perturbado al cambiar la rotación del eje coordenado, por este motivo es importante considerar combinaciones rotacionalmente invariantes

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=+l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (4.17)$$

quedando así definido el factor q_l para la partícula i -ésima. En la Fig. 4.1 se ilustran clusters de algunas estructuras cristalinas y el valor que adquiere el parámetro de orden q_6 .

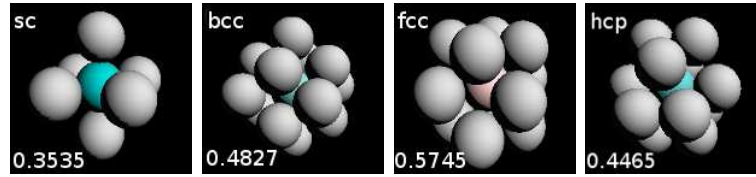


Figura 4.1: Parámetro q_6 para clusters de estructuras cristalinas cúbica y hexagonal compacta.

Algunas definiciones importantes derivadas de los parámetros de orden son las siguientes:

- **Partículas conectadas:** En el contexto de los parámetros de orden local, una partícula i se puede definir conectada a una vecina j si el producto

$$S_{ij} = \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i)q_{6m}(j)^*, \quad (4.18)$$

es mayor a un valor dado, típicamente $S_{ij} > 0.5$, que se puede determinar caracterizando las fases líquidas y sólidas en forma independiente. Si la partícula i tiene mas de 5-8 conexiones se define como sólida; en caso contrario se define como líquida.

- **Parámetro q_6q_6 :** Definido por Wolde *et al.* [57], en referencia [58] se encuentra la siguiente definición

$$q_l q_l(i) = \frac{1}{n_b} \sum_{j=1}^{n_b} \mathbf{q}_l(i) \cdot \mathbf{q}_l(j), \quad (4.19)$$

$$\mathbf{q}_l(i) \cdot \mathbf{q}_l(j) = \sum_{m=-l}^l \tilde{q}_{lm}(i)\tilde{q}_{lm}(j)^*, \quad (4.20)$$

$$\tilde{q}_{lm}(i) = \frac{q_{lm}(i)}{\left(\sum_{m=-l}^{m=+l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}}, \quad (4.21)$$

con $l = 6$ se obtiene el parámetro q_6q_6 que presenta buenas características para distinguir partículas sólidas de partículas líquidas.

- **Plano q_4^0 - q_6^0 :** Los parámetros de orden local promedios, definidos en [59], se determinan por medio de las siguientes ecuaciones:

$$q_{lm}^0(i) = \frac{\sum_{k=0}^{n_b} q_{lm}(k)}{n_b + 1}, \quad (4.22)$$

$$q_l^0(i) = \left(\frac{4\pi}{2l + 1} \sum_{m=-l}^{m=+l} |q_{lm}^0(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (4.23)$$

en donde el promedio q_{lm}^0 incluye a la partícula i junto con sus vecinos. Los parámetros q_4^0 y q_6^0 presentan buenas características para identificar diferentes tipos de estructuras cristalinas y diferenciar partículas cristalinas de las líquidas respectivamente. Al combinar las características de ambos parámetros, el plano q_4^0 - q_6^0 permite identificar la presencia de partículas bcc, fcc, hcp y líquidas.

- **Distribuciones de los factores de orden:** Debido a que las partículas vibran por efecto de fluctuaciones térmicas, el parámetro de orden local de una partícula no posee un valor único sino que presenta dispersión en torno a un valor medio. Esto sucede tanto con q_6 como con q_6q_6 , q_4^0 y q_6^0 . Para un líquido monoatómico con potencial Lennard-Jones, la distribución resultante de los parámetros de orden se ilustran en la Fig. 4.2-superior. Por otra parte, las distribuciones para una configuración de sólido (no fcc puro) luego de finalizada una simulación de nucleación homogénea se ilustran en la Fig. 4.2-inferior. En estos casos, para el cálculo de los parámetros de orden de la Fig. 4.2 se utiliza el primer mínimo de $g(r)$ como distancia de análisis en donde los esféricos armónicos son calculados.

4.4. Distribución de puentes de hidrógeno

La distribución del número de puentes de hidrógeno (HB) por molécula se ha usado para distinguir entre agua líquida y sólida. Los puentes de hidrógeno son definidos por dos condiciones: la distancia oxígeno-oxígeno entre dos moléculas es menor a r_{HB} ; el ángulo formado por el hidrógeno, el oxígeno donante y el oxígeno receptor es menor a un ángulo de corte θ_{HB} . Al

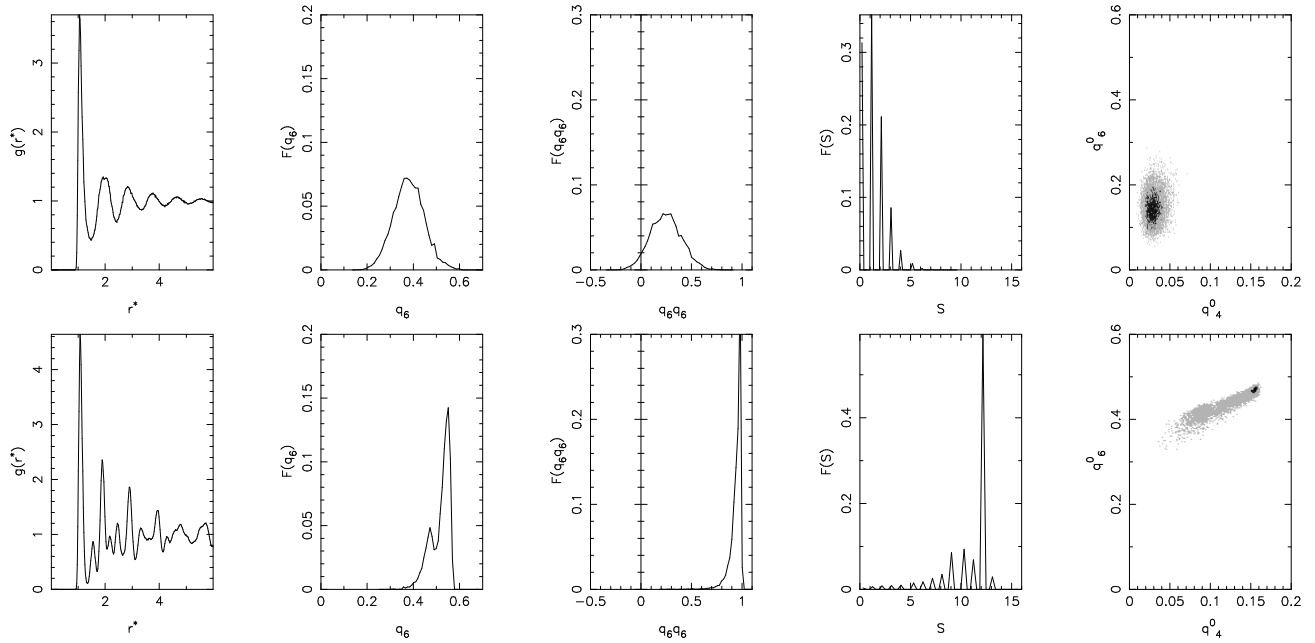


Figura 4.2: Función de distribución radial y parámetros de orden. Sistema líquido arriba; sistema sólido abajo. El sistema sólido contiene partículas fcc y hcp.

construir las distribuciones del promedio temporal del número de puentes de hidrógeno por molécula, las distribuciones en las fases líquido bulto y sólido bulto se muestran separadas para un conjunto adecuado de parámetros en el análisis. Por ejemplo Carignano et al. [34] identifican las fases usando $r_{\text{HB}} = 0.35$ nm, $\theta_{\text{HB}} = 15^\circ$ y 20 ps de tiempo de muestreo analizando configuraciones moleculares espaciadas cada 0.02 ps utilizando el potencial NE6 a 271 K. Las distribuciones para sólido y para líquido se separan en 3.3 puentes de hidrógeno por molécula, conforme lo cual una molécula que presenta más de 3.3 puentes de hidrógeno por molécula durante 20 ps es sólida; en caso contrario, es líquida. Ya que el promedio temporal en el número de puentes de hidrógeno depende de la difusión de las moléculas de agua, los parámetros de análisis usados por Carignano et al. [34] son específicos para sus simulaciones. Parámetros similares son utilizados por Kim y Yethiraj [60] usando el potencial TIP5P. En este caso, Kim y Yethiraj muestran que la separación de las distribuciones depende de la temperatura. La distribución de puentes de hidrógeno es función de un conjunto de parámetros que deben ser analizados en cada caso. Los potenciales TIP5P y NE6 presentan tiempo de vida de puente de hidrógeno y coeficiente de autodifusión similar entre ellos, diferenciándose en general con los potenciales TIP4P-Ew y SPC/E [61]. Esto sugiere que diferentes potenciales pueden estar asociados a un conjunto diferente de parámetros para el análisis de los puentes de hidrógeno; el

conjunto de parámetros debe ser determinado para cada estudio en particular. Como ejemplo, en la Fig. 4.3 se muestra la distribución de puentes de hidrógeno para sólido y líquido bulto usando el potencial TIP4P/ice (punto de fusión 272.2 K [18]) a 270 K y 1 bar con $r_{\text{HB}} = 0.35$ nm y $\theta_{\text{HB}} = 15^\circ$, utilizando tiempo de muestreo similar al indicado por Carignano et al. [34]; las distribuciones se muestran separadas en 3.35 HB aproximadamente.

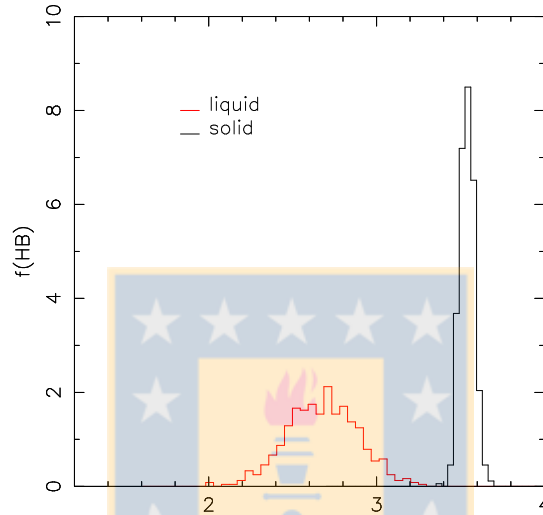


Figura 4.3: Distribución de puentes de hidrógeno (HB) para simulaciones con el potencial TIP4P/ice utilizando termostato y barostato Berendsen a 270 K y 1 bar con $\Delta t = 0.005$ fs.

4.5. Parámetro de orden de puentes de hidrógeno para hielo Ih

Los parámetros de orden introducidos por Rick [62, 37] se basan en que los puentes de hidrógeno pueden adoptar solo cuatro formas. Estas se ilustran en la Fig. 4.4 y se denominan inverse mirror (im), oblique mirror (om), oblique center (oc) e inverse center (ic).

Considérese el plano contituido por HOH_p en la molécula N_1 , donde H_p se refiere al hidrógeno que pertenece al puente hidrógeno; y el plano contituido por H_pOH_b en la molécula N_2 , donde H_b se refiere a un punto del vector bisectriz que forman los hidrógenos de N_2 . Se puede caracterizar el tipo de puente por el ángulo diédrico entre los planos comentados. Los

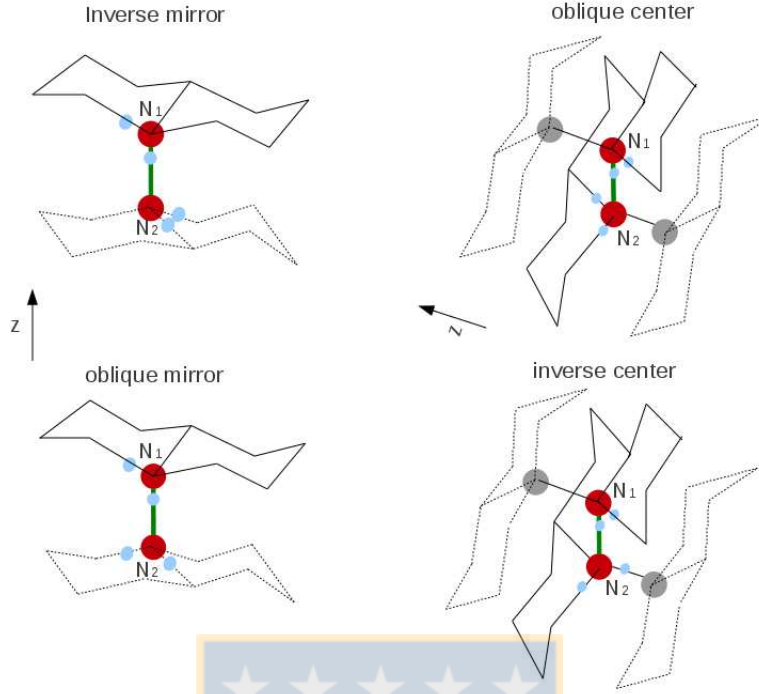


Figura 4.4: Tipos de configuración que puede adoptar el puente de hidrógeno. El eje z corresponde al eje c de la estructura cristalina de hielo Ih.

ángulos que deben formar estos planos son 180° y 60° , 0° y 120° para im, om, ic y oc respectivamente. Debido a que el ángulo HOH en el potencial TIP4P no es idéntico al ángulo tetrahédrico, los ángulos reales que forman los planos varían ligeramente respecto a sus valores ideales y se considera, en este trabajo, un margen de 10° . Para un sistema completo, se puede determinar para cada puente de hidrógeno el tipo de puente que es, y luego calcular la fracción de puentes de hidrógeno X_{im} , X_{om} , X_{ic} y X_{oc} . Además se puede considerar como parámetro de orden la fracción de puentes de hidrógeno de mayor energía, definido como $(X_{om} + X_{ic})/4$. Los valores de estos parámetros para los láctices completamente desordenado, ferroeléctrico y antiferroeléctrico se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1: Valor referencia de los parámetros de orden para láctices especiales [62].

	X_{im}	X_{om}	X_{ic}	X_{oc}	$(X_{om} + X_{ic})/4$
Látice desordenado	0.333	0.667	1.0	2.0	0.417
Ferroeléctrico	1.0	0	3.0	0	0.75
Antiferroeléctrico	1.0	0	0	3.0	0

4.6. Propiedades de transporte

El coeficiente de autodifusión está normalmente disponible en literatura para simulación computacional y sirve como un indicador sobre la correcta programación de un programa de simulación. Puede ser calculado de dos formas en el colectivo microcanónico, por medio de la función de autocorrelación de velocidades de acuerdo a la fórmula de Green Kubo, y por el desplazamiento cuadrático medio por la fórmula de Einstein. En el primer caso el coeficiente de difusión se obtiene de la integración de la función de autocorrelación de velocidad (FAV) no normalizada

$$\mathcal{D} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t') \rangle dt'.$$

En el segundo caso el coeficiente de difusión se puede obtener gráficamente de la curva de desplazamiento cuadrático medio como la pendiente asintótica conforme aumenta el tiempo

$$2\mathcal{D}t' = \frac{1}{3} \lim \langle |\mathbf{r}_i(t') - \mathbf{r}_i(t'_0)|^2 \rangle$$

en que $\langle |\mathbf{r}_i(t') - \mathbf{r}_i(t'_0)|^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio (DCM).

La viscosidad es una propiedad importante en aplicaciones que involucran agua como medio de transporte y es determinante en los costos de energía asociados al transporte. La viscosidad se puede obtener mediante dinámica molecular analizando la autocorrelación de los elementos no diagonales del tensor de presión,

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{ij}(t) P_{ij}(0) \rangle dt'.$$

Alternativamente, la viscosidad se puede obtener de,

$$2t\eta = \frac{V}{k_B T} \lim \langle (L_{ij}(t) - L_{ij}(0))^2 \rangle$$

donde $L_{ij} = \sum_s m_s r_{si} v_{sj}$ es una cantidad fácil de evaluar y de bajo costo computacional respecto a los elementos del tensor de presión. Debido a que P_{ij} y L_{ij} son propiedades del sistema completo, la estadística disponible para calcular η es mucho menor que para \mathcal{D} .

Capítulo 5

Recursos computacionales

Existen paquetes de software disponibles para simulación computacional, tanto gratuitos como de pago. Algunos de estos programas son Gromacs, LAMMPS y DL.Poly. En este trabajo se ha optado por desarrollar un programa de simulación para agua bajo la premisa de que el ejercicio de programar las ecuaciones de movimiento, algoritmos de restricciones, interacciones coulómbicas, etc. conduce a una mayor comprensión sobre la ciencia básica necesaria para realizar las simulaciones y sobre los detalles de los algoritmos, facilitando la interpretación de resultados posteriores; el programa de simulación se convierte en un elemento de aprendizaje. En esta sección se presentan algunas características del programa de simulación.

5.1. Programa principal de simulación y complementario

El programa de simulación se ha escrito en lenguaje C y utilizando el modelo de programación CUDA que aprovecha la GPU de las tarjetas de video NVIDIA para realizar cálculos en paralelo. Este programa tiene las siguientes características:

- Funciona sobre sistemas operativos Linux y OSX.
- Permite simular átomos, moléculas diatómicas y triatómicas rígidas.
- Paralelización sobre una lista de vecinos.
- Paralelización sobre el cálculo de fuerza de pares, energía potencial y virial.
- Paralelización sobre las sumas de Ewald.

- Paralelización sobre el algoritmo RATTLE.
- Paralelización sobre el algoritmo de la velocidad de Verlet y Nosé-Hoover.
- Completo control sobre cada detalle del programa, variables y parámetros.
- Programa fácilmente modificable.
- Requiere una tarjeta de video NVIDIA compatible.

Al programa anterior se acopló un entorno gráfico mediante librerías GTK2.0, visualización mediante OpenGL y capacidad de generar gráficos 2D mediante rutinas de pgplot, Fig. 5.1. Este programa interactivo es capaz de:



Figura 5.1: Programa de simulación con entorno gráfico desarrollado para el estudio.

- Cargar una molécula desde una base de datos.
- Establecer una configuración de posiciones en latices FCC, BCC, SC, HCP, hielo Ih, aleatorio.
- Alternativamente puede cargar hasta tres configuraciones predefinidas y combinarlas.
- Generar los archivos necesarios para correr el programa principal de simulación.

- Correr en si mismo la simulación, con visualización de la dinámica en tiempo real y gráficos de propiedades termodinámicas.
- Visualización de posiciones generadas por el programa principal de simulación: creación de videos, identificación visual de planos en caso de estructuras sólidas, etc.

La utilidad de este programa radica en la gestación de configuraciones iniciales y en la comprobación visual de algoritmos. Es un programa orientado a Desarrollo y visualización. Por ejemplo, en la Fig. 5.1 se analiza el crecimiento de hielo con la posibilidad de ver al mismo tiempo la red de puentes de hidrógeno en el líquido, en el sólido y moléculas de agua situadas en la interfase.

5.2. Programas de análisis y hardware disponible

Para el análisis de las simulaciones se ha desarrollado los siguientes programas.

- Programa para obtener la estadística de las simulaciones: propiedades termodinámicas y fluctuaciones.
- Programa de desplazamiento cuadrático medio y función de autocorrelación de velocidades.
- Programa de análisis de configuraciones mediante parámetros de orden y función de distribución radial.
- Computador en Universidad de Concepción, laboratorio ASIF, con tarjeta de video GTX760 con 3GB de memoria.
- Computador en Universidad de Concepción, laboratorio ASIF, con tarjeta de video GTX550Ti con 1GB de memoria.
- Computador personal con tarjeta de video GTX580 con 1.5GB de memoria.
- Computador en Universidad del Bio Bio con tarjeta de video Quadro 4000 con 2 GB de memoria.

Capítulo 6

Resultados

Los resultados se presentan en cuatro secciones: Verificación de códigos, sintonización de parámetros de termostato y barostato, crecimiento de hielo, y análisis solid-like de un capilar de agua.

Parámetros usados en las simulaciones

En las simulaciones de crecimiento de hielo y capilar se utilizó paso de integración $\Delta t = 4$ fs; algunas simulaciones se corroboraron con $\Delta t = 2$ fs sin observar diferencias significativas. El radio de corte para el potencial LJ fue de 0.9 nm, con el potencial ajustado a cero en el radio de corte. La parte real de las sumas de Ewald se truncaron a 0.9 nm y la parte imaginaria de las sumas se desarrolló sobre 4912 replicas del sistema original, truncadas esféricamente alrededor del sistema. La lista de vecinos se utilizó como estrategia de optimización, aunque esta fue actualizada en cada paso de integración. Los bordes de la caja de simulación fueron tratados como bordes periódicos. En el algoritmo RATTLE se utilizó una tolerancia típica de 10^{-15} m para las restricciones de enlace.

6.1. Verificación de códigos

6.1.1. Estructura de la molécula

El algoritmo RATTLE se encarga de mantener las restricciones internas de las moléculas de agua. En la Fig. 6.1 se muestran las distribuciones de enlace y ángulo para un sistema de 216 moléculas de agua SPC a 55200 en ensamble NVE. Las distribuciones son el promedio temporal de 100 configuraciones almacenadas cada 0.5 ps. En estas se puede observar que la estructura del modelo de agua es conservado correctamente en el tiempo, obteniéndose funciones delta de Dirac para r_{12} , r_{32} en sus valores de referencia. α muestra cierta distribución de sus valores, pero en la práctica es también una delta de Dirac en su valor de referencia. Los parámetros geométricos de las moléculas están dados en la Tabla 1.2.

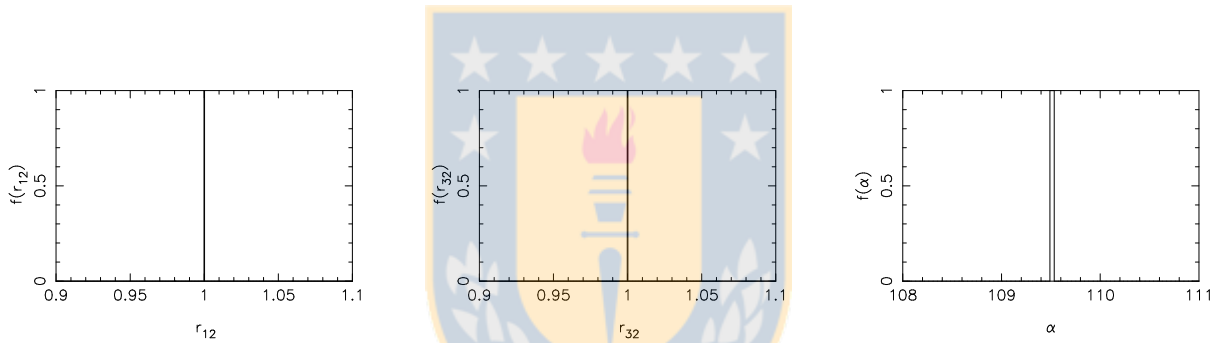


Figura 6.1: Distribución temporal de enlaces y ángulos del sistema. Sistema de 216 moléculas de agua SPC a 55200 mol/m³; $\kappa = 3.4$; $r_c = 0.9$ nm; lista de vecinos actualizada en cada cinco pasos.

6.1.2. Reproducción de curvas de energía

La comparación directa con Gromacs en energía cinética, potencial y presión se muestra en la Fig. 6.2. La simulación es NVE con paso de integración de 0.001 ps, partiendo de las mismas configuraciones de posiciones y velocidades cero, lo último con el fin de obtener una comparación sin efecto de la semilla aleatoria que se utiliza para producir las velocidades. Se ha utilizado $\kappa = 3.47$ usando 2196 vectores para la suma recíproca conforme lo mostrado en Fig 3.6. La tolerancia en RATTLE se ha fijado en $1 \cdot 10^{-15}$ para las restricciones de las moléculas. Los resultados son muy similares durante 1 ps de simulación diferenciándose al continuar la simulación. La diferencia que se manifiesta conforme incrementa el tiempo de simulación es

esperable y se puede atribuir a diversos factores, como el error numérico, diferencias decimales en parámetros, diferencias en el tipo de programación, paralelización de rutinas en CUDA, etc.

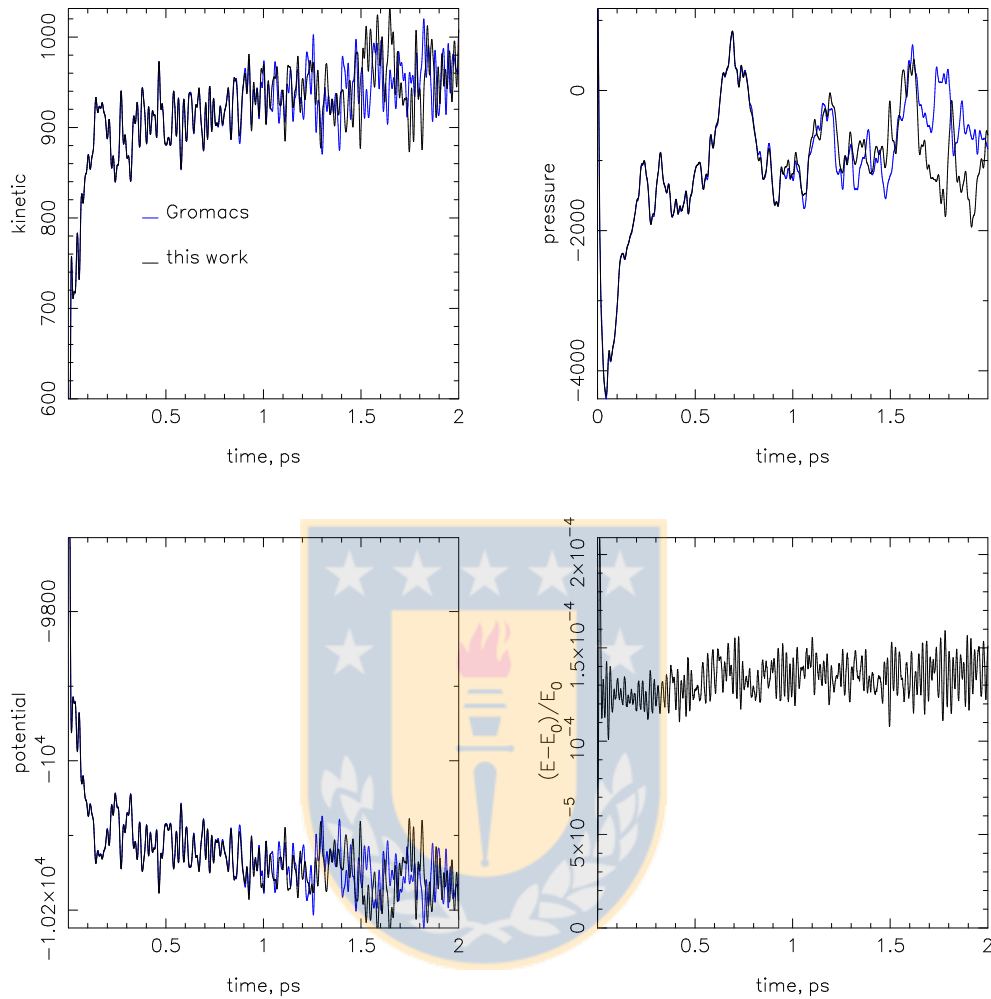


Figura 6.2: Comparación en simulación NVE con Gromacs en las mismas condiciones de simulación. Energías en $\text{kJ}\cdot\text{N}_A$, presión en bar. Sistema de 216 moléculas de agua SPC a $55200 \text{ mol}/\text{m}^3$; $\kappa = 3.4$; $r_c = 0.9 \text{ nm}$; lista de vecinos actualizada cada cinco pasos.

6.1.3. Conservación de la energía total

En simulaciones NVE la energía total debe ser constante. Debido al error numérico en los métodos de integración siempre se observa una desviación de la energía en una escala de tiempo corta y un drift sistemático de la energía en una escala de tiempo mayor; ambos pueden ser aceptables si son bajos [63]. Una forma de cuantificar la desviación de la energía total E es mediante la variable $(E - E_0)/E_0$ siendo E_0 la energía en tiempo cero. La desviación de la energía varía con el paso de integración, lo que se observa en la Fig. 6.3 (Izquierda) para

$\Delta t = 0.001$ a 0.005 ps en que cada serie está en fase respecto a las otras. La amplitud de las series aumenta conforme incrementa el paso de integración ya que el algoritmo de integración posee error de orden Δt^2 . La Fig. 6.3 (Derecha) muestra esta tendencia cuadrática al graficar la desviación estandar de energía para cada serie respecto al paso de integración. Al extender

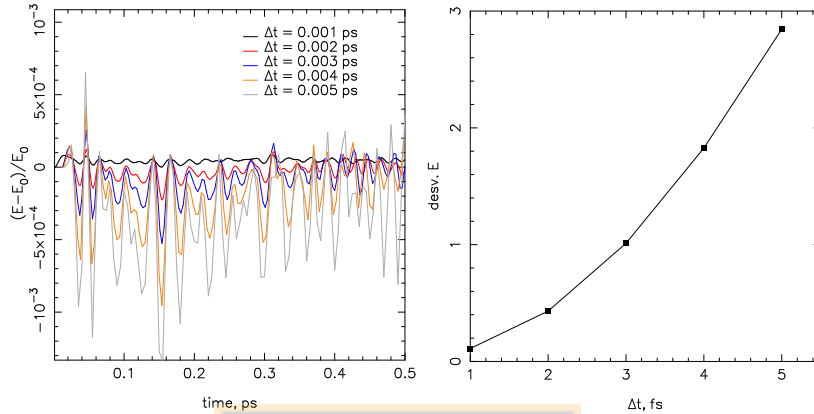


Figura 6.3: Izquierda: Desviación de la energía total con el paso de integración. Derecha: Tendencia cuadrática de la desviación de la energía total respecto al paso de integración, como es esperable en el algoritmo implementado. Sistema de 216 moléculas de agua SPC a 55200 mol/m^3 ; $\kappa = 3.4$; $r_c = 0.9$ nm; lista de vecinos actualizada en cada paso.

las simulaciones por 0.5 ns hay ausencia de drift para todos los pasos de integración mostrados. En la Fig. 6.4(Izquierda) se muestran los casos para $\Delta t = 0.002$ y 0.005 ps. La diferencia en la desviación es evidente, pese a lo cual no se distingue un drift en estos casos. Las propiedades termonámicas medias difieren en 2% para temperatura y energía cinética, 13% para presión, 0.3% para energía potencial y 0.4% en energía total. En todos los casos, los porcentajes de variación son menores que la desviación estandar de la propiedad correspondiente, por lo tanto no son variaciones significativas. En la Fig. 6.4(Derecha) se muestra que para $\Delta t = 0.001$ es posible observar un drift considerable si la frecuencia de actualización de la lista de vecinos es inadecuada. En la figura, cualquier actualización de la lista mayor a 1 produce un drift. Es interesante notar que para $\Delta t = 0.001$ y actualización de la lista cada 5 pasos corresponde a actualizar la lista cada 0.005 ps. Esto es el mismo tiempo de actualización de la lista si se utiliza $\Delta t = 0.005$ y actualización en cada paso, pero en esta configuración no se detecta drift. Esto se puede explicar por la diferencia de escala de tiempo en el movimiento de los sitios H y los sitios O de las moléculas de agua; si la lista no se actualiza en cada paso, los hidrógenos pueden entrar o salir del radio de corte afectando al potencial de interacción. Es importante prestar especial atención a estas características; con un conjunto de parámetros correctos la simulación

con $\Delta t = 0.005$ es posible, lo que representa un ahorro computacional significativo respecto a utilizar $\Delta t = 0.001$ o 0.002 ps.

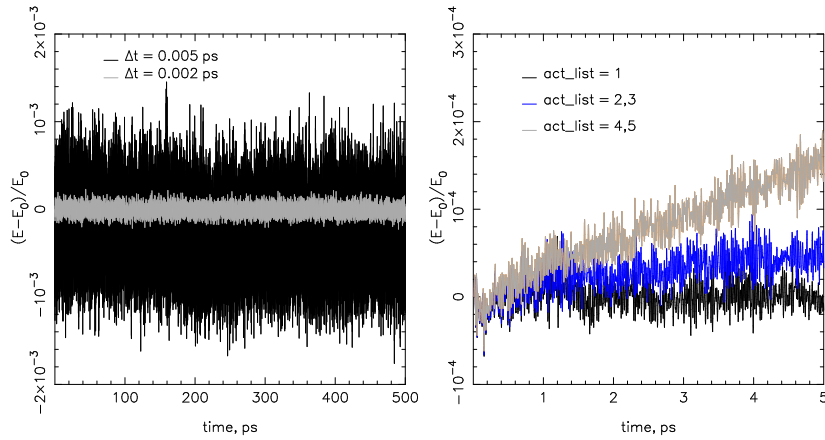


Figura 6.4: Izquierda: Comparación de la desviación de energía total para $\Delta t = 0.002$ y 0.005 ps; parámetros de Fig. 6.3. Derecha: Drift observado para $\Delta t = 0.001$ al variar la actualización de la lista de vecinos.

6.1.4. Difusión

Mediante el desplazamiento cuadrático medio (DCM) de los centros de masa de cada molécula de agua, se determinaron coeficientes de autodifusión para agua a 300 K y 55000 mol/m³, utilizando un paso de integración de 0.002 ps y un termostato Berendsen con constante de tiempo de 0.01 ps. Los potenciales SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP4P/ice y TIP4P/2005 fueron examinados y comparados con datos de literatura.

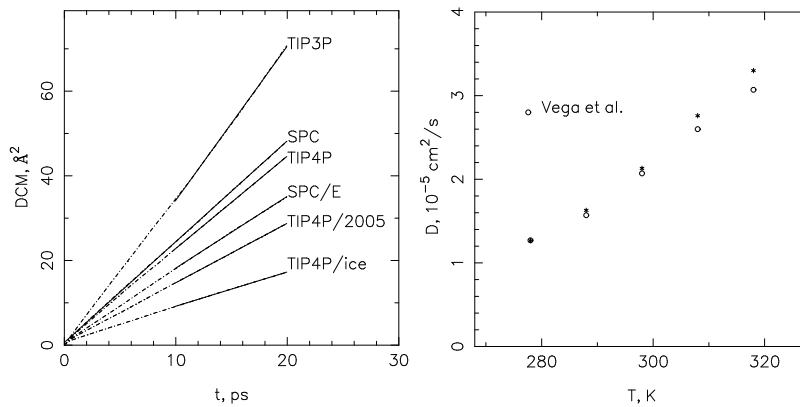


Figura 6.5: izquierda: Desplazamiento cuadrático medio para cada potencial analizado. Derecha: Comparación del coeficiente de difusión versus temperatura con los obtenidos por Vega *et al.* para el potencial TIP4P/2005.

Los DCM son ilustrados en la Fig. 6.5 (izquierda). Cada curva corresponde al DCM promedio de cada molécula del sistema. Para mejorar la estadística disponible, se seleccionaron aleatoriamente 160 tiempos iniciales para construir los DCM. La pendiente de la recta obtenida por ajuste de mínimos cuadrados entre 10 a 20 ps corresponde a $6\mathcal{D}$, valores que se muestran en la Tabla 6.1. Los DCM ilustran de manera significativa las diferencias en difusividad de los distintos potenciales. Simulaciones realizadas con paso de integración de 0.005 ps mostraron incremento del DCM, por lo que este paso resulta muy alto para reproducir la difusividad. Los coeficientes de difusión obtenidos están en el rango de valores reportados en literatura para simulaciones con similares características a las de esta investigación. Es importante tener en consideración que el coeficiente de difusión depende de la sección del DCM donde se genere la regresión lineal. Los trabajos de literatura reportan en la mayoría de los casos solo un valor promedio y se pueden encontrar diferencias mayor al error del coeficiente de difusión entre diferentes trabajos de literatura con el mismo potencial de interacción. En la Fig. 6.5 (derecha) se reprodujo la ten-

Tabla 6.1: Coeficientes de difusión expresados en cm^2/s .

	\mathcal{D}	\mathcal{D} en literatura
SPC	4.0	4.20
SPC/E	2.95	2.88;3.02
TIP3P	5.75	5.67;6.08
TIP4P	3.68	3.9;3.53
TIP4P/2005	2.35	2.08
TIP4P/ice	1.41	sin referencia

dencia del coeficiente de difusión con la temperatura para el potencial TIP4P/2005, con buena concordancia respecto a Vega *et al.*. Todos estos resultados muestran que el código de agua generado reproduce la dinámica de los diferentes potenciales, conserva la energía y presenta valores numéricamente similares a Gromacs.

6.1.5. Función de distribución radial

En la Fig. 6.6 se ilustran las funciones de distribución radial a 298.6 K para agua en fase líquida para los potenciales SPC y TIP4P/ice. Las distribuciones OO y OH para SPC presenta mínimos y máximos que corresponden con datos reportados en Tabla 7 y 8 de Ref. [64] para el mismo potencial. El potencial TIP4P/ice muestra mayor orden local en consistencia con su

cercanía al punto de fusión de 272 K en comparación con el potencial SPC, en que el punto de fusión es aproximadamente 190 K.

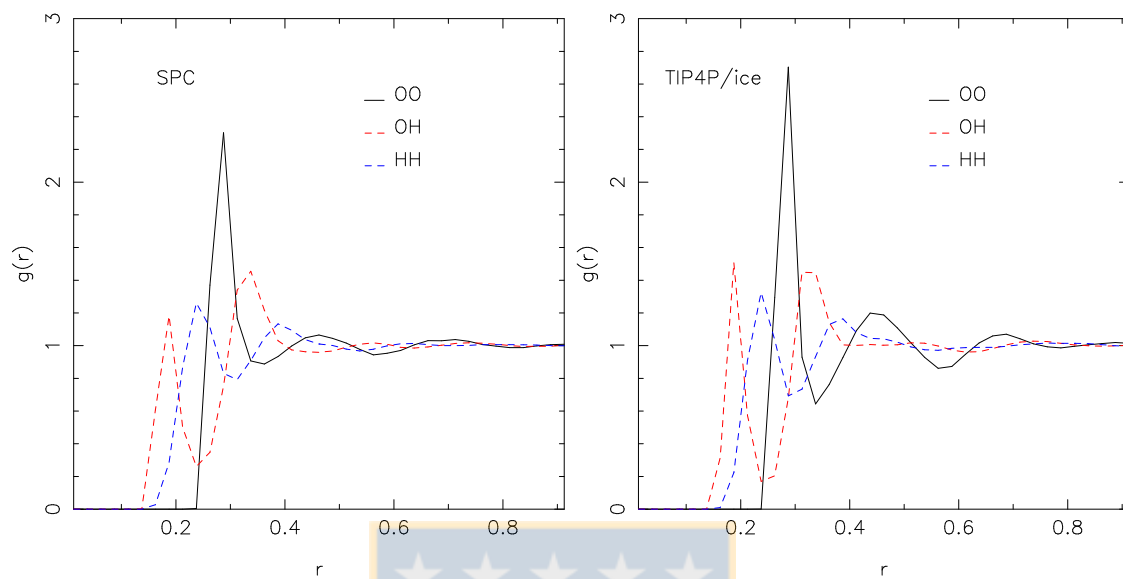


Figura 6.6: Función de distribución radial a 298.6 K con SPC y TIP4P/ice. Distancia medida en nanómetros. En cada caso, se muestra el promedio de mil funciones de distribución.



6.2. Sintonización de parámetros

En esta sección se presenta el análisis de parámetros de termostato y barostato aplicado a agua. Los parámetros de termostatos y barostatos usualmente no son abordados a profundidad existiendo en la literatura valores recomendados para las constantes de tiempo requeridas. En un reciente trabajo [65] hemos determinado con precisión rangos de la constante de tiempo del termostato Nosé-Hoover de buen funcionamiento para un fluido LJ entre 0.1 a 1 en unidades de tiempo reducidas (unidad de tiempo, $\sigma\sqrt{m/\epsilon}$). Estos rangos y otros anómalos que introducen periodicidad, se ilustran en la Fig. 6.7 para energía total (izquierda), energía cinética y potencial (derecha). En esta figura se pueden extraer los resultados para Argon utilizando la unidad de tiempo para Argon de 2.16 ps, con lo que la zona de funcionamiento correcto del termostato se extiende entre 0.216 ps y 2.16 ps, en que las fluctuaciones de energía del sistema son canónicas e independientes de τ ; cualquier otro valor de la constante de tiempo conduce a una termalización del sistema inadecuada. Los resultados de la Fig. 6.7 no son extensibles directamente a sistemas modelados por un potencial diferente al LJ. Por ejemplo, en agua, aparte del potencial Lennard-Jones entre los oxígenos existen interacciones electrostáticas entre los sitios de moléculas vecinas. El potencial de interacción es complejo respecto a Argón y el análisis debe efectuarse en forma independiente. Una vez determinado un valor óptimo del termostato el análisis presentado se puede extender a barostatos, examinando fluctuaciones en el colectivo NPT.

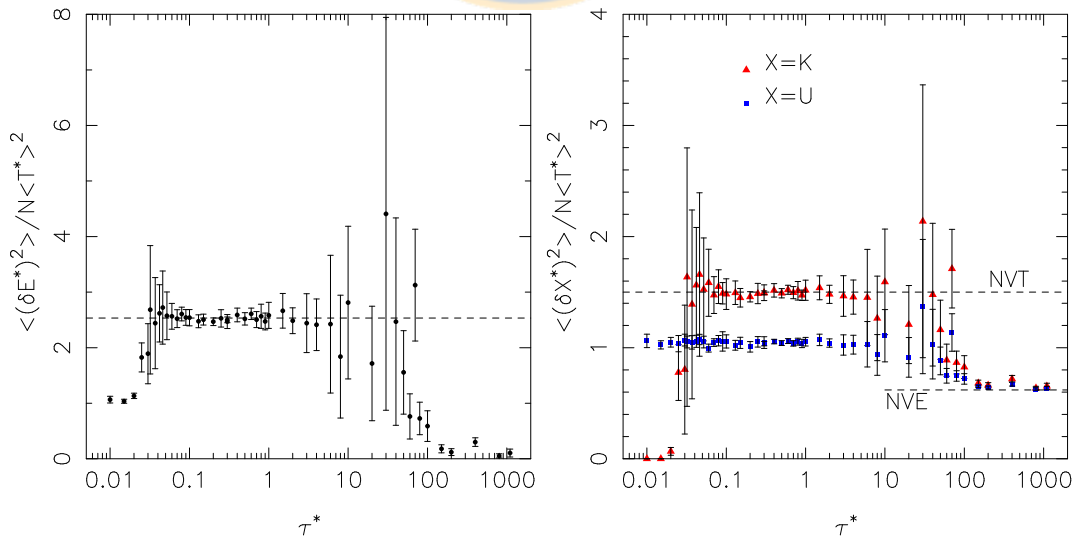


Figura 6.7: Análisis de parámetro de termostato Nosé-Hoover sobre fluctuación de energía total (izquierda), cinética y potencial (derecha) para un sistema de 1372 sitios LJ.

6.2.1. Nosé-Hoover

Un análisis similar al presentado antes con Argón fue aplicado a simulaciones de 500 moléculas de agua TIP4P/2005. El análisis aplica sobre las fluctuaciones de energía cinética variando el parámetro τ del termostato. En la Fig 6.8 se muestran los resultados para dos series de simulaciones (serie 1 en negro, serie dos en rojo) con temperatura de referencia de 298 K en que tan solo varía la configuración inicial de velocidades aplicando un escalamiento. De la figura se observa que la fluctuación de energía cinética alcanza valor canónico (línea punteada) desde $\tau = 0.02$ ps y hasta 0.3 ps. Para τ fuera de este rango, la fluctuación de energía cinética se ve afectada por el termostato. Los rangos inadecuados de τ están relacionados con periodicidad en la variable ζ del termostato lo que conduce a problemas en las simulaciones como mostramos antes [65]. Considerando solamente la interacción LJ del sitio oxígeno en el modelo de agua TIP4P/2005, la unidad de tiempo LJ es 1.44 ps, y conforme al análisis LJ de Fig. 6.7 el rango adecuado de τ estaría entre 0.144 ps y 1.44 ps, casi un orden de magnitud mayor al rango determinado por la Fig. 6.8. La diferencia se puede atribuir a las rotaciones de las moléculas, que a su vez se deben al potencial electrostático en los hidrógenos.

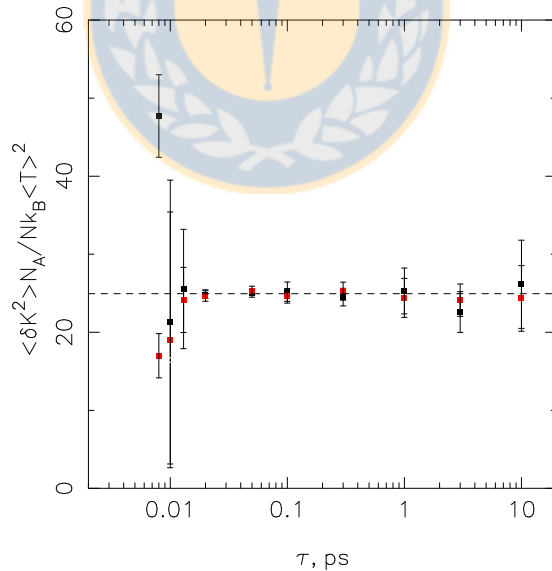


Figura 6.8: Análisis de parámetro de termostato Nosé-Hoover sobre fluctuación de energía cinética para un sistema de 500 moléculas de agua TIP4P/2005.

6.2.2. Berendsen

En la Fig. 6.9-(izquierda) se muestran las fluctuaciones de energía cinética, potencial y total al variar la constante de tiempo del termostato. Las simulaciones se realizaron con 500 moléculas de agua TIP4P/2005, densidad de líquido 55000 mol/m³, 298 K como temperatura de referencia, paso de integración de 0.002 ps, radio de corte de 1.2 nm ($r_c = l_x/2$), sumas de Ewald con $k_{max} = 8$ y $\kappa = 2.8$ 1/nm. La configuración inicial de estas simulaciones es la misma y corresponde a una simulación previamente equilibrada a 298 K durante 250000 pasos de integración. Desde la configuración inicial se dieron 25000 pasos adicionales de ajuste y posteriormente 50000 pasos de integración (100 ps) en que se calculan las fluctuaciones mostradas. En la última etapa se extrajeron datos en cada paso y la data total fue dividida en 10 secciones consecutivas de datos. Las barras verticales junto a cada punto del gráfico representan la desviación de la fluctuaciones en estas 10 secciones respecto a la fluctuación calculada con la data completa.

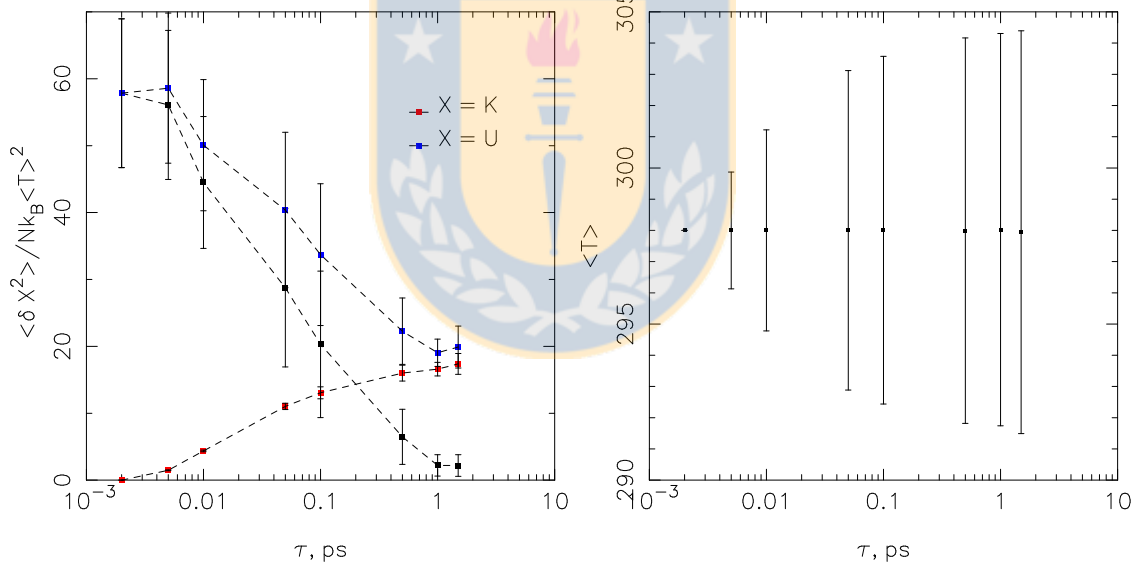


Figura 6.9: Análisis de parámetro de termostato Berendsen sobre fluctuación de energía (izquierda) y temperatura (derecha) para un sistema de 500 moléculas de agua TIP4P/2005.

El resultado obtenido es similar al mostrado por Berendsen [46] para el potencial SPC. Conforme aumenta τ la fluctuaciones de energía cinética y potencial tienden a los valores en colectivo microcanónico. Para $\tau = 1$ ps la fluctuación de energía potencial es 19.9 y la de energía cinética es 17.4; los resultados de fluctuaciones de una simulación NVE arrojan 18.2 y 17.9 para energía potencial y cinética respectivamente. En la Fig. 6.9-(derecha) se muestra la temperatura obtenida, y en este caso las barras verticales representan la desviación estandar de

la temperatura. Para $\tau = 1$ ps la desviación de temperatura es aproximadamente 6 K, menor al esperado en el colectivo canónico (Ec. 4.4) de 7.69 K. La configuración del termostato con $\tau = 1$ ps es óptima para termalizar una interface artificial (i.e. generada al unir una configuración de sólido con una de líquido) evitando la nucleación y crecimiento de las fases.

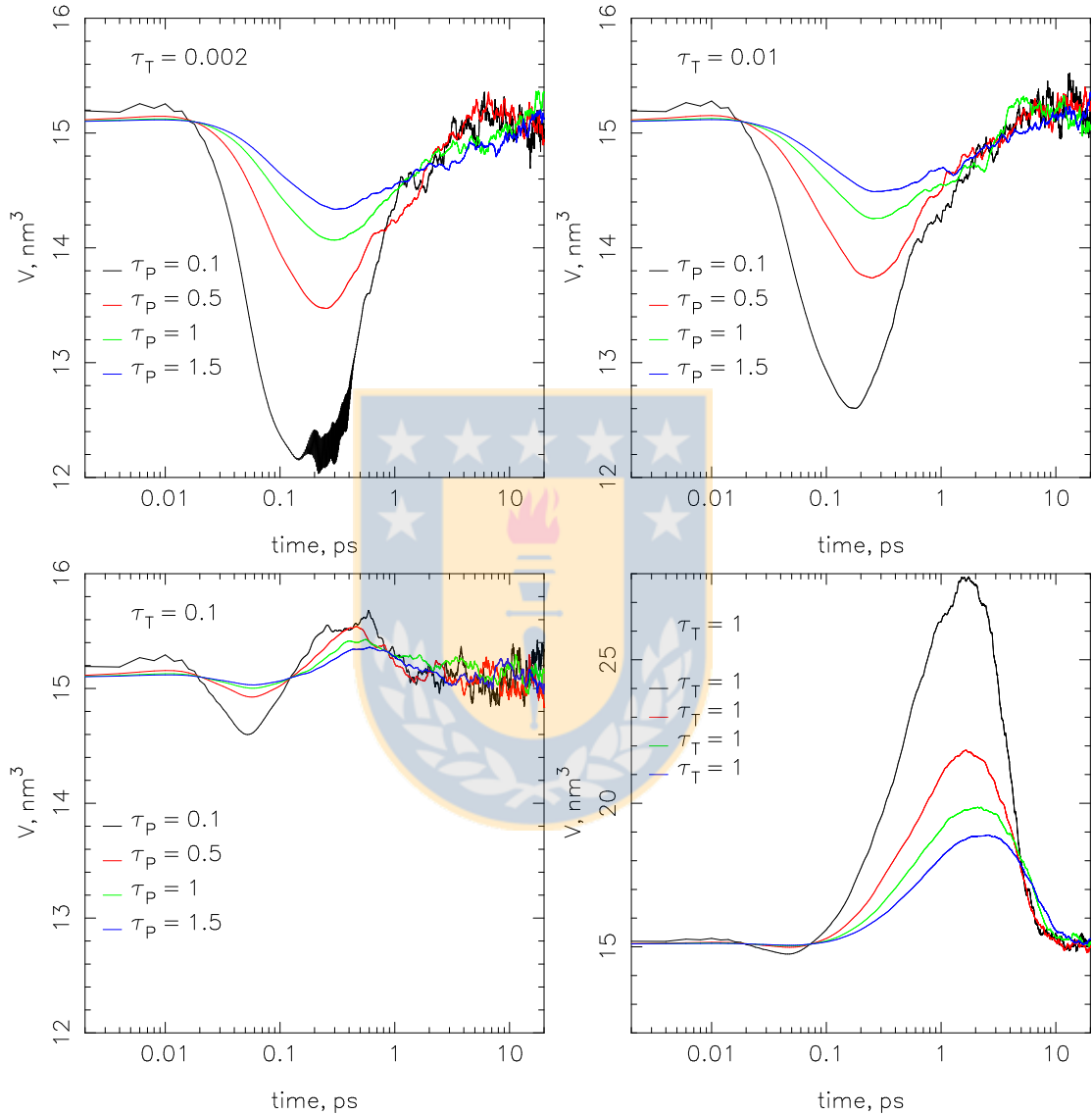
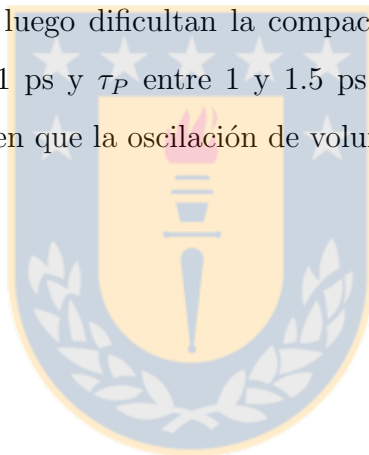


Figura 6.10: Curvas de volumen variando los parámetros del barostato, τ_B , para cuatro valores del parámetro del termostato τ_T .

Simulaciones de equilibrio utilizando el barostato no indican ninguna tendencia a fluctuaciones de colectivo NPT ; las fluctuaciones de volumen resultan entre 2 a 5 veces menores a las esperadas en este colectivo. Por lo anterior, el análisis del barostato se centra en los efectos de ambas constantes de tiempo, τ_T para el termostato y τ_P para el barostato, en la curva de

volumen partiendo de una configuración FCC para agua. Se ajusta la presión de referencia a 1 bar y la temperatura de referencia a 298 K. Los resultados se muestran en la Fig. 6.10. En el caso de $\tau_T = 0.002$ ps, utilizando para el barostato $\tau_P = 0.1$ ps, se observa una zona de inestabilidad en el volumen entre el tiempo 0.1 y 1 ps por lo que este tipo de configuración de constantes de tiempo debe ser evitada. Para todos los τ_P examinados el volumen muestra una disminución considerable entre 0.1 y 1 ps lo que indica una fuerte compactación. Esta situación debe evitarse; si se inicia de una configuración FCC la compactación va a limitar la difusión de las moléculas de agua hasta un nuevo estado de presión y temperatura. Al incrementar τ_T (0.01 y 0.1 ps) se observa la disminución en la primera oscilación del volumen y en $\tau_T = 1$ ps la oscilación se invierte con un aumento importante en volumen entre 0.1 y 10 ps. Este aumento en volumen debe ser evitado; la expansión del sistema permite que las moléculas de agua se agrupen y adopten formas que luego dificultan la compactación del sistema. Conforme a las figuras mostradas, con $\tau_T = 0.1$ ps y τ_P entre 1 y 1.5 ps la oscilación inicial de volumen es cualitativamente del mismo orden que la oscilación de volumen a los 10 ps.



6.3. Cinética de crecimiento de hielo

6.3.1. Creación de estructura Ih

El algoritmo de Rick y Haymet [62] fue programado con algunas modificaciones (para detalles del método vease Sec. 3.4). El algoritmo original aplica rotaciones a las moléculas de agua pertenecientes a un lazo cerrado de puentes de hidrógeno, las rotaciones son aceptadas bajo el criterio de Metrópolis y adicionalmente se introducen vibraciones al sistema por medio de algunos pasos de simulación de dinámica molecular alternados a los ciclos de Monte Carlo. En esta investigación se han omitido los pasos de dinámica molecular y al criterio de Metrópolis se agregó una restricción sobre el momento dipolar total del sistema: un giro es aceptado bajo el criterio de metrópolis y si el momento dipolar total es menor a 1 D (Debye) (como referencia, el momento dipolar de una molécula de agua es aproximadamente de 2.5 D). Con este algoritmo se busca generar una configuración de hielo Ih con momento dipolar cercano a cero; esta configuración de hielo Ih sirve como configuración inicial para las simulaciones de hielo presentadas en esta sección.

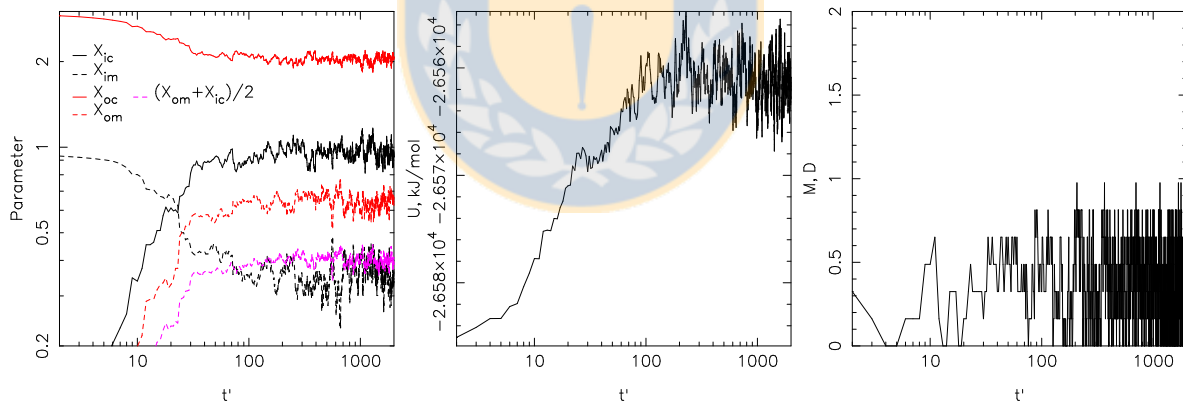


Figura 6.11: Detalle de la configuración final obtenida

En la Fig. 6.11 se muestran los resultados del algoritmo sobre 432 moléculas de agua TIP4P/2005 a 250 K. Conforme se aplica el algoritmo los parámetros de orden X_{ic} , X_{im} , X_{oc} , X_{om} y $(X_{om} + X_{ic})/2$ cambian desde el látice antiferromagnético (ver Fig. 3.7) hasta el látice desordenado (ver Tabla 4.1). La energía potencial muestra un incremento inicial durante los primeros 100 pasos aceptados y luego se mantiene fluctuando. El momento dipolar total del sistema se mantiene bajo 1 D, existiendo configuraciones puntuales con $M = 0$.

6.3.2. Estados metaestables

En esta sección se determina un estado metaestable de hielo que se funde espontáneamente a líquido a presión constante. La metodología es la siguiente:

1. Crear una configuración inicial de hielo Ih a temperatura T_a . Parámetros utilizados son: 2000 ciclos aceptados de Monte Carlo, radio de corte $r_c = 0.9$ nm, parámetro de Ewald $\kappa = 2.8$ 1/nm y $k_{max} = 8$.
2. Partiendo de la configuración anterior, llevar a cabo simulación de dinámica molecular con el método Berendsen (constantes de tiempo $\tau_T = 0.1$ ps y $\tau_B = 1$ ps). Parámetros utilizados son: 100000 pasos de integración, $\Delta t = 0.002$ ps, radio de corte $r_c = 0.9$ nm, parámetro de Ewald $\kappa = 2.8$ 1/nm y $k_{max} = 8$.
3. La última configuración de la simulación anterior es almacenada. Se repite el paso 2 partiendo de esta configuración, cada vez con un incremento en la temperatura (i.e., 20 K).

Con la metodología anterior se aumenta la temperatura progresivamente hasta detectar la fusión del hielo metaestable. El cambio de fase puede ser detectado por inspección visual de las configuraciones, variaciones en la densidad del sistema y/o parámetros de orden. Por medio de inspección directa, se determinó en 340 K la transición espontánea de sólido a líquido. La Fig. 6.12 ilustra tres instantes de la simulación.

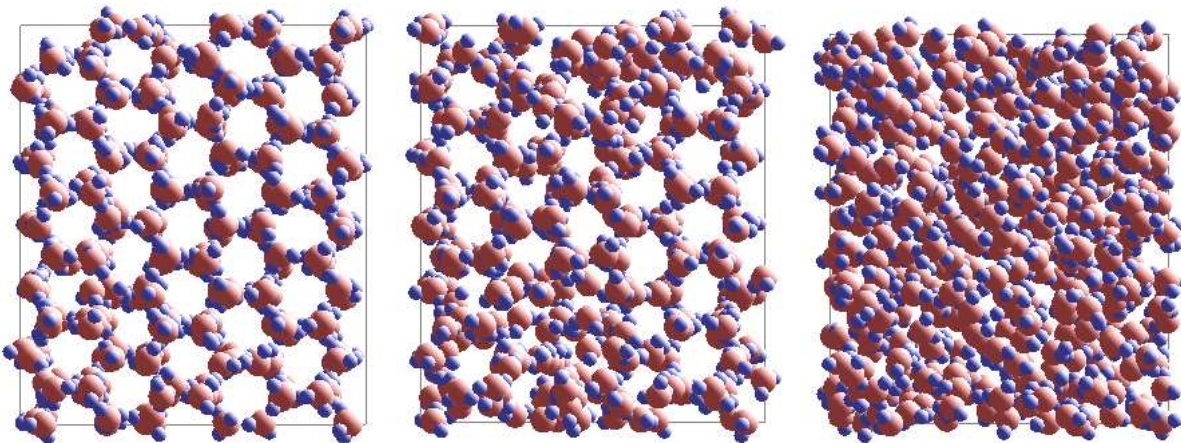


Figura 6.12: Transición por nucleación homogénea a 340 K y 1 bar. Vista ortogonal del plano x-y. Desde izquierda a derecha: hielo Ih (se observa el plano basal), transición, líquido.

Una vez determinada la temperatura en que ocurre la nucleación homogénea sólido-líquido, se lleva a cabo el procedimiento contrario a fin de determinar el otro extremo de metaestabilidad en que ocurre la nucleación líquido-sólido. Debido a los grados de libertad del agua la transición es difícil de observar, sin embargo, la zona de máxima densidad de agua (TMD) puede ser detectada en forma aproximada, lo que da un punto cercano al punto de fusión sólido-líquido. El método es el siguiente:

4. Desde la última configuración del procedimiento anterior, a 350 K, se realizan simulaciones de dinámica molecular disminuyendo la temperatura en intervalos de 20 K.

El resultado es la isóbara mostrada en la Fig. 6.13. El punto A indica el comienzo del método, con una configuración de hielo Ih a baja temperatura, el cual se supone está bajo condiciones de estabilidad. El calentamiento va desde A a C, pasando por el punto B en que ocurre la nucleación indicando que el hielo en B es metaestable. Desde C a D se producen el enfriamiento, pasando por una zona de alta densidad donde se debe encontrar el TMD. En este caso no se observa un cambio de densidad tal como en B, sino que la densidad disminuye suavemente de tal forma que no se puede saber a priori si el punto D corresponde a agua subenfriada o formación de hielo (i.e., la densidad en D es comparable a la densidad en C).

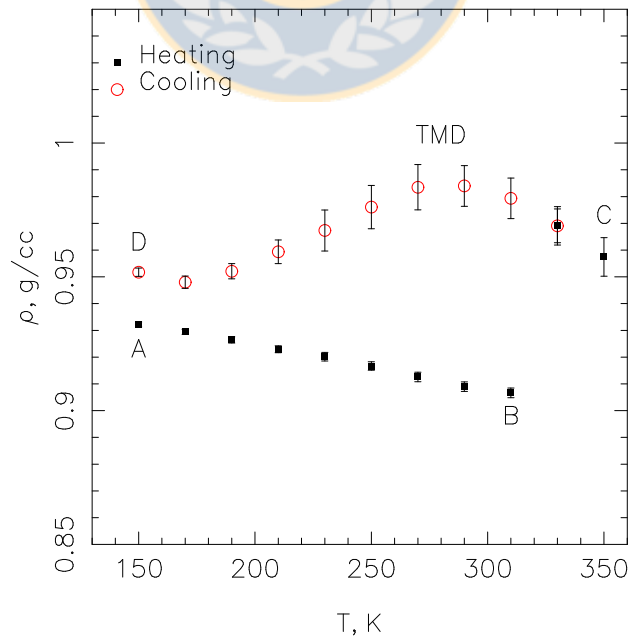


Figura 6.13: Isóbara para TIP4P/2005 en la transición sólido-líquido a 1 bar.

Las zonas de la isóbara se pueden caracterizar analizando las configuraciones de posiciones de las moléculas mediante factores de orden (local y de puentes de hidrógeno) y función de distribución radial. En la Fig. 6.14 se muestran la función de distribución radial oxígeno-oxígeno, la distribución de puentes de hidrógeno y la distribución bidimensional de los parámetros locales promedios $q_4^*-q_6^*$ para ambos puntos a $T = 310$ K en Fig. 6.13 (i.e., punto B). La función de distribución radial presenta notorias diferencias para hielo Ih y líquido, pero el primer mínimo de la función es prácticamente inalterado; este mínimo es usado para calcular los otros parámetros mostrados y se sitúa aproximadamente en 0.35 nm. La distribución de puentes de hidrógeno (HB) muestra dos rangos, uno para hielo y otro para líquido, no superpuestos aunque cercanos entre sí. Por otra parte, la distribución bidimensional $q_4^*-q_6^*$ muestra rangos mejor definidos para líquido y sólido que HB.

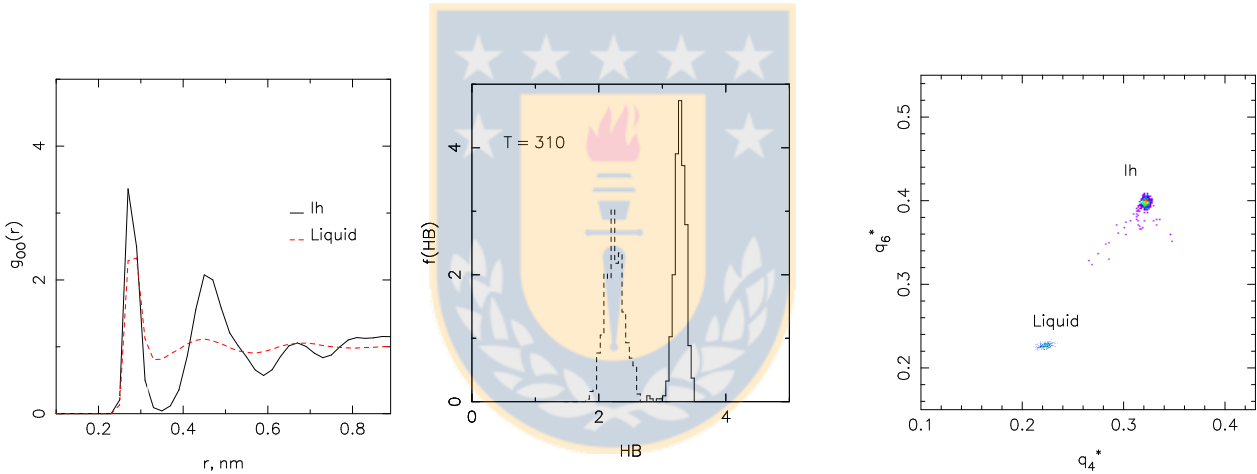


Figura 6.14: Análisis configuracional a 310 K para y 1 bar para TIP4P/2005. Línea sólida: Ih. Línea punteada: líquido. Promedios durante 20 ps, con datos espaciados 0.02 ps

En la Fig. 6.15 se muestra el efecto de la temperatura en el análisis anterior, para puntos entre 150 y 270 K. En estos análisis la función de distribución radial indica que el primer mínimo se puede considerar como insensible a la temperatura; por el contrario, tanto la distribución de HB como la distribución bidimensional $q_4^*-q_6^*$ muestran notoria sensibilidad. Entre 150 a 230 K hay solapamiento en las distribuciones de líquido y sólido para ambos parámetros de orden; el solapamiento es menor en el caso de la distribución de $q_4^*-q_6^*$ al punto que para 230 K, 270 K y 310 K (Fig. 6.14) no se advierte solapamiento importante en estos parámetros.

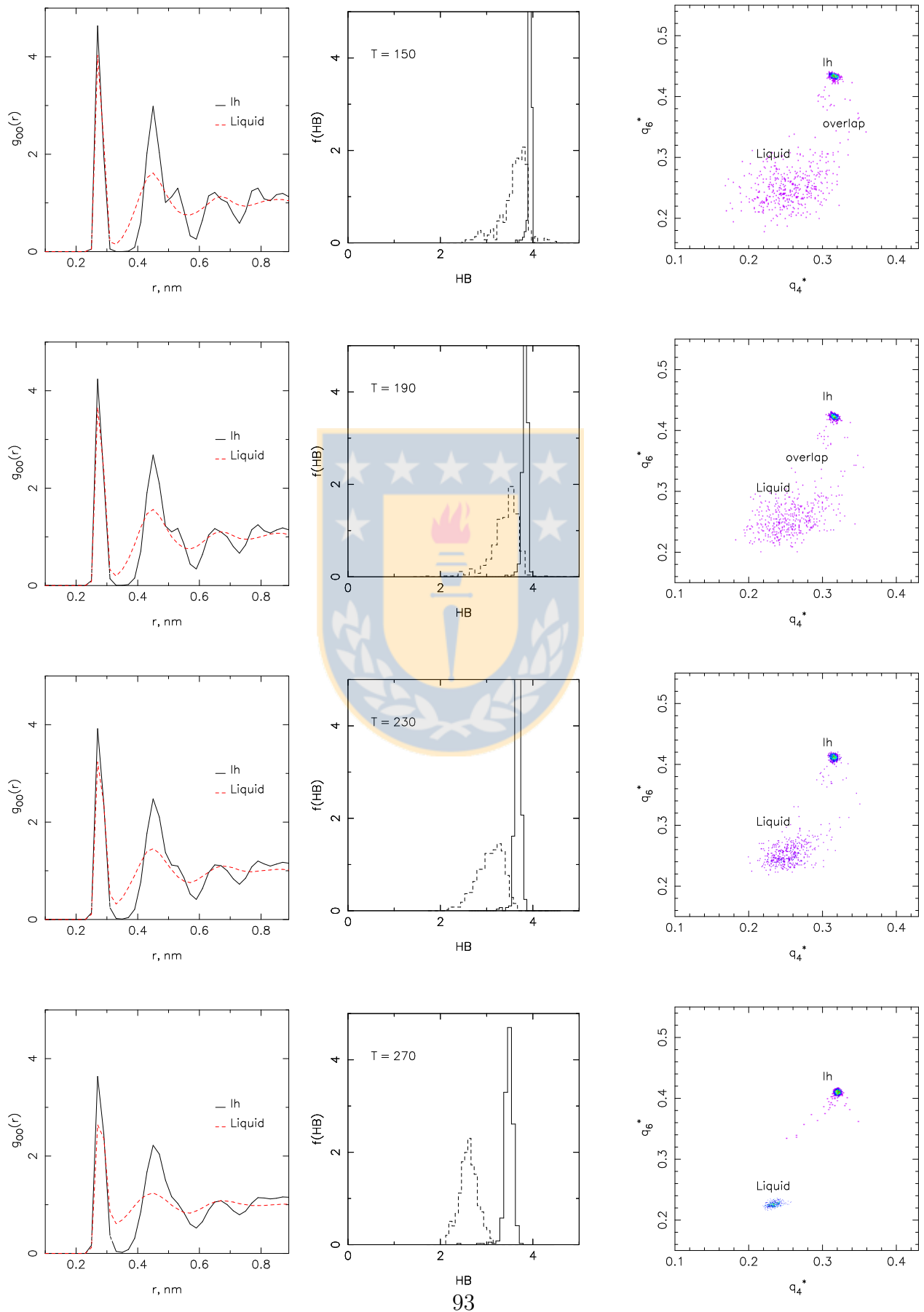


Figura 6.15: Análisis configuracional a 310 K para y 1 bar para TIP4P/2005.

Del análisis anterior, es posible identificar moléculas de líquido y sólido por medio de las distribuciones de HB, q_4^* , q_6^* y $q_4^*-q_6^*$. La principal diferencia entre estos parámetros es el rango en que se presentan las distribuciones, siendo el más amplio para q_6^* . La distribución HB toma en consideración la disposición de los hidrógenos en los primeros vecinos de las moléculas, en tanto la distribución $q_4^*-q_6^*$ considera el orden local de los oxígenos. Ambos son complementarios y resulta interesante revisar si existe alguna diferencia al analizar el crecimiento de hielo con uno u otro parámetro. Los resultados mostrados permiten establecer criterios para discriminar entre moléculas de hielo Ih y de líquido.



6.3.3. Experimentos de crecimiento I: Método y análisis cualitativo

Para observar el crecimiento de hielo se requiere de una fase sólida estable en contacto con una fase líquida metaestable y una interfase entre ambas. Para generar este sistema se procedió conforme a la Fig. 6.16. Inicialmente se crea una configuración de hielo Ih a una

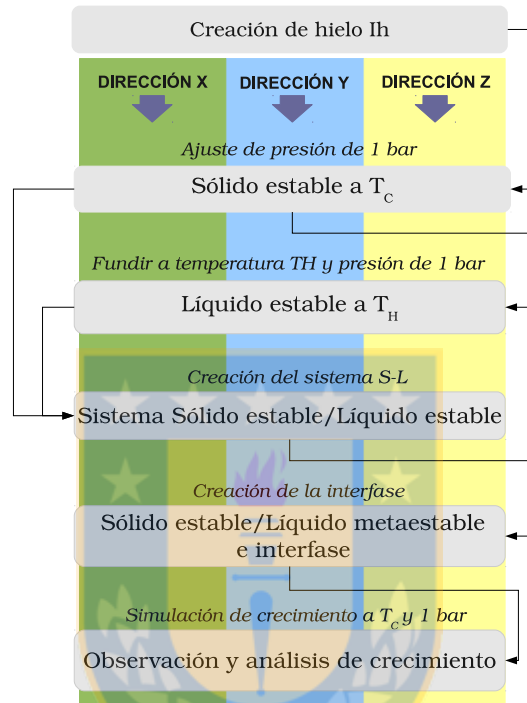


Figura 6.16: Metodología para las simulaciones de crecimiento de hielo.

temperatura dada T_c , según el método descrito en la Sección 6.3.1. Una vez creado el hielo, se ajusta la presión, para lo que se utiliza un barostato Berendsen anisotrópico. En esta parte del método se generan tres líneas de simulación; cada eje de la caja de simulación (x , y o z) donde se aplica el barostato conduce a las direcciones de crecimiento estudiadas:

- En la dirección x se estudia el crecimiento perpendicular al plano $y - z$ que corresponde al plano piramidal $(11\bar{2}0)$,
- en la dirección y se estudia el crecimiento perpendicular al plano $x - z$ que corresponde al plano prismático $(10\bar{1}0)$,
- en la dirección z se estudia el crecimiento perpendicular al plano $x - y$ que corresponde al plano basal (0001) .

Con la configuración de sólido obtenida, en una nueva simulación se genera un líquido estable mediante fusión del sólido a $T_H = 350$ y 1 bar. Con la última configuración de sólido y la última configuración de líquido disponibles, se construye el sistema sólido estable/líquido estable. Para ello se sitúa el sólido en el centro y, a cada lado según la dirección usada, se sitúa el líquido dando una separación de 0.3 nm a las configuraciones para evitar el solapamiento de moléculas. Posteriormente la interfase es generada en una simulación a $T_H = 350$ y 1 bar, donde solo el líquido participa de la dinámica. La temperatura del líquido favorece la difusión de moléculas facilitando la creación de la interfase. Posteriormente el líquido es llevado a estado metaestable enfriándolo a la temperatura del sólido T_C . Finalmente se realiza la simulación de crecimiento incluyendo al sólido en la dinámica.

En la Fig. 6.17 se muestran instantáneas de las configuraciones generadas; los sistemas mostrados corresponden al sistema sólido estable/líquido metaestable e interfase.

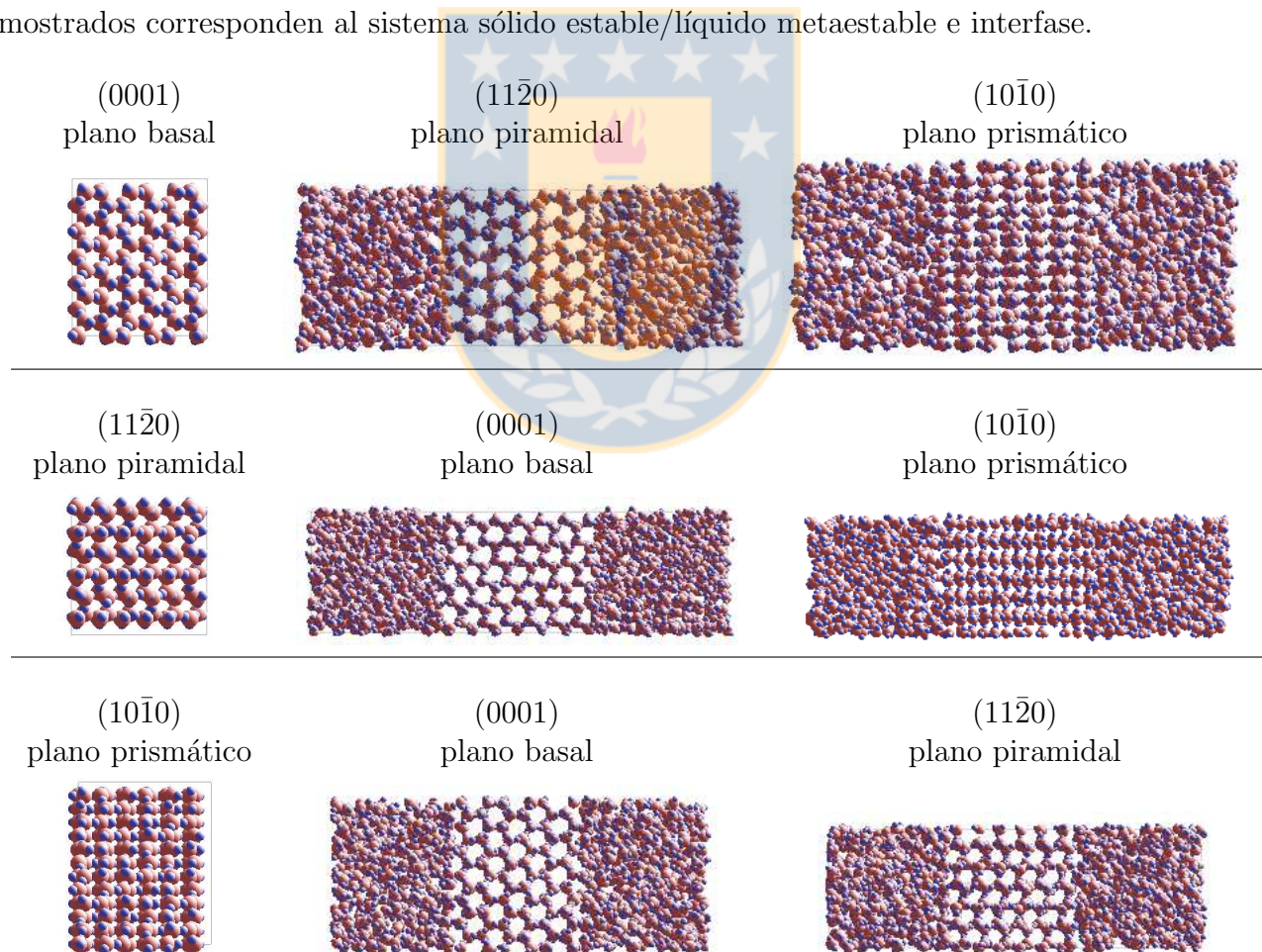


Figura 6.17: Superior: dirección z . Centro: dirección x . Inferior: dirección y . En cada caso a la izquierda se muestra el plano perpendicular al crecimiento.

En las simulaciones de crecimiento se espera que el líquido cristalice sobre la superficie del sólido. Mediante la construcción de perfiles en la dirección del crecimiento se puede verificar la cristalización o fusión. Como ejemplo, en la Fig. 6.18 se muestran los perfiles de densidad, HB y parámetro de orden local q_6q_6 para varios instantes para una simulación en la dirección z (crecimiento perpendicular al plano basal) a 230 K. En los perfiles de HB y de densidad resulta difícil observar en forma clara indicios de crecimiento, lo que se advierte al comparar las series para el tiempo inicial de simulación (serie azul) y un tiempo 3 ns posterior (serie en negro). En tanto, en las distribuciones para el parámetro de orden local se advierte el crecimiento en el tiempo para los peaks situados entre 0.6 a 1.4 nm y también entre -1 y -1.6 ns; el peak más representativo es el ubicado en 1.2 nm donde el parámetro de orden incrementa visiblemente en el tiempo. En las Figuras 6.19 y 6.20 se muestran los perfiles para la dirección x (crecimiento perpendicular al plano piramidal) y la dirección y (crecimiento perpendicular al plano prismático) respectivamente. En el caso de la Fig. 6.19 el parámetro de orden local muestra un incremento de orden en varios peaks entre 1 y 2 nm y entre -1 y -2 nm. En particular los peaks en 1.6 nm y -1.6 nm muestran una evolución desde líquido a valores cercanos a sólido, lo que indica la formación de capas de hielo. Es interesante notar que estos peaks se crearon sin la necesidad que los peaks previos adquirieran orden completo, lo que se puede indicar que: (1) el crecimiento ocurre en la dirección x con capas de sólido creciendo sobre otras incompletas, o (2) el crecimiento ocurre en un plano diferente al perpendicular al eje x . Inspección visual de configuraciones de posiciones en el tiempo indican que el crecimiento se produce preferentemente en forma diagonal tal como se ilustra en la Fig. 6.21. Los planos prismáticos destacados con líneas verdes crecen, haciendo que el hielo crezca perpendicular a planos piramidales diferente al situado perpendicular al eje x . La interfase perpendicular a x se vuelve rugosa en la escala nanométrica, como se ilustra mediante líneas grises en la Fig. 6.21. Similares patrones de crecimiento son ilustrados por Nada y Furukawa [28] para el plano $(11\bar{2}0)$ a 1 bar usando un potencial de seis sitios para el agua. En el caso del crecimiento perpendicular al plano prismático $(10\bar{1}0)$ en Fig. 6.20, los resultados son similares al crecimiento perpendicular al plano basal (0001) ; el perfil de orden local aporta información sobre el crecimiento sin observar el desarrollo de nuevos peaks que indiquen el avance de la interfase. En todo el tiempo de simulación los peaks ubicados en 1 nm y -1 nm son los que muestran incremento en el orden local.

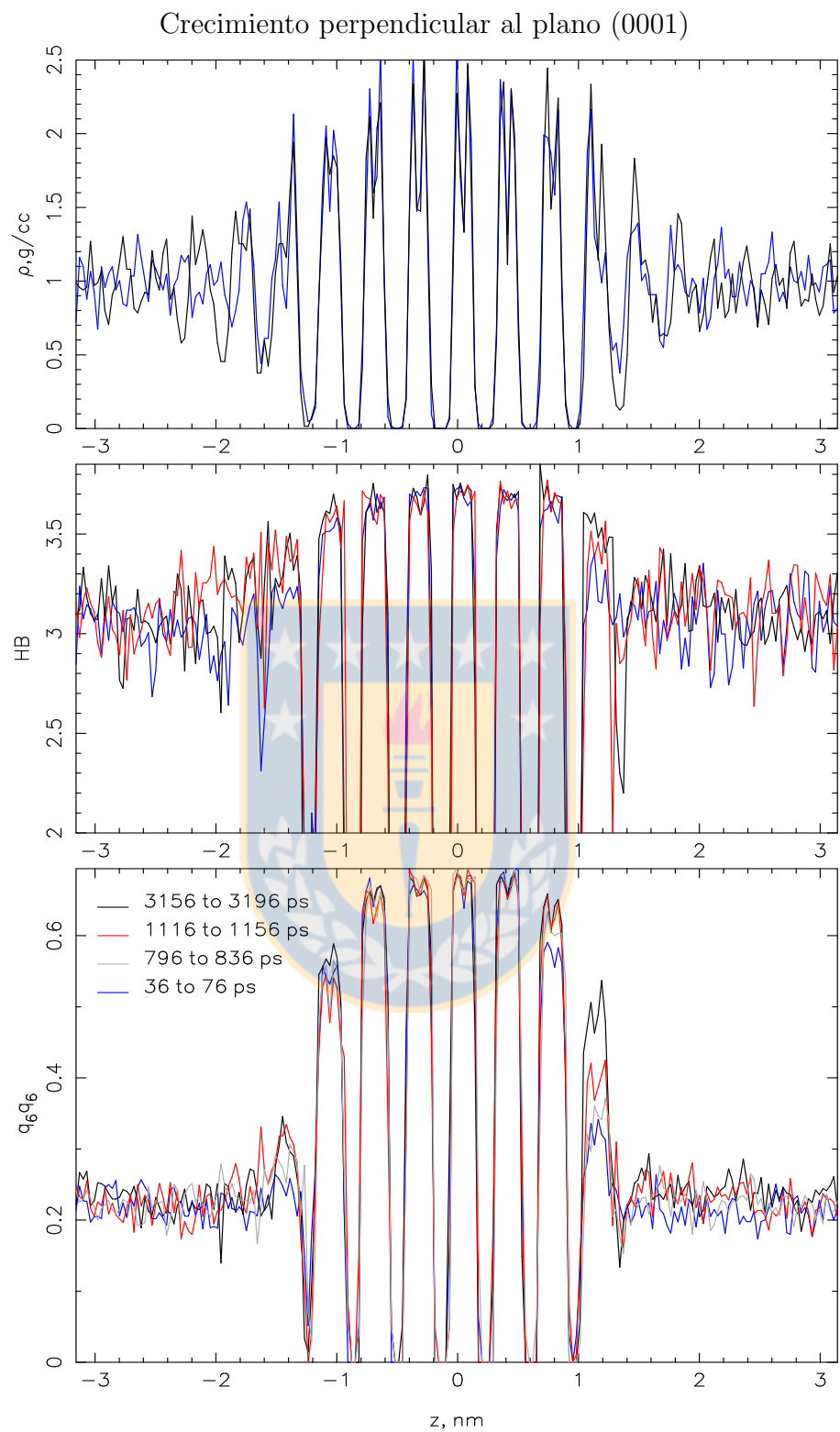


Figura 6.18: Perfiles de densidad, puentes de hidrógeno y orden local para el crecimiento perpendicular al plano (0001).

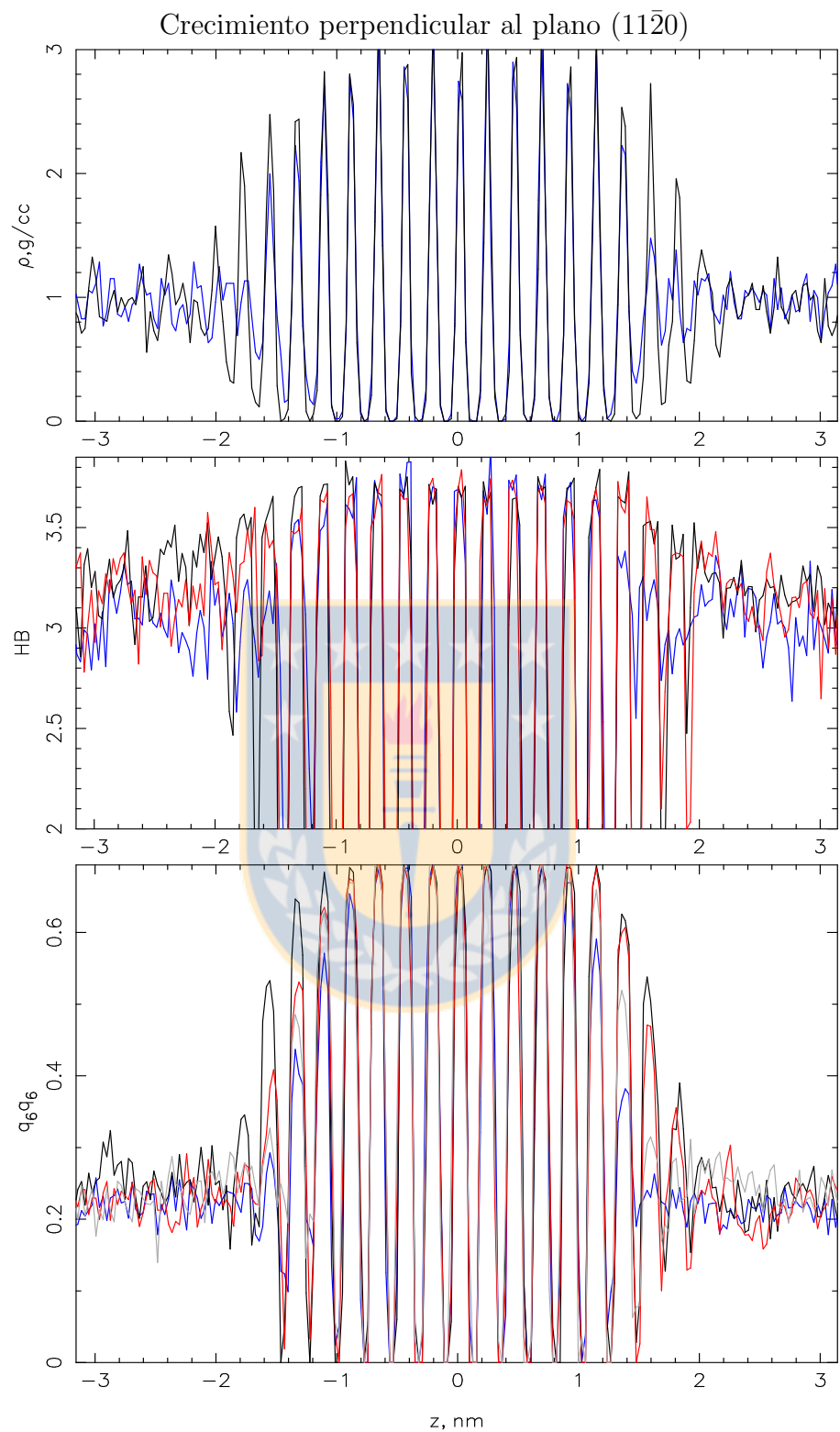


Figura 6.19: Perfiles de densidad, puentes de hidrógeno y orden local para el crecimiento perpendicular al plano $(11\bar{2}0)$.

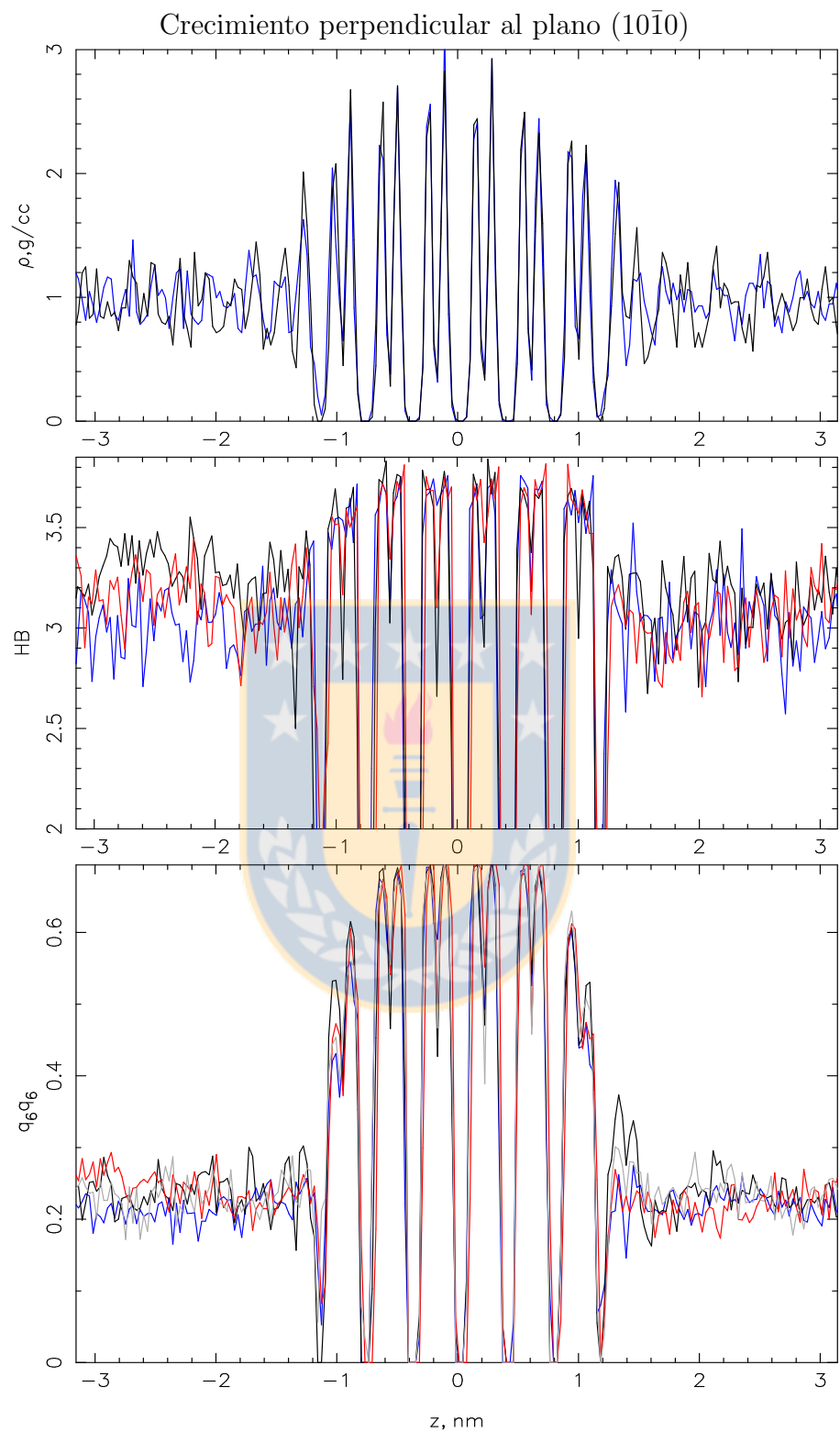


Figura 6.20: Perfiles de densidad, puentes de hidrógeno y orden local para el crecimiento perpendicular al plano ($10\bar{1}0$).

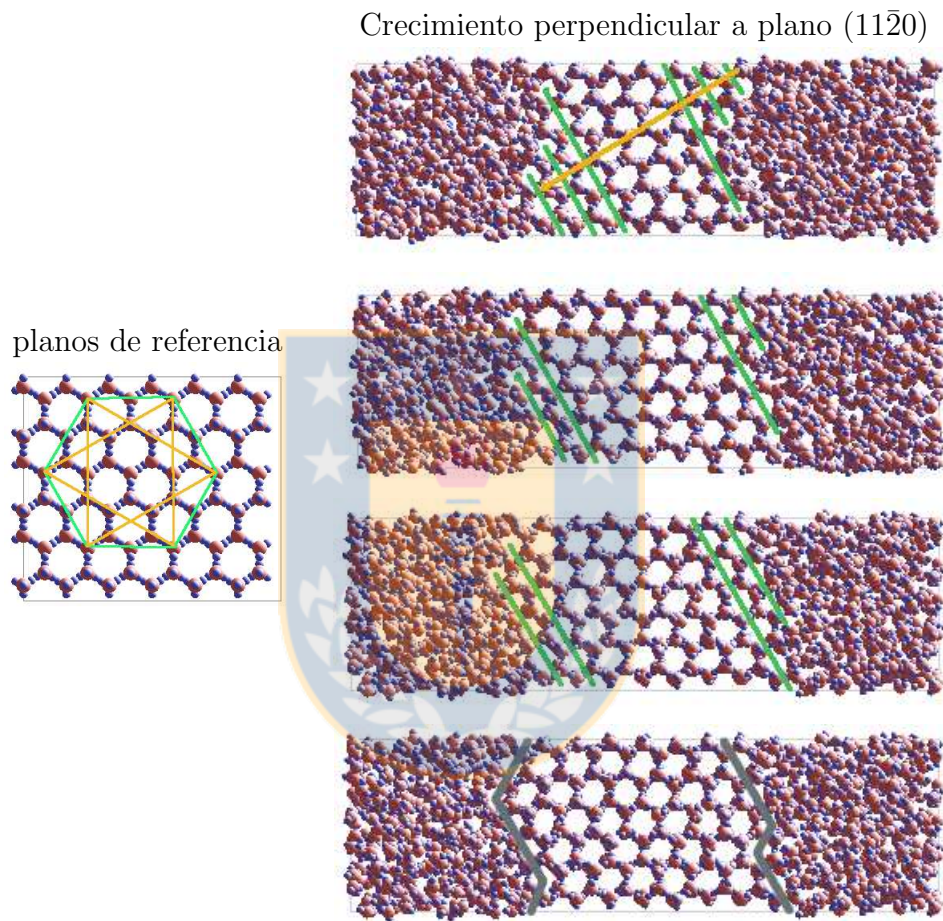


Figura 6.21: A la izquierda se presentan algunos planos prismáticos (en verde) y piramidales (amarillo) que pueden ser observados; se pueden trazar más planos mediante líneas paralelas a las dispuestas. A la derecha se muestra el crecimiento de hielo perpendicular al plano $(11\bar{2}0)$. Se observa el crecimiento de los planos prismáticos de tal forma el crecimiento es perpendicular a otros planos piramidales no perpendiculares a x . Segmentos grises bosquejan la forma de la interfase rugosa perpendicular al eje x .

6.3.4. Experimentos de crecimiento II: Análisis cuantitativo

Los resultados en la sección previa muestran que los parámetros de orden local son sensibles al crecimiento de hielo Ih. Analizamos configuraciones de líquido puro, hielo puro y un sistema sólido estable/líquido metaestable (e interfase) y observamos la distribución de parámetros de orden y puentes de hidrógeno en cada caso. Los resultados a 230 K y 1 bar para el parámetro de orden local promedio q_6^0 y para HB se muestran en la Fig. 6.22. Para ambos parámetros se observa que las distribuciones para las fases puras (series en rojo y azul para sólido y líquido respectivamente) no presentan solapamiento. Al agregar las distribuciones para el sistema sólido/líquido se observan las mismas distribuciones de las fases puras, pero también aparecen distribuciones intermedias. El resultado es sobresaliente para el caso del parámetro q_6^0 ya que la distribución intermedia prácticamente no solapa con las distribuciones de las fases puras; en el caso de HB en cambio, las distribuciones de las fases puras están muy próximas entre si, de manera que no es posible aislar la distribución intermedia. Los otros parámetros de orden analizados (q_4^0 , q_6q_6 , q_6) no muestran con claridad la distribución intermedia que se observada en estos resultados.

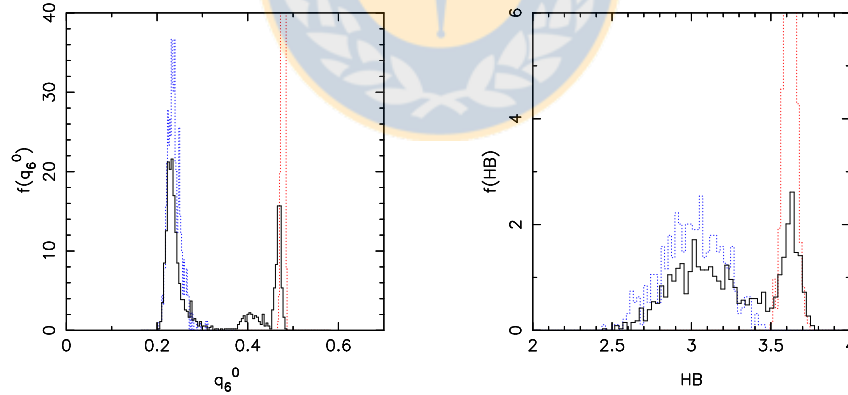


Figura 6.22: Distribución de factor de orden q_6^0 y puentes de hidrógeno HB. Promedio de 150 ps en cada caso. Barostato en dirección z en todos los casos.

Con las observaciones anteriores se desarrolló una estrategia para identificar las moléculas de la distribución intermedia. En una simulación de crecimiento se identificaron las moléculas que presentan el parámetro de orden $0.3 < q_6^0 < 0.44$ (promediando 150 ps) y mediante inspección visual se encontró que estas moléculas se sitúan en la interfase entre el líquido bulto y el sólido bulto; eventualmente moléculas aisladas aparecen en la zona de líquido bulto o sólido bulto.

De todas las moléculas identificadas se determinaron los dos clusters más grandes, en donde cada cluster consiste de moléculas distanciadas 0.35 nm con sus primeros vecinos. En la Fig. 6.23 se muestran estas moléculas para diferentes instantes de una simulación de crecimiento (perpendicular al plano piramidal, dirección x), comprobando que los clusters identificados corresponden en todo momento con las interfases del sistema. Hacia uno y otro lado de estas moléculas la red de puentes de hidrógeno (líneas azules) cambia sustancialmente, con el sólido al centro y el líquido a los extremos de la caja de simulación.

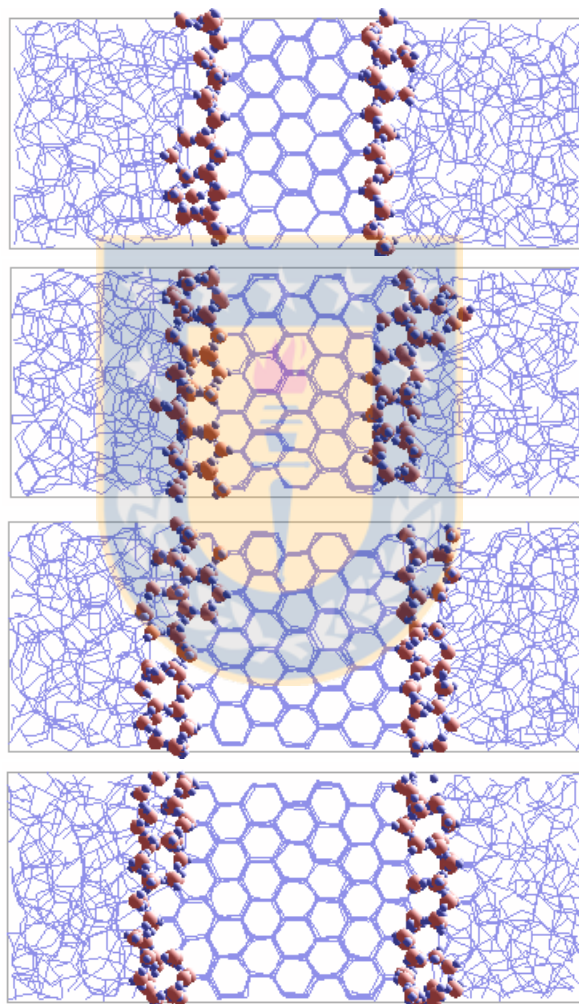


Figura 6.23: Identificación de moléculas interfaciales conforme al criterio de orden local. Vista ortogonal; no todas las moléculas pertenecen al mismo plano.

Con el reconocimiento de estas moléculas, estimamos la posición de cada interfase (izquierda y derecha) como la posición promedio de las moléculas respectivas. De esta manera fue posible seguir el avance de la interfase en el tiempo y medir en forma directa la velocidad de crecimiento. En la Fig. 6.24 se muestra el desplazamiento en el tiempo de las dos interfases donde la velocidad

de crecimiento se ha tomado como la pendiente del ajuste lineal sobre los puntos (línea roja), obteniendo resultados de 1.24 y 1.22 Å/ns respectivamente. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las posiciones de cada molécula del cluster respecto a la posición de la interfase. La desviación es del orden de 0.2 a 0.3 nm, con lo que la interfase tiene un espesor de entre 2 a 3 moléculas de agua.

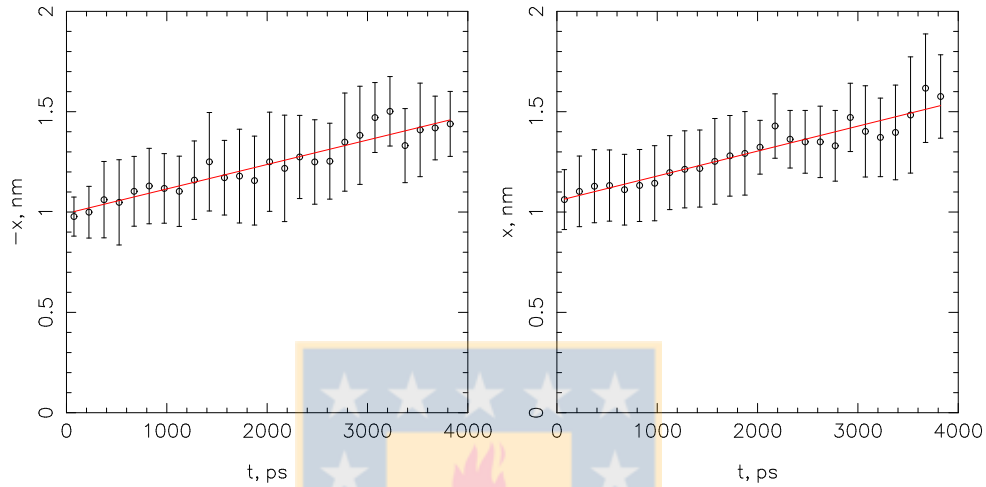


Figura 6.24: Plano piramidal. Desplazamiento de las interfases izquierda y derecha respectivamente. Promedio de 150 ps. Con líneas rojas se muestra la regresión lineal de los puntos a una recta en cada caso.

El resultado anterior fue complementado analizando los perfiles de parámetro de orden en la dirección del crecimiento. En las figuras 6.18, 6.19 y 6.20 los perfiles se construyeron con un bin de análisis de 0.25 Å, con lo cual se puede identificar en los perfiles los espacios vacíos entre los planos de hielo, pero la forma de estos perfiles no es adecuada para cuantificar el crecimiento. Sin embargo, al aumentar el bin de análisis a 0.25 nm se obtienen curvas suaves en los parámetros de orden local y los puentes de hidrógeno como se muestra en la Fig. 6.25 donde se comparan perfiles con bin 0.25 Å y 0.25 nm en instantes iniciales (línea roja) y finales (línea azul) de la simulación de Fig. 6.23. En estos perfiles suaves fue posible identificar puntos de inflexión. La estrategia implementada consiste en determinar las derivadas centrales del perfil; en la interfase de la izquierda la derivada alcanza un máximo y en la interfase derecha se alcanza un mínimo. Se identifica el máximo, un punto anterior al máximo y uno siguiente al máximo (tres puntos). Con los tres puntos se interpola una función cuadrática de la que se obtiene el punto de inflexión. El mismo procedimiento se realiza en la interfase derecha, pero con el mínimo de la derivada central.

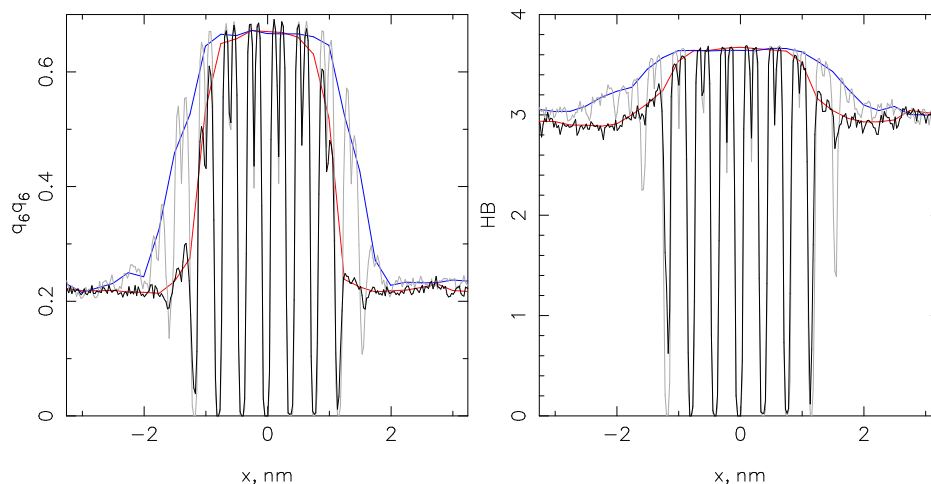


Figura 6.25: Crecimiento perpendicular al plano piramidal: Perfiles de parámetro de orden local q_6q_6 y HB con diferentes bin de análisis en instante inicial (línea roja) y final de la simulación (línea azul).

En la Fig. 6.26 se compara la variación de los puntos de inflexión de los perfiles de orden q_6q_6 y HB con el reconocimiento de clusters de moléculas interfaciales en base al parámetro q_6^0 . Se observa que la posición de la interfase según el perfil de q_6q_6 corresponde con el reconocimiento de clusters en la interfase. Por su parte, el frente de puentes de hidrógeno (línea azul) va delante de la interfase en todo momento. De acuerdo a la figura, la inflexión del perfil de puentes de hidrógeno corresponde con la cara de la interfase que colinda con el líquido; a lo más se aleja de la interfase por una molécula de agua. Este resultado indica que el crecimiento de hielo es mediado en primer lugar por el desarrollo de una red de puentes de hidrógeno y luego por el ordenamiento de las moléculas, observación consistente con la literatura.

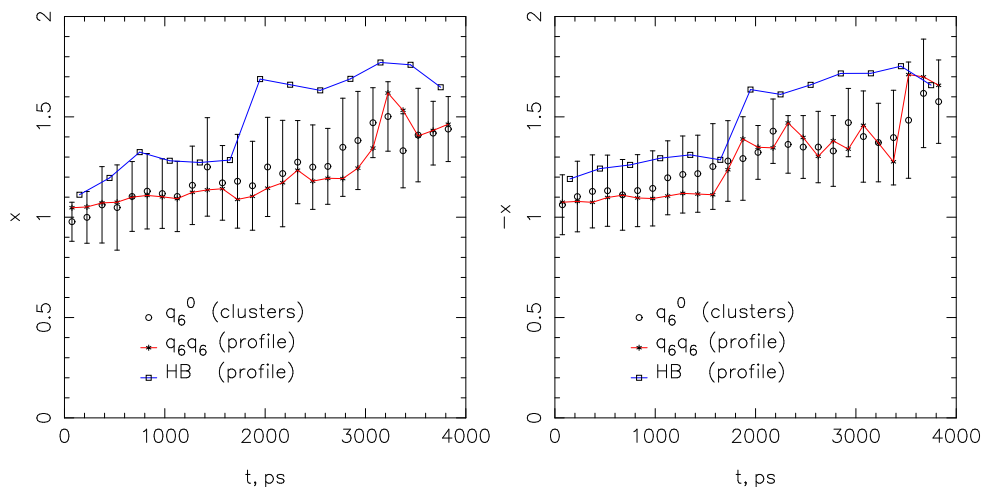


Figura 6.26: Crecimiento perpendicular al plano piramidal: Comparación del crecimiento según la identificación de moléculas interfaciales y la inflexión en perfiles de parámetro q_6q_6 y HB.

La velocidad de crecimiento se obtuvo de la pendiente del ajuste lineal a la posición de la interfase entre 2 a 5 ns. La posición de la interfase se determinó en base a los clusters de moléculas con parámetro de orden local (promediado durante 150 ps) en el rango de $0.3 < q_6^0 < 0.44$. Se examinó el intervalo de temperatura entre 220 K a 250 K para las direcciones de crecimiento x , y y z correspondientes al crecimiento perpendicular a los planos prismático, piramidal y basal respectivamente. De un total de 42 interfases analizadas se observó el crecimiento en 21 interfases; en las restantes no se observó crecimiento y en algunos casos se observó la fusión del sólido. Todos los resultados de crecimiento obtenidos se muestran en la Fig. 6.27. Las velocidades de crecimiento muestran similar tendencia y orden de magnitud a los reportados por Rozmanov y Kusalik para el crecimiento perpendicular al plano basal [36]. A baja temperatura la velocidad de crecimiento disminuye pese al sobre-enfriamiento del líquido, lo que se ha atribuido a la disminución en la difusividad. Al incrementar la temperatura la difusividad aumenta y el sobre-enfriamiento disminuye, lo que conduce a un máximo en las velocidades de crecimiento en alrededor de 240 K.

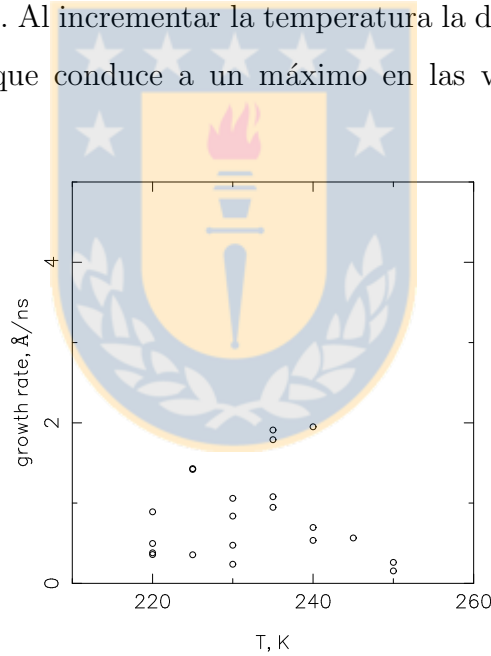


Figura 6.27: Velocidades de crecimiento para 1 bar, entre 220 K y 250 K.

Con el objetivo de profundizar en la anisotropía del crecimiento entre los planos basal, prismático y piramidal, se analizaron las simulaciones correspondientes con las velocidades de crecimiento más altas mostradas en la Fig. 6.27. En la Fig. 6.28 muestra el avance de la interfase según el parámetro q_6^0 y el avance de los perfiles de orden local q_6q_6 y HB para las direcciones x (plano prismático), y (plano piramidal) y z (plano basal). En la figura se observa, para los planos prismático y piramidal, que el avance del perfil de orden local q_6q_6 sigue aproximadamente la

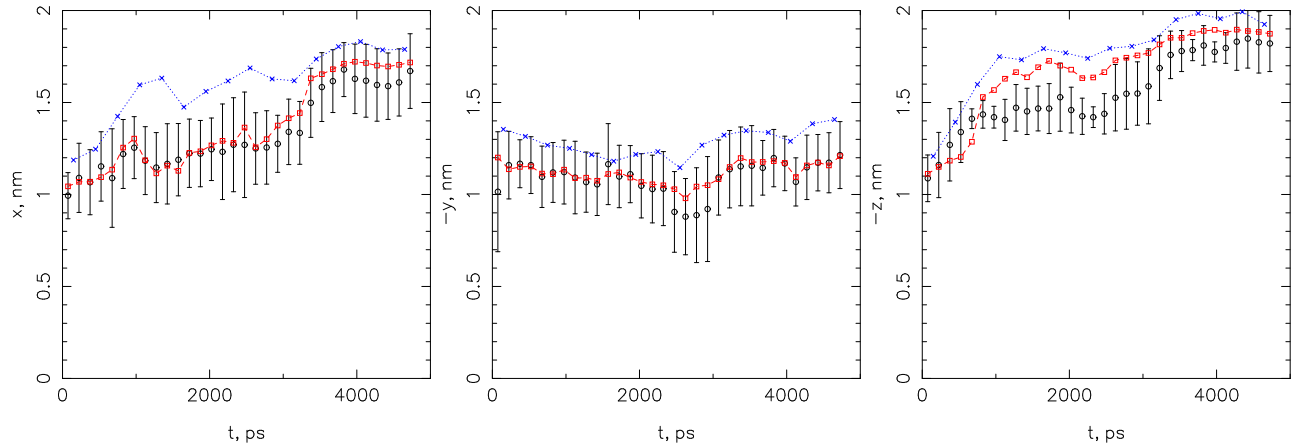


Figura 6.28: Avance de la interfase, del perfil de puentes de hidrógeno y de orden local. Cada punto corresponde al promedio durante 150 ps. Las simulaciones son a 235 K, para el crecimiento en la dirección x (plano prismático), dirección y (plano piramidal) y dirección z (plano basal). La interfase de la izquierda se indica con signo $-$.

misma tendencia que el avance de la interfase determinada por el parámetro q_6^0 (nótese que el análisis del perfil y el análisis de la interfase son independientes). De lo anterior se concluye que la interfase presenta bajo orden local en la cara en contacto con el líquido, en tanto presenta mayor orden local en la cara en contacto con el sólido; para ver esto en Fig. 6.28, nótese que sobre la línea roja se encuentra el sólido y bajo la línea roja se encuentra el líquido, tal como se puede inferir de la Fig. 6.25. Un caso distinto es el del crecimiento perpendicular al plano basal. De acuerdo a la Fig. 6.28 en la dirección z , el avance de la interfase no corresponde con el avance del perfil de orden local, manteniéndose por debajo y por ende con mayor orden local que las interfases en las direcciones x e y . Por otra parte, en la Fig. 6.28 también se puede

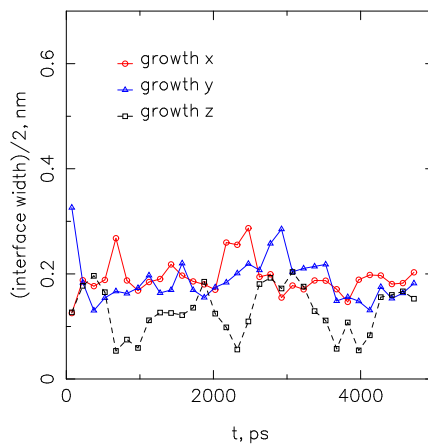


Figura 6.29: Comparación del espesor de la interfase para los planos piramidal, prismático y basal. Los datos corresponden a la Fig. 6.28.

advertir que el espesor de la interfase, dado por las barras de error, es similar entre los planos piramidal ($10\bar{1}0$) y prismático ($11\bar{2}0$), pero difiere con el espesor de la interfase en el plano basal (0001). En la Fig. 6.29 se verifica que el espesor de la interfase es del mismo orden de magnitud en los planos piramidal y prismático, siendo mayor que el espesor de la interfase en el plano basal. Esta relación entre el espesor de las interfases concuerda con los resultados de Hayward y Haymet en simulaciones de crecimiento con el potencial TIP4P [66].

De acuerdo a los estudios de Nada y Furukawa [29, 30], el plano basal crece por la formación de capas sucesivas mediadas por nucleación en la superficie. En la Fig. 6.30 se observa el avance de la interfase en este plano a 225 K, donde la interfase presenta saltos en el tiempo. Durante los primeros 2 ns la interfase se sitúa aproximadamente en 1 nm y va por debajo del avance del perfil de orden local; entre 2 y 3.5 ns la interfase se mantiene estable situándose aproximadamente en -1.2 nm; entre 3.5 a 5 ns la interfase se mantiene estable situándose aproximadamente en -1.4 nm. La secuencia parece indicar que el crecimiento ocurrió por capas sucesivas. Mediante inspección

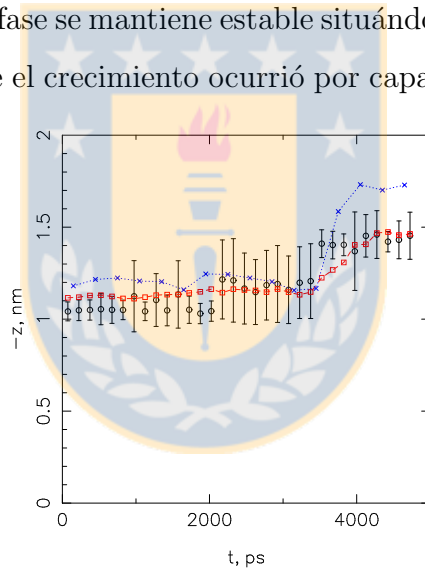


Figura 6.30: Crecimiento en el plano basal a 225 K de la interfase situada a la izquierda del sólido.

visual de la simulación se verifica que la interfase basal analizada presenta el mecanismo de crecimiento por capas. En la Fig. 6.31 se han marcado las capas que se generan. El mecanismo de crecimiento se puede explicar de la siguiente forma: Desde el instante inicial hasta 2 ns aproximadamente la interfase no se desplaza hasta que se produce el crecimiento de la capa mostrada en la imagen a 2.1 ns. La aparición de esta capa incompleta hace que la interfase aumente de espesor en la Fig. 6.30. Es destacable que el perfil de puentes de hidrógeno no avanza en todo este periodo, lo que explicaría que la capa se produce por nucleación. En 3.5 ns la capa se completa y la interfase se desplaza dejando la capa inicial como parte del sólido.

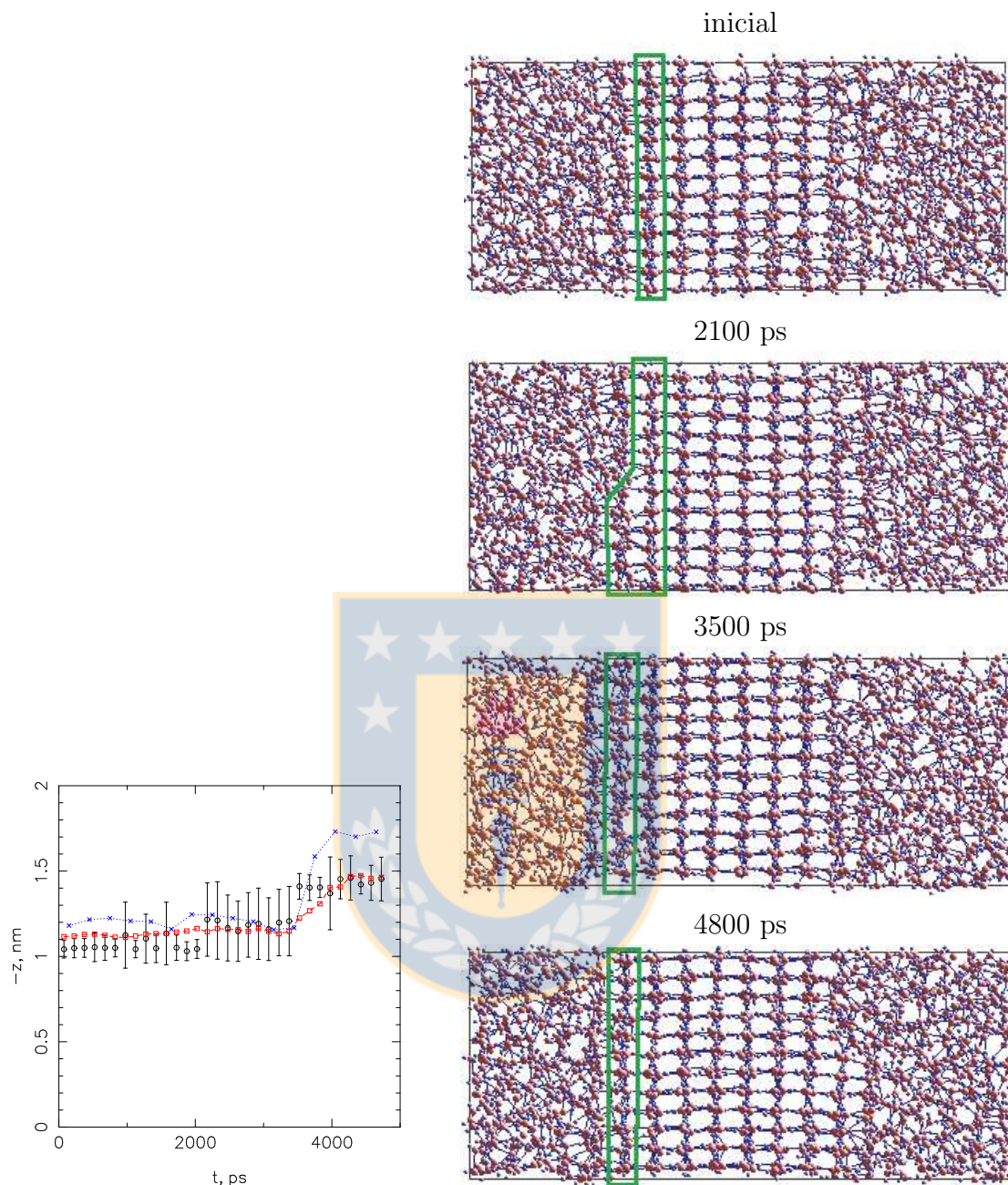


Figura 6.31: Mecanismo de crecimiento del plano basal a 225 K, correspondiente a la Fig. 6.30 (situada a la izquierda para facilitar la interpretación de estos resultados). El plano basal va en dirección perpendicular a la página. Las líneas verdes se han dibujado como ayuda visual y no corresponden a resultados de simulación.

Este mecanismo va en concordancia con la Fig. 6.30, en que se ve el avance de la interfase y la disminución de su espesor. Hasta 4.8 ns no se detecta la formación de nuevas capas, pero sí un mayor ordenamiento de la interfase lo que se manifiesta en el avance del perfil de orden local y del perfil de puentes de hidrógeno. En particular el perfil de puentes de hidrógeno avanza

rápida­mente apenas se completa la nueva capa, y luego incrementa el orden local de la capa. Con este análisis se muestra que la Fig. 6.30 es característica para el crecimiento del plano basal puro. Por otra parte, inspección visual del crecimiento del plano basal a 235 K observado en la Fig. 6.28 también muestra el mecanismo de crecimiento por capas como ilustra la Fig. 6.32. En este caso, se generó rápidamente una capa a los 700 ps, pero la segunda capa se generó a los 3600 ps. En el intervalo de tiempo comprendido entre estas capas no se advierte un avance del orden local o de los puentes de hidrógeno, de manera que la formación de la capa en 3600 ps probablemente es mediada por nucleación.

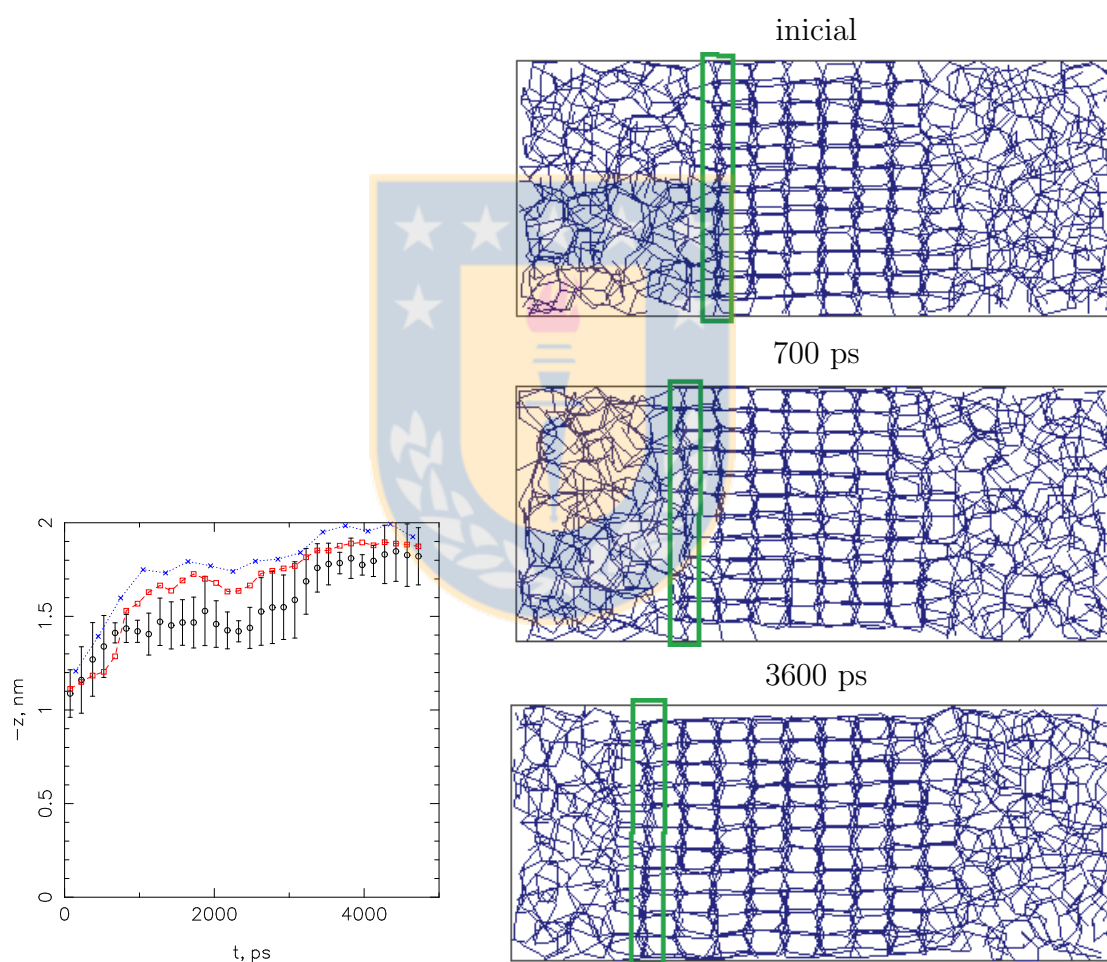


Figura 6.32: Mecanismo de crecimiento del plano basal a 235 K. El plano basal va en dirección perpendicular a la página. Las líneas verdes se han dibujado como ayuda visual y no corresponden a resultados de simulación. Para esta imagen se han omitido las moléculas, dejando visible la red de puentes de hidrógeno.

Con respecto al plano piramidal, este se mostró rugoso en la Fig. 6.21. El plano prismático presenta también rugosidad en el tiempo, lo que corresponde con un avance continuo de la interfase y de los perfiles de orden local y puentes de hidrógeno. Esto se ilustra en la Fig. 6.33 para el crecimiento del plano prismático a 240 K.

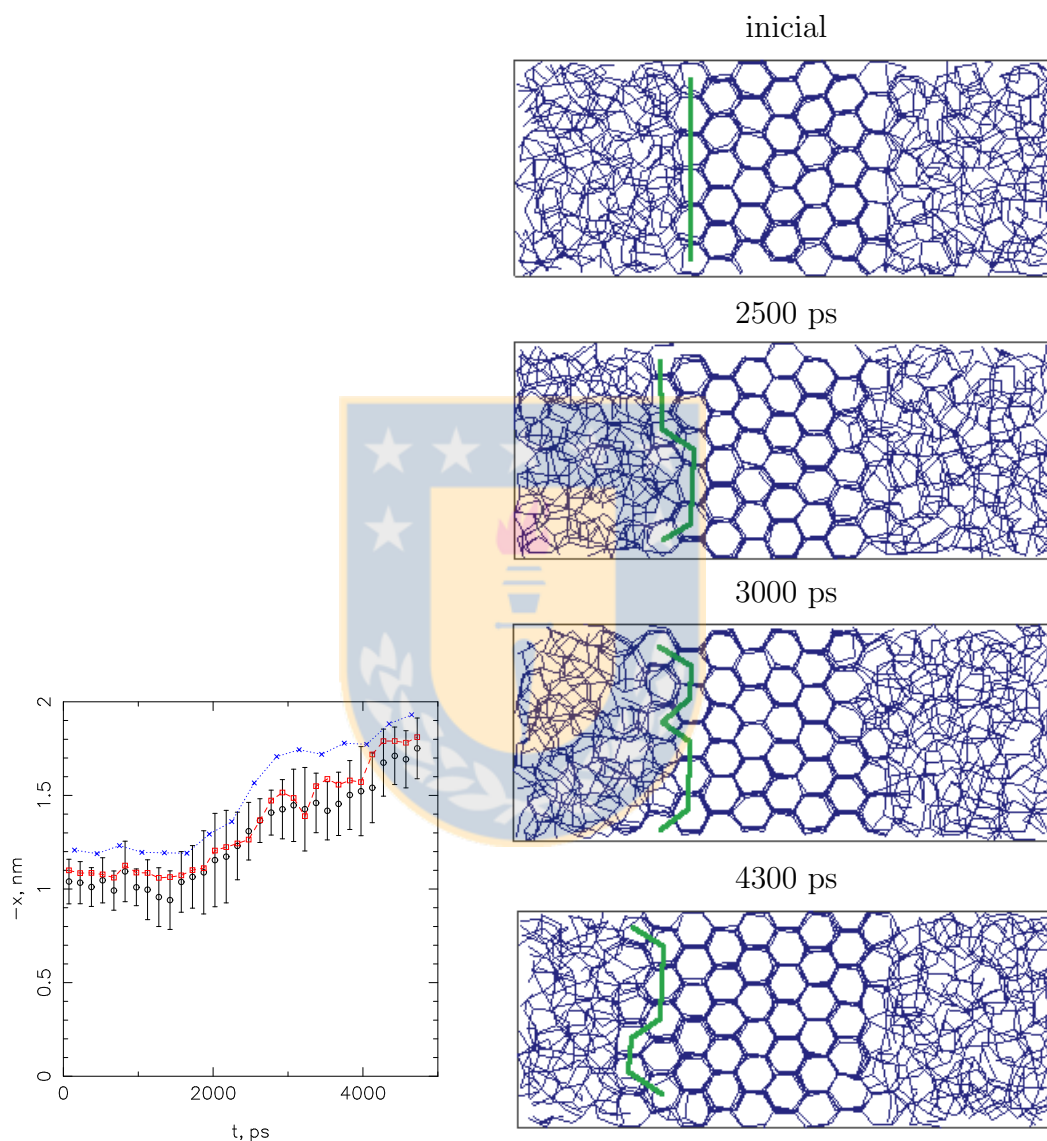


Figura 6.33: Mecanismo de crecimiento del plano prismático a 240 K. El plano va en dirección perpendicular a la página. Las líneas verdes se han dibujado como ayuda visual y no corresponden a resultados de simulación. Para esta imagen se han omitido las moléculas, dejando visible la red de puentes de hidrógeno.

6.4. Análisis de capilar de agua

En experimentos de microscopía de fuerza atómica (AFM) [67] el confinamiento de vapor de agua entre el tip y la muestra genera la condensación espontánea de un puente capilar de agua. Se ha reportado que el capilar, bajo condiciones normales, presenta comportamiento tipo hielo (solid-like) en experimentos de Friction Force Microscope (FFM) [68] y de AFM [69]; en el último caso se ha sugerido que el interior del menisco presentaría menos estructura solid-like que la interfase y se ha propuesto que este comportamiento es consecuencia de los puentes de hidrógeno de las moléculas de la interfase líquido-vapor; cuando se estira el puente las moléculas de la interfase aumentan respecto las moléculas del bulto, confirmando al menisco una mayor estructura solid-like. El aumento de estructura al estirar el capilar se acompaña de la baja movilidad de las moléculas de la interfase de tal forma que el capilar se vuelve inestable hasta el rompimiento. La fuerza capilar que introduce la formación del puente es relevante en las mediciones de curvas de fuerza, y en si mismo el puente capilar es imprescindible para la técnica de Dip-Pen Nanolithography (DPN) en la cual una tinta en el tip se puede depositar sobre la muestra usando el puente capilar como medio de transporte para las moléculas de tinta [70]. Mediante simulación computacional de Dinámica Molecular (MD) y Monte Carlo (MC) se ha estudiado la fuerza capilar y el menisco en AFM [71, 72, 73, 74, 75], DPN [76, 77] y entre nanopartículas [78, 79]. La primera simulación de MC relevante para DPN fue realizada en 2003 por Jang *et al.* [76] en que se determinó fuerza capilar variando la mojabilidad del tip con el fluido (gas latice 2D) y la saturación. Kim *et al.* [77] observaron el transporte de octadecanethiol a través de un capilar de agua desde el tip a una muestra de oro mediante MD. Fei *et al.* [72] analizaron la variación del ángulo de contacto de una gota de agua sobre platino con el acercamiento del tip triangular mediante MD. Ko *et al.* [74] estudiaron el efecto de la rugosidad de la muestra sobre el comportamiento de un puente situado entre el tip y la muestra mediante MD. Kim *et al.* [75] observaron la condensación de un menisco de agua y calcularon la fuerza capilar entre un tip y una muestra de oro a diferentes condiciones de humedad mediante MC. Choi *et al.* [73] estudiaron estructuralmente un menisco de agua entre un tip esférico y una muestra en simulaciones de MD, variando la mojabilidad mediante el parámetro cruzado de interacción LJ calculando curvas de fuerza y ángulos de contacto. En general las investigaciones en simulación computacional por DM y MC se han focalizado en factores de AFM como son la

forma y tamaño del tip, rugosidad de la muestra, mojabilidad y humedad. Hasta el alcance de la presente investigación la deflexión del cantilever, el elemento clave en AFM [67], ha estado ausente en los estudios de simulación computacional. En esta sección se presenta un método (experimento) nuevo para determinar la fuerza ejercida por un puente capilar de agua entre dos sustratos planos separados una distancia d , incorporando la deflexión en forma simple y explícita. Además se analiza el capilar en busca de indicios del carácter solid-like.

El experimento consiste en utilizar la elongación de resortes Hookianos para estimar la fuerza atractiva que origina un puente capilar de agua entre dos superficies hidrófilas. Para la medición de fuerza se diseñó un sistema de 4 elementos que se ilustran en la Figura 6.34.

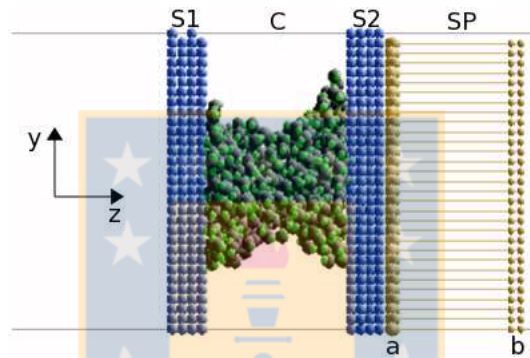


Figura 6.34: Sistema utilizado para el cálculo de la fuerza (atractiva) producida por un puente de agua líquida entre dos sustratos. S1 es Sustrato I fijo, C es el puente de agua, S2 es Sustrato II móvil, SP es un muelle de resortes que se adhiere a S2 por los sitios a, los sitios b están fijos para un experimento dado.

- Sustrato I, (S1). 1800 átomos de cobre interactuando con potencial Lennard Jones (LJ),
- Capilar, (C). 500 moléculas de agua interactuando con potencial TIP4P/2005 [17],
- Sustrato II, (S2). 1800 átomos de cobre interactuando con potencial LJ,
- Muelle, (SP). 900 átomos de cobre interactuando bajo la ley de Hooke, unidimensional en el eje z .

El sustrato S1 está fijo en el espacio. El sustrato S2 se encuentra adherido a los sitios a del muelle SP mediante interacciones LJ de modo que es libre de moverse en respuesta a la fuerza del puente capilar y a la fuerza del muelle SP. Las posiciones de los sitios b del muelle SP son fijos para un experimento dado, de donde se obtiene como resultado la fuerza capilar F y la

distancia de separación entre los sustratos d definida entre los dos planos de contacto sustrato-capilar. Para evaluar la fuerza capilar entre los sustratos a una nueva distancia de separación se desplazan los sitios b. El desplazamiento se realiza a velocidad constante elongando el puente capilar (modo de separación) o bien comprimiendo el puente capilar (modo de aproximación). La fuerza neta F que exhiben los resortes para cierta ubicación de los sitios b es equivalente a la fuerza ejercida por el puente capilar una vez que se alcanza estabilidad de d en el tiempo. Los resortes del muelle SP tienen cada uno una constante k y se comportan de acuerdo a la ley de Hooke. Los modos de separación y aproximación conducen a curvas de fuerza F vs d . La forma del capilar es determinada por la distancia de separación de los sustratos y especialmente por la mojabilidad de los sustratos. Los parámetros cruzados LJ entre los sitios oxígeno del agua y los sitios cobre de los sustratos son asignados a fin de obtener superficies hidrófilas que a su vez permitan la formación de puentes capilares estables entre ellas en el rango de 4 nm. El valor de k se determina de manera que el muelle sea sensible a la fuerza del capilar en el modo de aproximación. Tanto los parámetros cruzados de LJ como la constante k son determinados mediante prueba y error. Los valores numéricos de los parámetros cruzados se presentan en la Tabla 6.2. El valor de la constante k es de 1.5 y 2 mN/m a distancias cortas de separación y 1 mN/m a distancias largas. La temperatura del capilar fue controlada mediante el termostato

Tabla 6.2: Parámetros de interacción.

	ϵ/k_B	σ , nm
Cu-Cu	8053.8	0.2471
Cu(S1)-Cu(S2)	0	0
a-Cu(S2)	8053.8	0.2471
O-Cu(S1)	250	0.25
O-Cu(S2)	250	0.25

Berendsen con constante de tiempo de 0.4 ps. El paso de integración usado fue de 0.004 ps y el radio de corte de 0.9 nm. Las interacciones Coulómbicas se trataron con sumas de Ewald. El área del sustrato en el plano xy fue 34.67 nm². Se utiliza condición de borde periódico en las direcciones x y y . El sistema en la Fig. 6.34 se construye de acuerdo a la siguiente secuencia de simulaciones:

- En una primera simulación se preparó el sustrato S1 con configuración fcc a densidad de 140000 mol/m³. Se equilibró a 1 bar y 300 K hasta alcanzar una densidad final estable.

- Para este estudio, el sustrato S2 es una copia idéntica del sustrato S1. Si se requiere un sustrato S2 con naturaleza química distinta al sustrato S1, entonces se debe preparar el sustrato S2 con un número de partículas suficiente para obtener un área xy similar a la del sustrato S1.
- En una segunda simulación se preparó el muelle SP con configuración fcc. Se buscó obtener un área de sección xy similar al sustrato S2 con el fin de recubrir la mayor parte de la superficie disponible del sustrato con resortes. La distancia de separación entre los sitios a y b fue de 2.5 nm.
- En una tercera simulación el sustrato S2 y el muelle SP fueron ubicados uno respecto al otro a una distancia ligeramente mayor al radio de corte. Luego los sitios b del muelle se desplazaron a -5 m/s a fin de acercar el muelle al sustrato hasta generar la adhesión natural de los sitios a con los átomos del sustrato. Terminado el desplazamiento se continuó la dinámica entre S2 y SP. La constante $k = 30$ mN/m fue suficientemente grande para que S2 fuera desplazado por SP al punto que los resortes recuperaron la elongación de equilibrio (2.5 nm).
- En una cuarta simulación se equilibró un cubo de agua a 300 K y 1 bar.
- En una quinta simulación se colocaron todos los elementos anteriores en el orden mostrado en Fig. 6.34. La distancia entre el cubo de agua y cada sustrato fue de 0.3 nm. Se permitió la dinámica entre el cubo de agua y los sustratos hasta que se generó un puente capilar de agua entre los sustratos. Tanto S1 como S2 permanecieron fijos en este paso. La simulación se detuvo al constatar la estabilidad de la energía total del puente.
- El puente capilar resultante del paso anterior fue estirado en la dirección z hasta alcanzar una distancia de 4 nm entre los sustratos. El estiramiento se hizo desplazando los sitios b del muelle SP a 5 m/s. Una vez alcanzada la distancia estipulada se permitió la dinámica del capilar hasta constatar la estabilidad de la energía total del puente. En esta simulación se escogió un valor de la constante de fuerza de los resortes suficientemente alto, $k = 30$ mN/m, para que fuera el puente el que se estirara y no los resortes. Alcanzada esta configuración se procedió a medir la fuerza del puente capilar de acuerdo a los dos siguientes pasos.

- La configuración anterior fue intervenida solo para cambiar la constante de los resortes a 1 mN/m (recordar que S1 y b permanecen fijos). Como consecuencia, el puente capilar se contrajo con ello estirando los resortes. Alcanzado el nuevo equilibrio se determinó la distancia de separación entre los resortes y se calculó la fuerza ejercida por el puente como el producto de la constante de fuerza k y el estiramiento de los resortes. Esta simulación proporcionó un primer dato de F vs d .
- Para un nuevo dato de F vs d se repite el paso anterior, ajustando los sitios b en una nueva ubicación. Para valores de d muy pequeños, la fuerza capilar aumenta y el muelle oscila en mayor grado (dando saltos como se comentará en la siguiente sección). Para evitar que en estas oscilaciones los sustratos se adhieran (en caso de permitir la interacción S1-S2) o que el capilar se contraiga al extremo de que los bordes del puente se puedan ver a través del borde periódico en xy (destruyendo el capilar dando paso a un film) es necesario incrementar el valor de k .

En la Fig. 6.35 se ilustra la curva de fuerza que resulta del experimento con resortes Hookianos en modo de aproximación (puntos negros) y en modo de separación (puntos rojos). Debido a que los sustratos no interactúan entre sí, la fuerza obtenida es netamente capilar. Los sustratos son hidrófilos tal como se muestra en Fig. 6.36 para puntos A, B y C de la Fig. 6.35. La curva no muestra histéresis. En Fig. 6.37 se ilustra la secuencia del experimento para

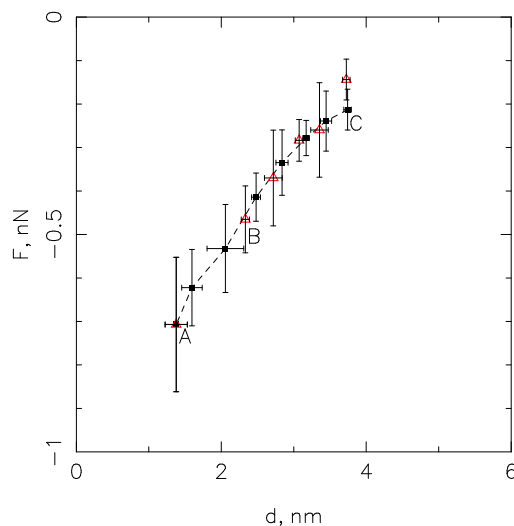


Figura 6.35: Curva de fuerza para el capilar. Curva de avance (puntos negros), curva de separación (puntos rojos). Línea punteada para la curva de avance es una ayuda visual.

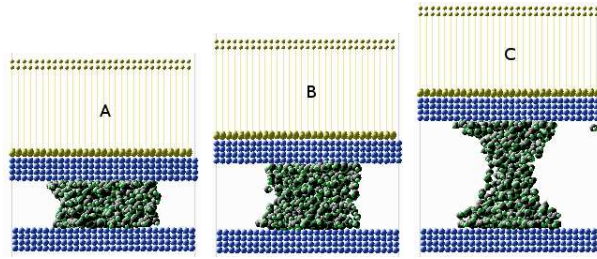


Figura 6.36: Configuraciones representativas de los puntos A, B y C en Fig. 6.35.

el modo de aproximación. En el experimento se observan oscilaciones subamortiguadas en la distancia sustrato-sustrato para $d > 2$ nm, en tanto para d menor la distancia presenta saltos (prácticamente discretos) en lugar de oscilaciones suaves (constatamos que el capilar no interactúa a través de los bordes periódicos). La fuerza fue calculada como $F = -\sum_i k\Delta z_i$, donde Δz_i corresponde a la elongación del resorte de cada sitio. A pesar de las oscilaciones presentes en el sistema capilar-resorte, se consideró 0.5 ns para la estabilización de d y de la energía del puente capilar y se calcularon los promedios de d y F en los siguientes 0.5 ns. Las barras de error en Fig. 6.35 corresponden con las fluctuaciones observadas en Fig. 6.37.

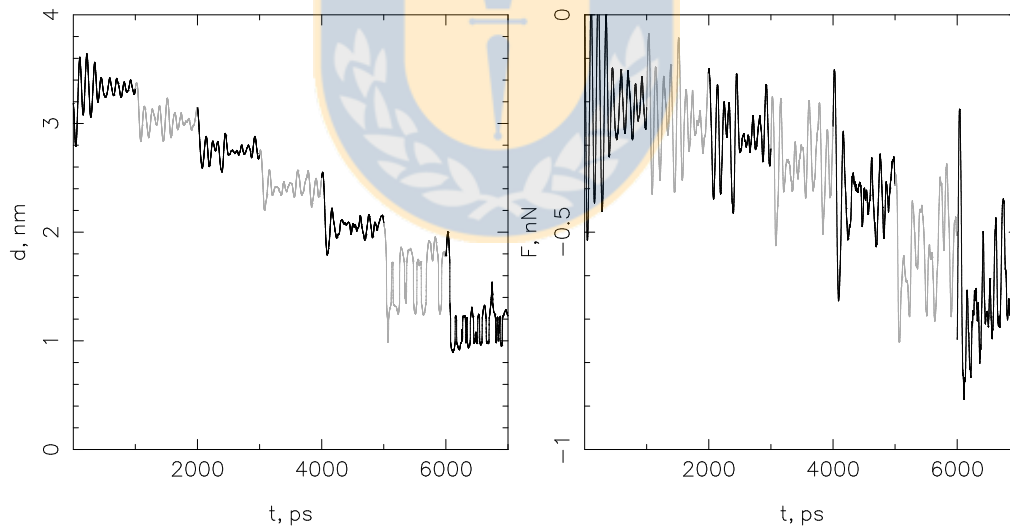


Figura 6.37: Registro de la evolución temporal de la separación entre los sustratos (izquierda) y de la fuerza entre ellos (derecha) en el modo de aproximación.

Los capilares se caracterizaron geométrica y estructuralmente mediante el perfil anular de densidad $\rho(rr, rz)$ y de factor de orden local promedio (averaged bond order parameter) [59] $q_6^0(rr, rz)$. En la Fig. 6.38 se muestra un perfil de densidad correspondiente al promedio de 4000 configuraciones. En esta figura el perfil presenta superficies de nivel (contornos) en el

capilar que permiten distinguir la distribución de densidad. En contacto con cada sustrato hay una capa de agua de alta densidad de aproximadamente 0.2 nm de espesor equivalente a una monocapa de agua (es sabido que el agua forma un layering en contacto con un sólido). Entre estas capas altamente densas se sitúa el resto del agua con densidad de agua bulto en el centro y disminuyendo conforme aumenta la distancia radialmente. En la FIG. 6.39 se muestra el correspondiente perfil de factor de orden local promedio (de simulaciones de agua bulto a 300 K identificamos $q_6^0 \approx 0.2$, en tanto para la estructura FCC de los sustratos $q_6^0 \approx 0.6$). De acuerdo al perfil, el capilar presenta estructura líquida en el bulto con un incremento en el parámetro de orden hacia la interfase. La zona interfacial comprendida entre $q_6^0 > 0.35$ corresponde con una muy baja densidad $\rho < 0.1$ (indistinguible en el perfil de densidad)

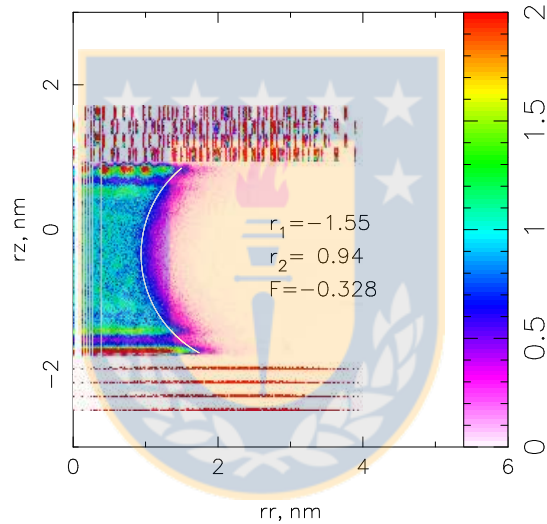


Figura 6.38: Perfil de densidad ρ . Promedio de 4000 configuraciones espaciadas 0.12 ps. En rojo, $\rho > 2$ g/cc. Línea blanca es el ajuste al contorno envolvente de densidad bulto.

Para obtener los radios de curvatura se buscó el contorno envolvente de las regiones bulto. En Fig. 6.38 se seleccionó una superficie de nivel entre $0.6 < \rho < 0.7$ mientras en FIG. 6.39 se seleccionó una superficie de nivel entre $0.255 < q_6^0 < 0.26$. En ambos casos se ajustó un arco de circunferencia sobre los puntos. Del ajuste se obtuvo el radio azimutal r_1 y meridional r_2 (Ref. [80]). Con estos parámetros la fuerza capilar se calculó según el balance macroscópico de fuerza en la sección media del capilar, $F = -\pi r_2^2 \gamma (r_2^{-1} - r_1^{-1})$ (con $\gamma = 0.0693$ N/m [22]). La fuerza obtenida con el perfil de densidad y con el perfil de orden local promedio fue -0.328 nN y -0.283 nN respectivamente mientras la fuerza obtenida por los resortes fue -0.27 ± 0.04 , lo que consideramos una buena concordancia. En Fig. 6.40 se muestra una comparación entre una

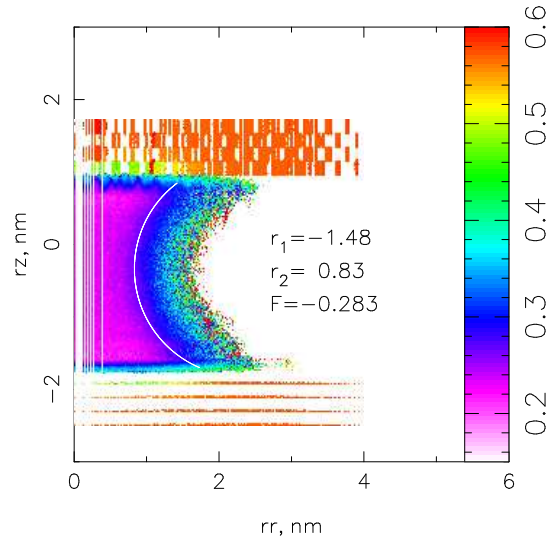


Figura 6.39: Perfil de parámetro de orden local promedio q_6^0 . Promedio de 4000 configuraciones espaciadas 0.12 ps. Línea blanca es el ajuste al contorno envolvente de densidad bulto.

curva de avance obtenida por medio de los resortes y las fuerzas calculadas por medio de los perfiles. A pesar que la elección de los contornos es arbitraria, para efectos de cálculo de fuerza capilar el contorno más cercano al bulto otorga excelentes resultados.

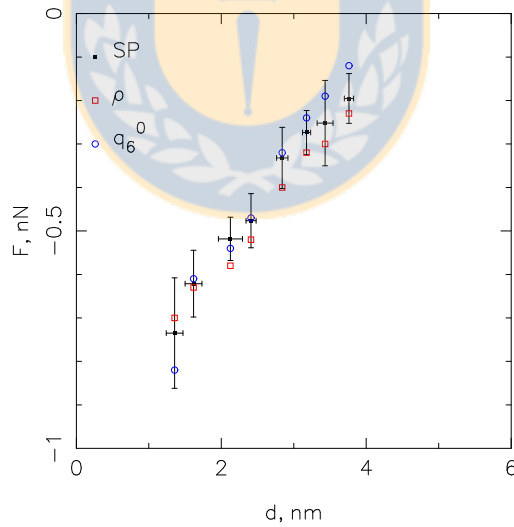


Figura 6.40: Comparación de fuerzas entre los métodos utilizados. Fuerza en curva de avance para SP corresponde a una extensión de las simulaciones de Fig. 6.35 en donde se analizaron los perfiles.

Respecto al carácter solid-like del capilar, el parámetro de orden local promedio incrementa hacia la interfase (ver Fig. 6.38) con un valor cercano a $q_6^0 = 0.4$. Este valor también se ha observado para clusters bcc y hcp [59] en sistemas LJ, sin embargo, el resultado no es concluyente sobre la naturaleza sólida de la interfase porque los parámetros de orden local promedio son

sensibles a diferentes tipos de estructuras, de modo que q_6^0 podría ser sensible a la interfase sin que ello implicara un mayor orden respecto al bulto del capilar. En este caso un parámetro más adecuado de analizar es la correlación de estructura local S_{ij} entre moléculas; a mayor correlación de estructura las moléculas se consideran conectadas y con mayor carácter solid-like [59]. En la Fig. 6.41 se muestra el perfil del número de moléculas conectadas, $N_S(rr, rx)$, usando como criterio $S_{ij} > 0.5$ (el análisis se corroboró en el rango $S_{ij} > 0.4$ a $S_{ij} > 0.8$ con resultados similares). Se ha coloreado desde $N_S > 1$ de forma que el espacio en blanco al interior del capilar contiene moléculas con $N_S \leq 1$, destacándose una zona en la interfase en que $N_S = 2$ (visible en la figura) bajo lo cual se verifica que la interfase es (ligeramente) solid-like respecto al bulto del capilar. Esta región corresponde con la menor densidad en el perfil de densidad, donde se localiza el manto externo del capilar. El mismo análisis fue repetido con un capilar de fluido LJ entre los sustratos en lugar de agua, en cuyo caso no se observó correlación de estructura en la interfase. Estos resultados sugieren que el aumento de correlación en la interfase en agua es causado por los puentes de hidrógeno, en conformidad a lo planteado en base a datos experimentales [69].

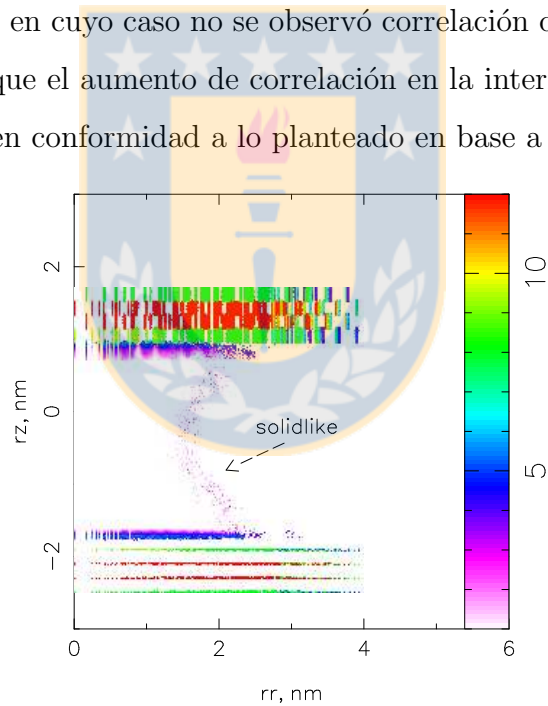


Figura 6.41: Perfil del número de conexiones N_S en base a la correlación de estructura.

Capítulo 7

Conclusiones

Mediante simulación de dinámica molecular fue posible simular el crecimiento de hielo Ih en contacto con líquido en un rango de tiempo de 5 ns. La identificación de moléculas interfaciales mediante el análisis del parámetro de orden local promedio q_6^0 resultó exitoso al compararlo con el análisis de perfiles de orden local q_6q_6 y puentes de hidrógeno en la dirección de crecimiento, técnica habitual en esta materia. La combinación de estos análisis permitieron observar y cuantificar los mecanismos de crecimiento reportados en literatura.

Con el análisis realizado se determinó la topología de las interfases en los planos (0001) (basal), (11 $\bar{2}$ 0) (piramidal) y (10 $\bar{1}$ 0) (prismático) del hielo. La interfase en el plano basal es lisa y con alto orden local. Las interfases en los planos piramidales y prismáticos son rugosas con orden local bajo en la cara colindante al líquido bulto y orden local alto en la cara colindante al hielo. El espesor de la interfase resulta similar para los planos piramidal y prismático, aunque menor en el plano basal. De este punto se concluye que la interfase en el plano basal es delgada, lisa y estructurada en comparación con con la interfase rugosa, ancha y con orden variable a uno y otro lado de la posición media de la interfase en los planos prismáticos y piramidal. Estas diferencias topológicas conducen a diferentes formas de crecimiento que se observaron en este trabajo. La posición media de la interfase en el crecimiento del plano basal muestra un crecimiento por etapas o saltos más menos definidos dependiendo de la temperatura. En particular, a 235 K se pudo constatar con claridad el mecanismo de formación de una capa de sólido y correlacionarlo con el avance de la interfase detectada con el parámetro de orden local promedio q_6^0 ; el simple uso del avance de los perfiles de orden local y puentes de hidrógeno no son

suficientes para lograr la interpretación, en lo cual subyace una ventaja del análisis presentado en este trabajo.

Dado que el crecimiento es un proceso activado, la mitad de las simulaciones realizadas condujeron a algún grado de crecimiento; las restantes no mostraron crecimiento o produjeron fusión a temperaturas cercanas a 250 K. Las velocidades de crecimiento calculadas siguen la tendencia y orden de magnitud reportadas en literatura para el potencial TIP4P/2005: la velocidad de crecimiento es baja a bajas temperaturas e incrementa al acercarse al punto de fusión. A alrededor de 240 K se obtuvieron velocidades máximas del orden de 2 \AA/ns . De las velocidades de crecimiento no fue posible observar tendencias diferenciadoras para los planos basal, piramidal y prismático, sin embargo, las simulaciones que presentaron las máximas velocidades permitieron identificar las diferencias topológicas y de crecimiento comentadas previamente.

Respecto a la posible solidificación de agua confinada en un dispositivo como el AFM, los resultados obtenidos de las simulaciones muestran que el capilar de agua adquiere cierto orden local sólo en el manto más externo del capilar. El centro del capilar muestra orden local de agua bulto así como densidad de agua bulto. Pese a esto, la característica solidlike de la interfase en su cara externa no había sido determinada mediante simulación computacional. La metodología diseñada para el estudio es nueva y permite generar curvas de fuerza capilar considerando la elongación de resortes.

Logros adicionales

- Se diseñó un programa de simulación de dinámica molecular para agua. El programa producido es suficientemente flexible para estudiar sistemas monoatómicos, diatómicos y triatómicos rígidos. Gracias a la flexibilidad lograda se pudo diseñar los experimentos de fuerza capilar.
- Se programó el método de sumas de Ewald para manejar las interacciones Coulómbicas.
- Se programó el método RATTLE para conservar la estructura de las moléculas.
- Se utilizó CUDA extensivamente tanto en los programas de simulación como en los programas de análisis.
- Se diseñó un programa visual de simulación con el que se pudo ver el crecimiento de hielo al mismo tiempo que se calculaba la red de puentes de hidrógeno y parámetros de orden, lo que fue de suma importancia en la interpretación de resultados.
- Se diseñó un algoritmo de Monte Carlo para construir configuraciones de hielo Ih.

Publicaciones desarrolladas

- G. Valenzuela, J. Saavedra, R. Rozas, P. Toledo, *Analysis of energy and friction coefficient fluctuations of a Lennard Jones liquid coupled to the Nosé-Hoover thermostat*, Molecular Simulation, DOI: 10.1080/08927022.2014.895077, (2014).
- G. Valenzuela, J. Saavedra, R. Rozas, P. Toledo, *Molecular dynamics simulation of a liquid water bridge between two planar substrates: Direct determination of the capillary force*, Phys. Rev. Lett (2014).
- G. Valenzuela, J. Saavedra, R. Rozas, P. Toledo, *How ordered water molecules are at interfaces?. Use of average local order parameter*, Phys. Rev. Lett (2014).

Bibliografía

- [1] K. Libbrecht. The physics of snow crystal. *Reports on Progress in Physics*, 68:855, 2005.
- [2] D. Kashchiev. *Nucleation. Basic theory with applications*, chapter 27. Butterworth Heine-
mann, 2002.
- [3] R. Kirkpatrick. Crystal growth from the melt: A review. *American Mineralogist*, 60:798,
1975.
- [4] M. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquid*. Clarendon Presse, 1991.
- [5] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, 2002.
- [6] E. Zheligovskaya y G. Malenkov. Crystalline water ices. *Russian Chemical Reviews*, 75:57,
2006.
- [7] E.Sanz, C. Vega, J. Abascal y L. MacDowell. Phase diagram of water from computer
simulation. *Physical Review Letters*, 92:255701, 2004.
- [8] A. Baranyai, A. Bartók y A. Chialvo. Computer simulation of the 13 crystalline phases of
ice. *Journal of Chemical Physics*, 123:540502, 2005.
- [9] R. Rozas. Conversación directa, Junio 2012.
- [10] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simu-
lations on water. *Journal of Molecular Liquids*, 101:219, 2002.
- [11] W. Jorgensen. Transferable intermolecular potential function for water, alcohols and ethers.
application to liquid water. *Journal of the American Chemical Society*, 103:335, 1980.

- [12] H. Berendsen, J. Postma, W. van Gunsteren y J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration. *Intermolecular Forces*, 11:331, 1981.
- [13] W. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. Madura, R. Impey y M. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 79:926, 1984.
- [14] H. Berendsen, J. Grigera y T. Straatsma. The missing term in the effective pair potentials. *Journal of Chemical Physics*, 91:6269, 1987.
- [15] M. Mahoney y W. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *Journal of Chemical Physics*, 112:8910, 2000.
- [16] H. Horn, W. Swope, J. Pitner, J. Madura, T. Dick, G. Hura y T. Head-Gordon. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *Journal of Chemical Physics*, 120:9665, 2004.
- [17] J. Abascal y C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *Journal of Chemical Physics*, 123:234505, 2005.
- [18] J. Abascal, E. Sanz, R. Fernández y C. Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/ice. *Journal of Chemical Physics*, 122:234511, 2005.
- [19] C. Vega, J. Abascal, E. Sanz, L. MacDowell y C. McBride. Can simple models describe the phase diagram of water? *Journal of Physics: Condensed Mater*, 17:S3283, 2005.
- [20] J. Aragoñes, E. Noya, J. Abascal y C. Vega. Properties of ices at 0 K: A test of water models. *Journal of Chemical Physics*, 127:154518, 2007.
- [21] J. Aragoñes y C. Vega. Plastic crystal phases of simple water models. *Journal of Chemical Physics*, 130:244504, 2009.
- [22] C. Vega y J. Abascal. Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:19663, 2011.
- [23] L. Viererblová y J. Kolafa. A classical polarizable model for simulations of water and ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:19925, 2011.

- [24] E. Muchová, I. Gladich, S. Picaud, P. Hoang y M. Roeselová. The ice-vapor interface and the melting point of ice Ih for polarizable POL3 water model. *Journal of Physical Chemistry A*, 115:5973, 2011.
- [25] N. Kumagai, K. Kawamura y T. Yokokawa. An interatomic potential model for H₂O: applications to water and ice polymorphs. *Molecular Simulation*, 12:177, 1993.
- [26] C. Burnham, J. Li y M. Leslie. Molecular dynamics calculations for ice Ih. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:6192, 1997.
- [27] C. Vega, E. Sanz y J. Abascal. The melting temperature of the most common models of water. *Journal of Chemical Physics*, 122:114507, 2005.
- [28] H. Nada y Y. Furukawa. Anisotropy in growth kinetics at interfaces between proton-disordered hexagonal ice and water: A molecular dynamics study using the six-site model of H₂O. *Journal of Crystal Growth*, 283:242, 2005.
- [29] H. Nada y Y. Furukawa. Anisotropic growth kinetics of ice crystals from water studied by molecular dynamics simulation. *Journal of Crystal Growth*, 169:587, 1996.
- [30] Y. Furukawa y H. Nada. Anisotropic surface melting of an ice crystal and its relationship to growth forms. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:6167, 1997.
- [31] H. Nada y J. van der Eerden. An intermolecular potential model for the simulation of ice and water near the melting point: A six-site model of H₂O. *Journal of Chemical Physics*, 118:7401, 2003.
- [32] H. Nada, J. van der Eerden y Y. Furukawa. A clear observation of crystal growth of ice from water in a molecular dynamics simulation with a six-site potential model of H₂O. *Journal of Crystal Growth*, 266:297, 2004.
- [33] H. Nada. Analysis of ice crystal growth shape under high pressure using molecular dynamics simulation. *Crystal Growth & Design*, 11:3130, 2011.
- [34] M. Carignano, P. Shepson y I. Szleifer. Molecular dynamics simulations of ice growth from supercooled water. *Molecular Physics*, 103:2957, 2005.

- [35] M. Carignano. Formation of stacking faults during ice growth on hexagonal and cubic substrates. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:501, 2006.
- [36] D. Rozmanov y P. Kusalic. Temperature dependence of crystal growth of hexagonal ice (Ih). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:15501, 2011.
- [37] S. Rick. Simulation of proton order and disorder in ice Ih. *Journal of Chemical Physics*, 122:94504, 2005.
- [38] M. Chaplin. Water structure and science. <http://www.lsbu.ac.uk/water/sitemap.html>, Página web 2012.
- [39] P. Steinhardt. Bond-orientational order in liquid and glasses. *Physical Review B*, 28:784, 1983.
- [40] M. Matsumoto, S. Saito y I. Ohmine. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing. *Nature*, 416:409, 2002.
- [41] R. Radhakrishnan y B. Trout. Nucleation of hexagonal ice (Ih) in liquid water. *Journal of the American Chemical Society*, 125:7743, 2003.
- [42] H. C. Andersen. Rattle: A velocity version of the Shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, 52:24–34, 1983.
- [43] A. Rahman y F.H. Stillinger. Molecular dynamics study of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 55:3336, 1971.
- [44] H. Goldstein, C. Poole y J. Safko. *Classical mechanics*. Addison Wesley, tercera edición, 2001.
- [45] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72:2384–2393, 1980.
- [46] H. Berendsen, J. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola y J. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Intermolecular Forces*, 81:3684–3690, 1984.
- [47] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52:255–268, 1984.

- [48] W. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31:1695–1698, 1984.
- [49] G. Martyna, M. Tuckerman, D. Tobias y M. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, 87:1117–1157, 1996.
- [50] D. Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess *et al.* User manual version 3.3. *www.gromacs.org*, 2013.
- [51] E. Wilson, J. Decius y P. Cross. *Molecular vibrations. The theory of infrared and Raman vibrational spectra.* McGraw-Hill, 1955.
- [52] D. M. Heyes. Pressure tensor of partial-charged and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Physical Review B*, 49:755, 1994.
- [53] In-Chul Yeh y M. Berkowitz. Ewald summation for systems with slab geometry. *Journal of Chemical Physics*, 111:3155, 1999.
- [54] J. Hayward y J. Reimers. Unit cells for the simulation of hexagonal ice. *Journal of Chemical Physics*, 106:1518, 1997.
- [55] D. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, chapter 3, pages 61–66. Cambridge, 2000.
- [56] D. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, chapter 3, pages 31–32. Cambridge, 2000.
- [57] P. Wolde, M. Ruiz-Montero, D. Frenkel. Numerical evidence for bcc ordering at the surface of a critical fcc nucleus. *Physical Review Letters*, 75:2714–2717, 1995.
- [58] T. Zykova-Timan, R.E. Rozas, J. Horbach and K. Binder. Computer simulation studies of finite-size broadening of solid-liquid interfaces: from hard spheres to nickel. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 21:464102, 2009.
- [59] W. Lechner y C. Dellago. Accurate determination of crystal structures based on average local bond order parameters. *The Journal Of Chemical Physics*, 129:114707, 2008.

- [60] Jun Soo Kim y Arun Yethiraj. The effect of salt on the melting of ice: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 129:124504, 2008.
- [61] R. Pereyra, A. Bermúdez, D. Malaspina y A. Carignano. On the relation between hydrogen bonds, tetrahedral order and molecular mobility in model water. arXiv:1307.3611v1, 2013.
- [62] S. Rick. Dielectric constant and proton order and disorder in ice Ih: Monte Carlo computer simulations . *Journal of Chemical Physics*, 118:9291, 2003.
- [63] R. Skeel y M. Drees R. Engle. Monitoring energy drift with shadow hamiltonians. *Journal of Computational Physical*, 206:432, 2005.
- [64] P. Mark y L. Nilsson. Structure and dynamics of the tip3p, spc, and spc/e water models at 298 k. *Journal of Physical Chemistry A*, 105:9954, 2001.
- [65] G. Valenzuela, J. Saavedra, R. Rozas, P. Toledo. Analysis of energy and friction coefficient fluctuations of a Lennard Jones liquid coupled to the Nosé-Hoover thermostat. *Molecular Simulation*, Aceptado para publicación, 2014.
- [66] J. Hayward y A. Haymet. The ice/water interface: Molecular dynamics simulations of the basal,prism, 2021 and 2110 interfaces of ice Ih. *Journal of Chemical Physics*, 114:3713–3726, 2001.
- [67] HJ. Butt, B. Cappella, M. Kappl. *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. Surface Science Reports*, 59:1–152, (2005).
- [68] K. B. Jinesh and J. W. M. Frenken. *Capillary Condensation in Atomic Scale Friction: How Water Acts like a Glue. Physical Review letters*, 96:166103, (2006).
- [69] J. Kim, D. Won, B. sung, and J. Jang. *Observation of Universal Solidification in the Elongated Water Nanomeniscus. The Journal of physical chemistry letters*, 5:737–742, (2014).
- [70] B. Basnar and I. Willner. *Dip-Pen-Nanolithographic Patterning of Metallic, Semiconductor, and Metal Oxide Nanostructures on Surfaces. Small*, 5:28–44, (2009).

- [71] J. Jang, M. Yang, and G. Schatz. *Microscopic origin of the humidity dependence of the adhesion force in atomic force microscopy*. *The Journal of Chemical Physics*, 126:174705, (2007).
- [72] K. Fei, C. Chiu, C. Hong. *Molecular dynamics prediction of nanofluidic contact angle offset by an AFM*. *Microfluid Nanofluid*, 4:321–330, (2008).
- [73] H.J. Choi, J.Y. Kim, S. D. Hong, M.Y. Ha and J. Jang. *Molecular simulation of the nanoscale water confined between and atomic force microscope tip and a surface*. *Molecular Simulation*, 35:466–472, (2009).
- [74] JA. Ko, HJ. Choi, MY. Ha,SD. Hong, and HS. Yoon. *A Study on the Behavior of Water Droplet Confined between an Atomic Force Microscope Tip and Rough Surfaces*. *Langmuir*, 26:9728–9735, (2010).
- [75] H. Kim, B. Smit and J. Jang. *Monte Carlo study on the water meniscus condensation and capillary force in atomic force microscopy*. *The Journal of physical chemistry C*, 116:21923–21931, (2012).
- [76] J. Jang, G. Schatz, and M. Ratner. *Capillary Force on a Nanoscale Tip in Dip-Pen Nanolithography*. *Physical review letters*, 90:156104, (2003).
- [77] H. Kim, L. Saha, J. Saha, and J. Jang. *Molecular Simulation of the Water Meniscus in Dip-Pen Nanolithography*. *Scanning*, 32:2–8, (2010).
- [78] S. Leroch and M. Wendland. *Influence of Capillary Bridge Formation onto the Silica Nanoparticle Interaction Studied by Grand Canonical Monte Carlo Simulations*. *Langmuir*, 29:12410–12420, (2013).
- [79] M. Dormann and HJ. Schmid. *Simulation of Capillary Bridges between Nanoscale Particles*. *Langmuir*, 30:1055–1062, (2014).
- [80] J. Saavedra, R. Rozas, P. Toledo. *A molecular dynamics study of the force between planar substrates due to capillary bridges*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426:145–151, (2014).