



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE UN CAMPO ELÉCTRICO EXTERNO SOBRE
LA TENSIÓN SUPERFICIAL DEL AGUA Y SUS MEZCLAS
CON NaCl

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA:

CARLOS QUINTANAR GARCÍA

ASESOR:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

COASESOR:

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

Toluca, Estado de México, Septiembre 2023



Índice general

1	Antecedentes	5
2	Técnica de Simulación	6
§1	Dinámica Molecular	6
§2	Interacciones a nivel atómico en dinámica molecular	7
§3	Fuerza ejercida entre átomos	7
§3.1	Las segunda ley de Newton en DM	8
§4	Tensión superficial	9
§5	Difusión y viscosidad de corte	10
§6	Campo Eléctrico	11
§7	Puentes de hidrógeno	11
3	Modelo de agua y Cloruro de Sodio	14
§1	TIP4P/ ϵ	14
§2	NaCl/ ϵ	16
4	Detalles de Simulación	18
§1	Ensamblés	18
§1.1	Ensamble NVT	18
§1.2	Ensamble NPT	19
§2	Ciclo de Dinámica Molecular	19

§3	Pasos para las simulaciones de Dinámica Molecular	20
§3.1	Campo de fuerza del sistema de interés	21
§3.2	Se introduce la topología de las moléculas	21
§3.3	Solución y ionización del sistema.	22
§3.4	Minimización de Energía.	22
§3.5	Equilibrio de sistema.	23
§3.6	GROMACS	23
5	Resultados y Discusión	27

Resumen

Mediante una simulación por ordenador se aplicó un campo eléctrico externo sobre agua en condiciones termodinámicas donde el sistema se encuentra en un equilibrio dinámico líquido-vapor. Se explora la intensidad del campo eléctrico que se encuentra en el rango $[0 - 1]\text{eV/nm}$. El análisis se llevó a cabo mediante la dinámica molecular en un ensamble isotérmico para calcular la tensión superficial y en un ensamble isotérmico-isobárico para calcular la constante dieléctrica del sistema en un sistema homogéneo. De manera paralela se hace la comparación del efecto del campo eléctrico sobre el agua más cloruro de sodio (NaCl), esto permite saber el efecto del campo eléctrico en un sistema (agua+sal) no idealizado.

Hipótesis y objetivos

Hipótesis

Un campo eléctrico externo orienta el dipolo intrínseco del agua de manera que en algún momento afecta los enlaces de puentes de hidrógeno, dando como resultado la disminución de la tensión superficial del mismo sistema. Cuando el cloruro de sodio es agregado al agua los resultados cambian, ya que toman mayor relevancia otras interacciones, además de los puentes de hidrógeno. Lo anterior lo mostraremos mediante simulaciones de dinámica molecular, calculando la tensión superficial y los puentes de hidrógeno.

Objetivos generales

Analizar a nivel molecular el efecto de un campo eléctrico externo sobre la tensión superficial del agua y la mezcla agua + cloruro de sodio.

Objetivos particulares

Calcular la tensión superficial del agua para distintas intensidades del campo eléctrico externo a tres temperaturas [280, 298, 350]K. Calcular la tensión superficial del agua más cloruro de sodio para distintas intensidades del campo eléctrico externo a tres temperaturas [280, 298, 350]K. Calcular los puentes de hidrógeno del agua y sus mezclas con NaCl a temperaturas de [280, 298, 350]K, manteniendo la presión a 1 atm. Calcular la constante dieléctrica del agua y sus mezclas con NaCl a temperaturas de [280, 298, 350]K, manteniendo la presión a 1 atm.

Introducción

El agua es un disolvente polar protico que tiene propiedades termodinámicas únicas, la llamada anomalía de agua es una de sus características [1]. Está consiste en que la densidad del líquido aumenta cuando la temperatura baja hacia el cero y alcanza un máximo ($1\text{g}/\text{cm}^3$) a 4°C y después baja a temperaturas menores [2]. Otra de sus características es que es capaz de formar una gran cantidad de puentes de hidrógeno y esto es la base del porque su tensión superficial es tan grande en comparación con otros fluidos polares tales como los alcoholes. Hay más de una forma de estimar la tensión superficial del agua, mediante experimentos [3], teoría [4] y simulación molecular [5]. Hay un trabajo interesante acerca la determinación de la tensión superficial del agua más xileno, bajo la acción de un campo eléctrico externo en el rango de $[0 - 0.9]\text{kV}/\text{cm}$, donde usan la ecuación de Young-Laplace, la cuál fue usada en la parte teórica y, además, llevaron a cabo experimentos [6]. Sin embargo, no dan explicación del porqué de sus resultados. Y esto último es precisamente lo que perseguimos en el presente trabajo. Acerca de la simulación por computadora, podemos mencionar que hasta donde sabemos, no hay un estudio sistemático a nivel molecular de la influencia de un campo externo sobre la tensión superficial del agua. Lo que si encontramos son trabajos de simulación por computadora donde calculan la tensión superficial del agua como fluido puro, pero aún hay una desviación con respecto a los datos experimentales, esto quiere decir que no existe aún el modelo de agua capaz de predecir con exactitud la tensión superficial experimental del agua [7, 9, 8, 11, 10, 12, 13]. Sin embargo, esto último no es un impedimento para llevar a cabo nuestro trabajo ya que solo necesitamos saber que ocurre de manera cualitativa al

aplicar un campo eléctrico externo al agua en equilibrio dinámico de dos fases y monitorear la variación del número de puentes de hidrógeno.

Otro trabajo de interés es el publicado por Luis-Jiménez y colaboradores donde muestran el efecto de un campo eléctrico sobre agua en estado sólido [14, 15]. Muestran que un campo eléctrico intenso es capaz de desestabilizar una estructura cristalina clatrática. En el sistema formado por agua más cloruro de sodio hallamos que son pocos los trabajos de simulación que han podido reproducir la evidencia experimental de saturación de NaCl en agua [16], sin embargo, no hay ningún trabajo acerca del mismo sistema bajo la acción de un campo eléctrico externo, nos causa interés conocer el re-arreglo estructural que provoca la perturbación externa sobre el sistema y aún mas interesantes es saber que ocurre con los puentes de hidrógeno con la presencia de la sal y el campo eléctrico.

Capítulo 1

Antecedentes

Como antecedentes podemos encontrar diferentes trabajos donde se han realizado estudios acerca del comportamiento del agua y sus mezclas con NaCl, pues el cloruro de sodio es de gran interés al ser uno de los componentes clave de los aerosoles atmosféricos.

Las técnicas de simulación molecular, como la dinámica molecular atomística, proveen un amplio panorama de estudio sobre interacciones moleculares. Es una herramienta importante para entender los fundamentos físicos en la estructura y funcionamiento de macromoléculas biológicas. No sólo provee descripciones dinámicas de las moléculas a escala atómica, sino también información valiosa para la interpretación experimental. Con el mejoramiento de algoritmos de modelación, mejores campos de fuerzas, computadoras de mayor potencia y avances experimentales, la simulación y el modelado han ampliado tanto su calidad como alcance. Problemas que se creían insuperables hace algunos años ahora son posibles. De acuerdo a una revisión preliminar, los estudios de quitosano usando estas metodologías son muy escasos.

Capítulo 2

Técnica de Simulación

1. Dinámica Molecular

La dinámica molecular es una técnica de simulación a nivel molecular por computadora que es determinista en el sentido de que las moléculas se mueven en el espacio y el tiempo siguiendo una fórmula a la cual se le llama algoritmo. Con este algoritmo podemos predecir en qué posición y qué velocidad tendrán cada una de las moléculas a un tiempo "t". De hecho, el algoritmo es una solución de la segunda ley de Newton en el caso de masa constante. En particular usamos el algoritmo salto de rana (leap-frog), junto con las condiciones de frontera periódicas y la convección de mínima imagen para simular un sistema infinito. La Dinámica Molecular nos proporciona información sobre propiedades termodinámicas y dinámicas de los sistemas de interés. Esta técnica de simulación molecular nos permite hacer análisis de sistemas simples y complejos como lo son los gases nobles y/o sistemas biológicos, por mencionar algún ejemplo.

2. Interacciones a nivel atómico en dinámica molecular

En particular, cuando se considera un conjunto de átomos interactuando entre sí, se usa como modelo de interacción a las funciones potenciales o también llamados potenciales de interacción. A partir de definir las funciones potenciales, se obtienen las fuerzas de interacción por pares entre los átomos. La dinámica molecular (DM) ocupa la fuerza de interacción para mover a los átomos más que la energía potencial.

En este ejemplo vemos que el átomo 1 ejerce la fuerza F_1 en el átomo 2 mientras que el átomo número 2 ejercerá la fuerza F_2 en el número uno con la misma magnitud, pero en sentido contrario, de igual manera el átomo número 1 también ejerce la fuerza F_1 en el átomo número 3 y viceversa, el átomo número 3 ejercerá una fuerza F_3 de la misma magnitud, pero dirección contraria como indica la 3era ley de Newton. De forma similar todos los átomos en el sistema ejercerán fuerza entre ellos. Véase la imagen.

La fuerza que cada átomo esta ejerciendo uno en el otro definirá su velocidad, entre mas alta la magnitud de la fuerza, mayor será su desplazamiento.

3. Fuerza ejercida entre átomos

¿Cómo calcular la fuerza que los átomos estan ejerciendo entre unos y otros?

Para tener una idea acerca de las caídas, necesitamos saber las interacciones interatómicas presentes en los átomos.

- Interacción covalente

- Interacción de Coulumb
- Interacción de Van Der Waal's
- Átomos de Hidrogeno
- Interacciones electrónicas,etc.

A. Las interacciones co-valentes están formadas debido a la compartición mutua de los electrones entre los átomos, este enlace se considera un enlace muy fuerte entre los átomos.

B. Las interacciones de Coulomb son interacciones electrostáticas, las culaes pueden ser definidas como la magnitud de la fuerza de atraccion o repulsión entre los dos cuerpos cargados, y esta fuerza es directamente proporcional al producto de la magnitud de las cargas e inversamente proporcional al cuadro de la distancia entre ellas.

C. Las interacciones de Van Der Waal's son desarrolladas cuando los dos diferentes objetos se acercan lo suficiente tal que su nube electrónica exterior apenas se toca, esto induce fluctuaciones de carga que reciben opuestos polos y atracción.

D. El cuarto tipo de interacción son los puentes de hidrogeno, estos puentes de hidrogeno, estos puentes se desarrollan entre elementos altamente electro negativos como el nitrógeno o el oxigeno y átomo de hidrogeno altamente electro positivo. NOTA: El hidrogeno, el cual va a ser un puente, debe ser covalentemente adjuntado con el propio elemento altamente electronegativo.

3.1. Las segunda ley de Newton en DM

Como mencionamos, la dinámica molecular utiliza las leyes de Newton para estudiar el comportamiento de las moléculas a través del tiempo.

1era Ley de Newton: Todo cuerpo permanece en su estado de reposo o movimiento uniforme a menos que sobre él actúe una fuerza externa

2da ley de Newton: La fuerza es igual a la masa por la aceleración producida en el cuerpo.

3ra ley de Newton: Si un cuerpo ejerce una acción sobre otro, este producirá otra fuerza de la misma intensidad pero opuesta sobre el primero.

Para cada una de las N partículas que conforman un sistema se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento usando la segunda ley de Newton:

$$\vec{F} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

de donde m_i, r_i y F_i representan la masa, posición y la fuerza respectivamente, fuerza que actúa sobre la partícula i debida a las $N-1$ partículas restantes.

4. Tensión superficial

De forma simple podemos definir a la tensión superficial como:

"La magnitud de la fuerza que controla la forma de un líquido" [1]

Para obtener la tensión superficial se usa su definición mecánica:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz}(z) \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx}(z) + P_{yy}(z) \rangle \right] \quad (2.2)$$

de donde L_z es la dimensión de la caja cuya orientación es perpendicular al área interfacial y $1/2$ representa el uso de dos interfaces. Basicamente, la tensión superficial se obtiene al

tomar la diferencia de la presión normal a la superficie y la presión tangente a la misma. Las componentes ($P_{\alpha\beta}$) de la presión se obtienen a través de la expresión siguiente

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i (v_i)_\alpha (v_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i<j}^N (\mathbf{F}_{ij})_\alpha \cdot (\mathbf{r}_{ij})_\beta \quad (2.3)$$

donde V es el volumen de la celda de simulación, N es el número de átomos. \mathbf{F}_{ij} es la fuerza de interacción por pares y \mathbf{r}_{ij} es el vector de separación entre los átomos i y j .

5. Difusión y viscosidad de corte

La difusión y viscosidad de corte son propiedades de transporte que usualmente se estiman para caracterizar un sistema de interés. El primero da cuenta de la movilidad de un sistema y el segundo nos da información de la oposición al movimiento de parte de sistema. Las expresiones matemáticas usadas para estimar estas mismos dos coeficiente de transporte son escritos a continuación [1]: La difusión

$$D = \frac{|r_i - r_j|^2}{6\Delta t} \quad (2.4)$$

donde Δt es el intervalo de tiempo usado en la simulación, y $|r_i - r_j|^2$ es el desplazamiento cuadrático medio. Y la viscosidad de corte se expresa como

$$\eta = \frac{P_{xy}}{\nabla u} \quad (2.5)$$

donde ∇u es la rapidez de deformación del fluido y P_{xy} es el tensor de presiones en la parte oblicua.

6. Campo Eléctrico

El campo eléctrico externo nos da información de la fuerza externa que experimenta una carga eléctrica. Para simular un aperturbacion electrica externa sobre el sistema de interes usamos la expresion de un pulso electrico oscilante [18]

$$E(t) = E_0 \exp \left[-\frac{(t - t_0)^2}{2\nu^2} \right] \cos[\omega(t - t_0)] \quad (2.6)$$

donde E_0 es la intensidad del campo eléctrico, ν es la amplitud del pulso eléctrico, $w = 2\pi c/\lambda$ es la frecuencia angular siendo λ la longitud de onda de la perturbación eléctrica y c la velocidad de la luz. Para el caso de que se desee un campo eléctrico externo estático solo se fija el valor $\omega = 0$ y para un campo eléctrico no pulsado sino constante se fija $\nu = 0$. Finalmente, t_0 es el tiempo para llegar al pico de la intensidad de campo. En este trabajo usaremos un campo eléctrico estático y constante como perturbación externa dirigido en la direccion "z".

7. Puentes de hidrógeno

Se le llama enlace de hidrógeno y/o puente de hidrógeno a la interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno (H) y otro átomo con carga contraria en exceso, es posible hallar enlaces por puente de hidrógeno con los átomos de oxígeno (O2), nitrogeno (N) o fluoruro (F2). Estos constituyen los puentes de hidrógeno comunes formando grupos funcionales importantes a saber: el grupo funcional hidroxilo (OH), el grupo amino (NH) o el grupo funcional de fluoruro de hidrógeno (HF) [20].

El átomo de hidrógeno tiene asociada una carga parcial positiva y se le nombra átomo donante, mientras que los átomos de oxígeno, nitrógeno y fluoruro tiene asociada una carga parcial negativa y se les denomina átomos aceptores del enlace. De manera que podemos encontrar dos casos particulares en los enlaces por puente hidrógeno: como donante o dador de hidrógenos y como aceptor o receptor de hidrógenos. El enlace por puente de hidrógeno no es permanente y es menos energético en comparación de enlaces covalentes. La formación de dichos puentes de hidrógeno tienen como consecuencia de que algunas sustancias experimentan un cambio en sus propiedades termodinámicas, como por ejemplo el punto de ebullición de una sustancia donde el enlace por puente de hidrógeno esta presente.

Se emplea un criterio geométrico para reconocer si se forman puentes de hidrógeno en un sistema, se considera que la distancia máxima entre un átomo de hidrógeno de una molécula de agua y otro átomo de oxígeno de otra molécula de agua es de

$$r < r_{EH} = 0.35nm \quad (2.7)$$

Y el ángulo mínimo entre los enlaces $O_{donante} - H \cdots O_{aceptor}$,

$$\alpha < \alpha_{EH} = 30^\circ \quad (2.8)$$

La figura xx muestra de manera geométrica el criterio para establecer un puente de hidrógeno

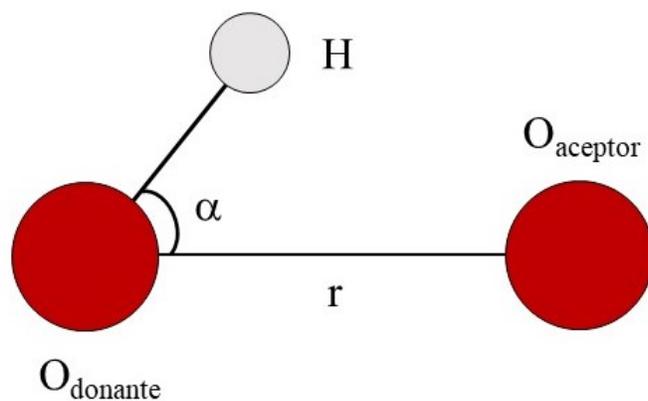


Figura xx. Criterio formación de puentes de hidrógeno

La molécula de agua forma cuatro enlaces por puente de hidrógeno, dos de los cuales se forman por medio de los átomos de hidrógeno, y otros dos más se forman por medio del par de electrones de valencia no compartidos (par solitario) del átomo de oxígeno.

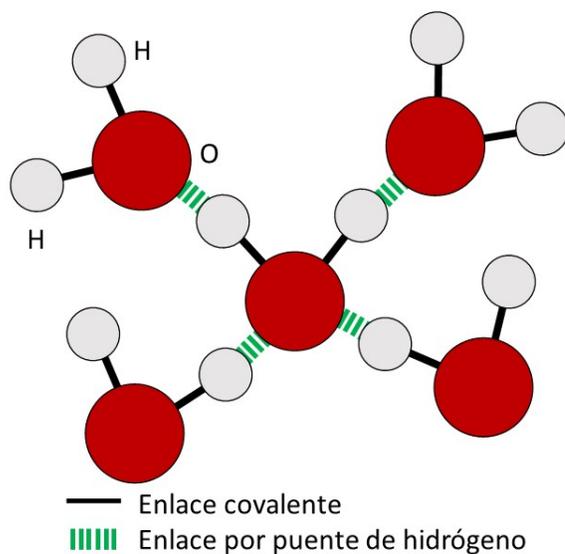


Figura xx. Puentes de hidrógeno

Capítulo 3

Modelo de agua y Cloruro de Sodio

Existen diferentes diferentes modelos moleculares de agua que nos apoyan a describirla como el SPC y el TIP3P, en el presente trabajo se utilizo el modelo TIP4P/ ϵ el cual es un modelo rígido no polarizable de cuatro sitios.

El cloruro de sodio (NaCl) es un haluro metálico con capacidad de sustitución de sodio y cloruro y aparece como un sólido cristalino blanco. El campo de fuerza empleado para la descripción del NaCl se basa en un conjunto de potenciales radiales de pares partícula-partícula que implican las fuerzas de Lennard-Jones y de Coulomb. Los modelos NaCl/ ϵ junto con el agua TIP4P/ ϵ proporcionan una buena aproximación para el estudio de las soluciones electrolíticas, y tienen la particularidad de que ambos modelos reproducen la constante dieléctrica experimental de cada fluido.

1. TIP4P/ ϵ

El modelo de agua TIP4P predice que los aniones inducen una formación más rápida de grupos de agua que cationes de la misma magnitud de carga

En este modelo hay una sola interacción Lennard-Jones LJ sitio en el oxígeno y cargas electrostáticas en los hidrógenos mientras que la carga negativa se coloca en un sitio M a lo largo de la bisectriz del ángulo H—O—H y coplanar con el oxígeno e hidrógenos.

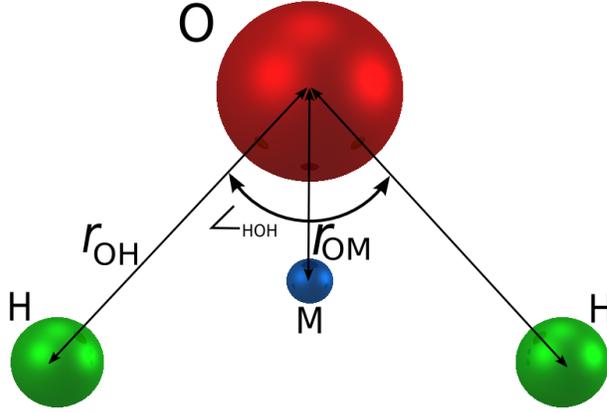


Figura xx. Modelo de agua de 4 sitios: imagen tomada de la web.

http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/File:Four_site_water_model.png

Particularmente, este modelo de agua reproduce la constante dieléctrica experimental [13] entre otras propiedades termodinámicas. Este mismo modelo es rígido, es decir que los enlaces son rígidos así como el ángulo entre los hidrógenos y el oxígeno, de manera que las interacciones son intermoleculares las cuales se modelan mediante la suma de los potenciales de interacción de Lennard-Jones y Coulomb, las cuales se escriben a continuación.

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \lambda_i \lambda_j \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.1)$$

Dónde r_{ij} es la distancia entre los sitios; i y j , q_i es la carga eléctrica del sitio; i , ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_{ij} es la profundidad potencial, y σ_{ij} son los diámetros de los átomos y cuando $i \neq j$ se usan las reglas de combinación.

2. NaCl/ ϵ

El campo de fuerza empleado para la descripción del NaCl en la solución acuosa se basa en un conjunto de potenciales radiales de pares partícula-partícula que involucran distribuciones de LennardJones (LJ) y Coulomb al igual que para el modelo de agua como fluido puro.

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \lambda_i \lambda_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.2)$$

Los parámetros involucrados son los mismos que en el caso del agua. Aunque los valores numéricos usados cambian al fijarse la molécula a usarse y también depende de cada modelo ya publicado o determinado de manera expresa.

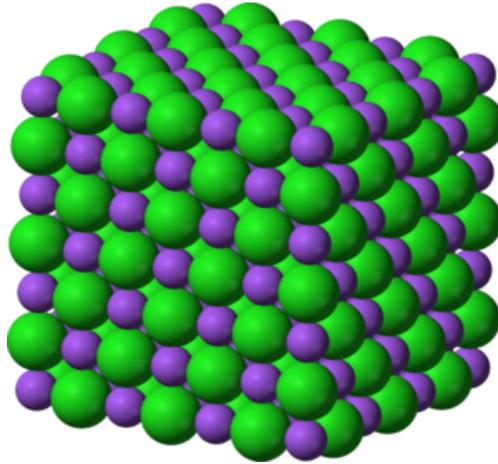


Figura xx. cristal de NaCl. Imagen tomada de la web.

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-chloride-3D-ionic.png>

Este modelo de cloruro de sodio tiene la particularidad en que reproduce la constante dieléctrica experimental [17]

Suponemos que el agua y los potenciales iónicos son compatibles entre sí. Esto significa que las interacciones cruzadas entre las moléculas de agua y los iones se pueden calcular usando Lorentz-Berthelot (LB) en conjunto con los principios del potencial de Leonard Jones [23].

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left[\frac{\sigma_{\alpha\alpha}\sigma_{\beta\beta}}{2} \right] \quad ; \quad \xi_{\alpha\beta} = \sqrt{\xi_{\alpha\alpha}\xi_{\beta\beta}} \quad (3.3)$$

Capítulo 4

Detalles de Simulación

1. Ensamblajes

El espacio fase Γ se construye con las variables de posiciones y momentos generalizados (q y p) en $3N$ dimensiones, en el se maneja el concepto de ensamble, este último se define como el conjunto de estados accesibles de un sistema bajo ciertas condiciones termodinámicas. El sistema de interés está compuesto por N átomos de manera que la evolución del sistema se analiza usando un ensamble en particular. Se identifican diferentes tipos de ensamble, a continuación se mencionan algunos de los más usados

1.1. Ensamble NVT

En el ensamble isotérmico las variables independientes son: el número de partículas, N , el volumen, V , y la temperatura, T . En este tipo de ensamble cada elemento que forma parte del mismo está en equilibrio térmico con los alrededores, además, el volumen y el número de

átomos de cada sistema permanece fijo. La función de partición isotérmica es:

$$\Delta(N, V, T) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, T) e^{\beta E} \quad (4.1)$$

Para alcanzar el equilibrio térmico, se uso el termotato de Nosé-Hoover y se llevaron a cabo 2×10^6 pasos de simulación y para hacer los promedios se realizaron 18×10^6 pasos extra de simulación

1.2. Ensamble NPT

En el ensamble isotérmico-isobárico las variables independientes son: el número de partículas, N , la temperatura, T , y la presión, P . En este caso, cada sistema que constituye el ensamble está en equilibrio térmico y mecánico con los alrededores, y el número de átomos de cada sistema permanece fijo. La función de partición isotérmica-isobárica es:

$$\Delta(N, T, P) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{\beta E} e^{\beta PV} \quad (4.2)$$

Para alcanzar el equilibrio térmico y el mecánico al mismo tiempo, se usaron el termotato de velocidades de reescalamiento y el barostato de Berendsen, respectivamente. Para llegar al equilibrio se llevaron a cabo 2×10^6 pasos de simulación de dinámica molecular y para hacer los promedios se realizaron 18×10^6 pasos más de simulación.

2. Ciclo de Dinámica Molecular

Supongamos que tenemos un átomo a un tiempo cero ($t = 0$) y anotamos su velocidad inicial. Hay una interacción por pares entre los átomos, misma que se cuantifica a traves de la energía y su fuerza. Si conocemos la fuerza de interaccion entre cada dos atomos asi como la

masa de cada átomo podríamos calcular también su aceleración potencial, con la información de la aceleración podremos hacer una predicción de cual sería la siguiente posición potencial del átomo en el espacio después de cierto tiempo. Por ejemplo, a $t = 1\text{ps}$ (picosegundo), nuestro átomo tendrá una nueva posición, en el espacio en un tiempo particular. Tendremos que calcular su nueva interacción a través de la energía y fuerza, usando su nueva posición, también usando su fuerza y su masa calcularemos su nueva aceleración, y así sucesivamente.

La aceleración nos ayudará a hacer la predicción de cual será la siguiente posición del átomo en el espacio después de cierto periodo de tiempo, por ejemplo, a $t = 2\text{ps}$ y así repetiríamos todos los pasos una y otra vez.

En resumen, acerca de la simulación de Dinámica Molecular podemos decir lo siguiente: 1ero Tenemos que saber su posición en el espacio. 2do Tenemos que saber la interacción potencial del átomo con otros átomos 3ero Con la información de su posición, calculamos su fuerza 4to Usando la fuerza calculamos la aceleración. 5to Finalmente la aceleración nos dejara saber la posición potencial de los átomos en el espacio después de cierto periodo de tiempo.

3. Pasos para las simulaciones de Dinámica Molecular

A continuación, se enlistan los pasos básicos para entender la ejecución de las simulaciones de DM.

- Preparación de la configuración inicial.
- Preparación del archivo de la topología del sistema de interés.
- Solución y ionización del sistema.

- Minimización de Energía.
- Equilibrio de sistema (isotérmico, isotermico-isobárico).
- Correr las simulaciones de Dinámica Molecular.

Para las simulaciones en la interfase líquido-vapor, la configuración inicial se consigue colocando N moléculas en un arreglo cristalino cubico centrado en la s cara (FCC por sus siglas en inglés) en un capa con densidad correspondiente al líquido rodeada de vacío, lo que arroja como resultado una caja de simulación alargada llamada paralelepipedo. Por otro lado, para configuración inicial para un fluido homogéneo se usa una celda de simulación cúbica donde se alojan M moléculas en un arreglo FCC. En ambos casos se implementan las condiciones de frontera periódicas y la convención de mínima imagen para simular un sistema infinito, las moléculas se mueven usando el algoritmo salto de rana.

3.1. Campo de fuerza del sistema de interés

Puede haber dos tipos diferentes de fuentes de campo de fuerza del sistema de interés. Uno es un banco de datos de estructuras y de campos de fuerza como por ejemplo los modelos OPLS-AA y TraPPE. La segunda fuente, sería el cálculo y determinación del campo de fuerza del sistema de interés por medio de cálculos ab-initio o primeros principios.

3.2. Se introduce la topología de las moléculas .

La topología contiene toda la información necesaria para definir la molécula dentro de la simulación. Este archivo se prepara usando el campo de fuerza.

El campo de fuerza es usado para modelar como los átomos y moléculas interactúan entre si a nivel molecular. Es decir, cuatro esferas nos ayudaran a calcular la interacción, la energía y la fuerza.

3.3. Solución y ionización del sistema.

En este paso se crea una caja alrededor de la proteina y agregamos agua en ella para disolver la proteína, esto ultimo para acercarla a la realidad ya que el 70 % de los índices de proteína están presentes en el citoplasma y el citoplasma está compuesto por agua. Incluso acercaremos la simulación mas a la realidad en este trabajo al añadir el cloruro de sodio. (NaCl).

3.4. Minimización de Energía.

En este proceso llevamos la estructura de energía potencial a su estado mínimo posible tal que tengamos quizás una configuración estructural estable. Al realizar cada paso de minimización, este corresponderá a un conjunto diferente de coordenadas que representan el estado de menor energía potencial de nuestra molécula.

Las velocidades iniciales (v_i) se seleccionan de una distribución Maxwell-Boltzmann a temperatura 280K, 290K y 350k

$$P(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_b T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2K_B T}\right) \quad (4.3)$$

donde $P(v_i)$ es la probabilidad de que a un átomo i con masa m_i tiene una velocidad v_i a temperatura T . Las velocidades necesitan ser ajustadas demodo tal que el momento total

del sistema sea nulo, evitando que la simulación de nuestra caja falle [24].

3.5. Equilibrio de sistema.

Esta fase de equilibrio no es más que traer a todos los corredores a un solo punto antes de que comience la carrera. En simulaciones de dinámica molecular, los átomos de las macromoléculas y del disolvente circundante se someten a relajación antes de que el sistema alcance su estado estacionario.

3.6. GROMACS

En esta ocasión el número de pasos será de 2,000,000 con viscosidad de corte promedio de 0.017 y razón de deformación (α) de 0.0345

Módulos básicos de GROMACS

- `pdb2gmx`: Este módulo preparará el archivo de topología usando el campo de fuerza.
- `solvate`: Este será usado para poner la proteína en nuestro sistema de agua
- `grompp`: Este nos permitirá crear los archivos de entrada de los átomos de nuestra molécula (input files. `tpr`)
- `hbonds`: Convierte los puentes de átomos de hidrógeno en restricciones.
- `genion`: Usaremos este módulo para la ionización y neutralización del sistema.

- mdrun: Este módulo será usado para la minimización de energía, nivelar y sobre todo correr nuestra simulación de dinámica molecular.

Argumentos utilizados

- -f: Especifica el nombre del archivo de entrada
- -o: Especifica el nombre del archivo de salida
- -p: Procesa o actualiza el archive existente.
- -c: Especifica la entrada del archive de coordenadas.
- -s: Especifica y proporciona el archivo .tpr para los iones.

Extensiones de archivo

- mdp: Contendra los parametros de nuestra simulación.
- gro: Contendrá la estructura de nuestra molécula.
- xvg: Para graficar nuestros resultados en xmgrace.
- tpr: Contiene la estructura inicial y todos los parámetros de la simulación, así como la topología molecular.
- trr: Contiene la trayectoria de la simulación.

Parametros utilizados

- nsteps: Máximo número de pasos de integración. En nuestra simulación fueron diez millones de pasos, $nsteps = 10\ 000\ 000$, dentro de nuestro file.mdp
- md: Es el algoritmo de salto para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton.

- ndx: Es nuestro archivo índice que contiene los conjuntos de átomos definidos por nuestra simulación.
- hbonds: Es un script que calcula los puentes de hidrogeno.
- diff: Es nuestra instrucción para calcular la difusión.

Orden de la simulación en GROMACS

Para llevar a cabo la simulación en GROMACS tenemos archivos del tipo: file.top que contiene la topología de nuestra molécula, gromacs.gro que contiene las coordenadas iniciales y el archivo file.mdp que contiene los parámetros, tales como: el número de pasos, atmósfera, temperatura, presión, campo eléctrico, etc., para nuestra simulación de dinámica molecular.

Combinamos el archivo .gro y el archivo .top para crear un nuevo archivo con la extensión .tpr mediante la instrucción grompp, adicionalmente, con la orden mdrun, se ejecutaran las instrucciones contenidas en el archivo con la extensión .tpr para nuestra tarea. Llamaremos a nuestro ejecutable ef.ll, con las instrucciones para iniciar la simulación, se procede a correr cada simulación o corrida con nsteps = 10 millones de pasos pasos, con ayuda del cluster , cada corrida tomara aproximadamente 24hrs. Al término de la simulación, se obtienen una serie de archivos con la información a analizar: un archivo con extensión .gro que contiene la estructura final de la simulación, un archivo .trr que contiene la trayectoria y las velocidades de cálculo.

Algunos comandos de GROMACS utilizados fueron: energy, el cual crea un archivo con extensión .xvg que podrá usarse para representar una característica termodinámica del sistema a lo largo de la simulación y hbond , que analiza los puentes de hidrógeno y veremos a mas detalle a continuación.

Puentes de hidrógeno: Para el cálculo de los puentes tenemos nuestro script (hbonds) con lo siguiente:

```
gmx hbond -f file.trr -s file.tpr -n index.ndx -b 6000 -num hydrogen-bonds.xvg
```

Dicho script incluye `gmx`, que es el comando para correr/iniciar la tarea. Por lo tanto, `gmx hbond`, es la instrucción para iniciar con el cálculo y análisis de los puentes de hidrógeno.

Creamos las carpetas necesarias, calculamos la difusión con nuestro script `diff`, generamos nuestro índice, copiamos, salvamos y obtenemos nuestro archivo `xvg`.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

En este capítulo se incluyen los resultados más relevantes obtenidos de esta tesis. Para calcular la tensión superficial se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico en un rango de temperatura $T = [280 - 350]K$, y para calcular propiedades termodinámicas en bulto se realizaron simulaciones en el ensamble isotérmico-isobárico. Se usó el modelo del agua TIP4P/ ϵ y el modelo del cloruro de sodio (NaCl, sal común) NaCl/ ϵ .

En la figura 1 se observa el comportamiento de la tensión superficial al variar el campo eléctrico externo de 0 a 1 V/nm. Entre más intenso es el campo eléctrico más debilitada resulta la tensión superficial y este efecto se observa aún más remarcado cuando aumenta la temperatura. Esto es, la perturbación externa se suma a la agitación térmica para debilitar la tensión superficial.

Se muestra una zona muy estrecha donde parece que la curva de tensión superficial describe una curva horizontal, o también llamo *plato*. Si ahora agregamos una porción pequeña de cloruro de sodio al agua, y calculamos nuevamente la tensión superficial, hallamos curvas un poco diferentes con respecto a las mostradas en la figura 1. En la figura 2, mostramos las curvas obtenidas al agregar una concentración de sal del 1.96 %

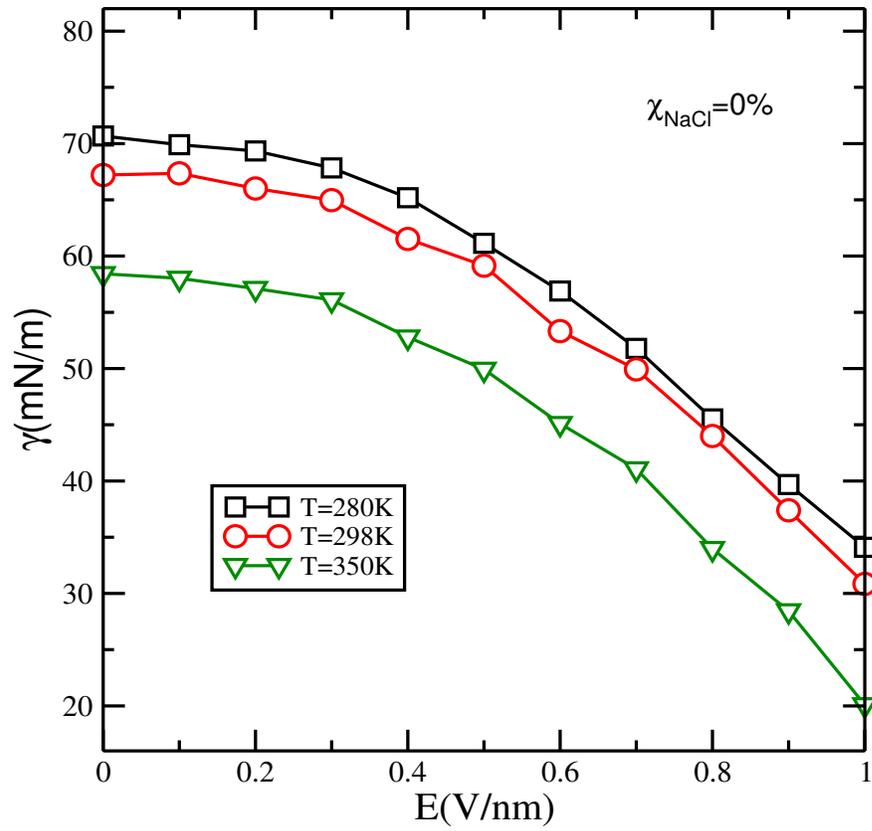


Figura 1. Tensión superficial como función del campo eléctrico. Se usan tres valores para la temperatura 280K, 298K y 350K.

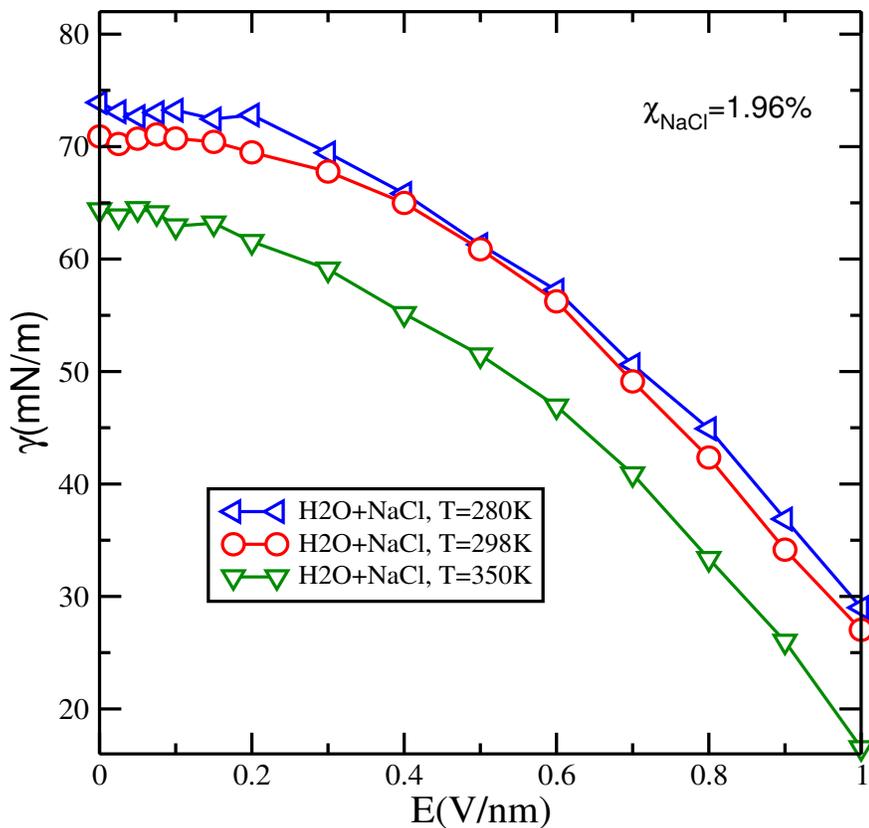


Figura 2. Tensión superficial de la mezcla H2O-NaCl como función del campo eléctrico externo. Se exploran tres temperaturas mismas que se indican en el recuadro.

Se observa en la figura 2 que la tensión superficial de la mezcla se debilita al aumentar la temperatura y que la perturbación externa incrementa tal debilitamiento.

Por otro lado, si aumentamos la concentración de sal común al agua, digamos 3.5 %, observamos el mismo comportamiento que el mostrado en la figura 2 pero con la diferencia que en campo eléctrico igual a cero la tensión superficial creció con solo agregar la sal. Es decir, la sal aumenta ligeramente la tensión superficial. Esto se observa en la figura 3

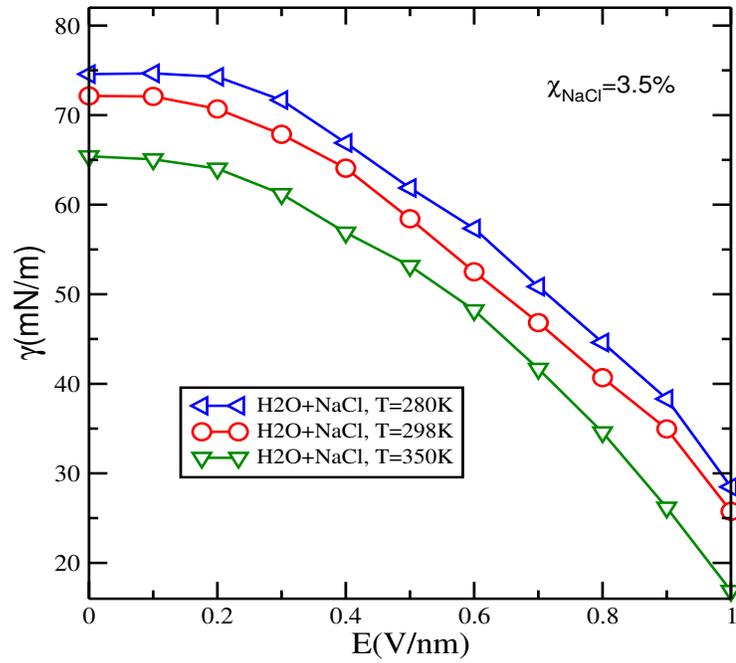


Figura 3. Tensión superficial de H₂O-NaCl variando el campo eléctrico externo.

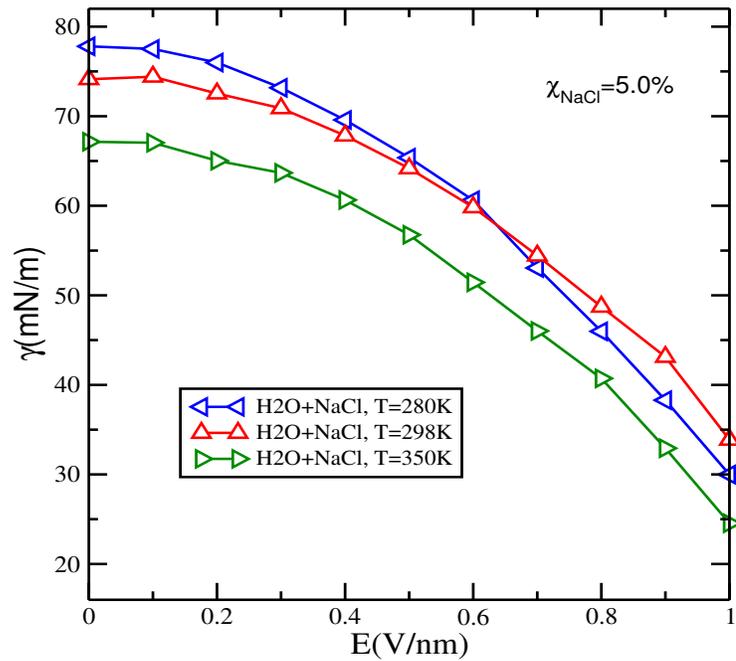


Figura 4. Tensión superficial de la mezcla acuosa del sal como función del campo eléctrico.

La figura 4 muestra las curvas calculadas para la tensión superficial usando una concentración de cloruro de sodio del 5 %.

Se observa que las curvas correspondientes a las temperaturas 280K y 298K se cruzan en la vecindad de una intensidad de campo eléctrico de 0.6V/nm. En todos los casos la tensión superficial crece ligeramente al aumentar la concentración de sal común en el agua.

Al parecer la tensión superficial del agua crece ligeramente cuando se agrega cloruro de sodio en todas las temperaturas exploradas. La mezcla acuosa decrece cuando aumenta la temperatura y esta disminución se ve intensificada cuando la magnitud del campo eléctrico aumenta.

La figura 5 muestra la tensión superficial a una sola temperatura variando la concentración del cloruro de sodio.

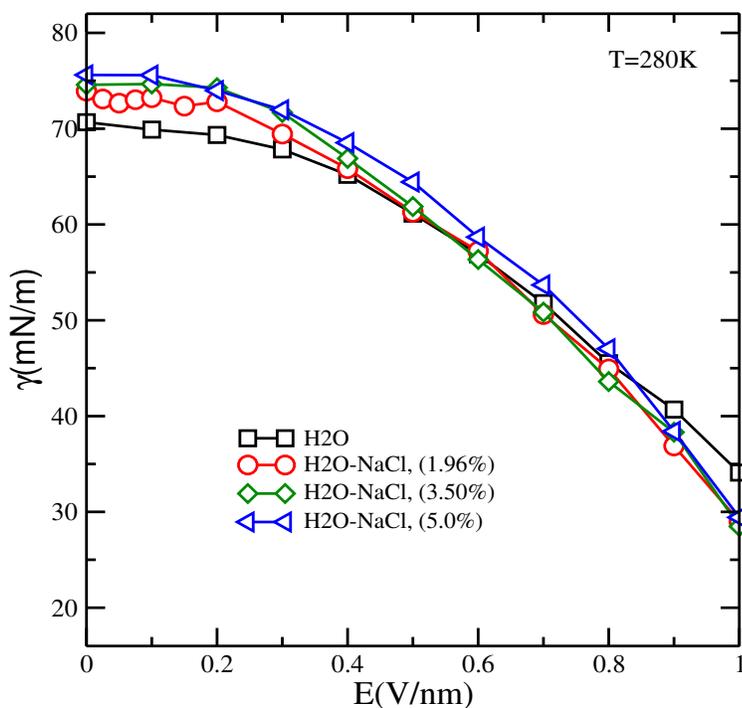


Figura 5. Tensión superficial de la mezcla H2O-NaCl a temperatura de $T = 280K$. La concentración de sal común varía 1.96%, 3.5% y 5.0%. También se incluye la curva para el agua como fluido puro.

Las curvas mostradas en la figura 5 se observa que para el caso del agua como fluido puro, esta misma se cruza con el resto de curvas aproximadamente en una intensidad de campo eléctrico de 0.6V/nm . Inicialmente la curva que corresponde al agua sin cloruro de sodio es menor que el caso de agua con sal común y dicha curva crece cuando la concentración de sal aumenta. Sin embargo, después de una intensidad de campo de 0.4V/nm las curvas con concentraciones bajas de sal se acercan una a otra haciendo difícil su identificación. La curva obtenida a una concentración del 5% solo se junta con las otras dos curvas anteriores a intensidades del campo eléctrico igual 1V/nm .

La figura 6, los resultados obtenidos cuando la temperatura se fijó en 298.15K .

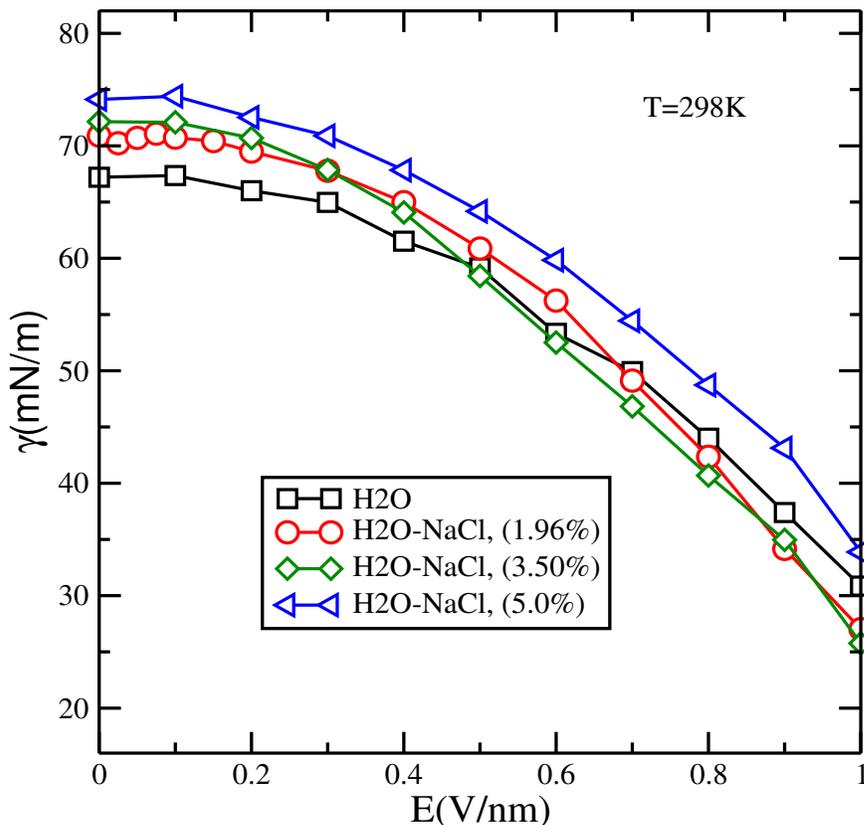


Figura 6. Tensión superficial como función del campo eléctrico a $T = 298.15\text{K}$.

A esta temperatura la curva obtenida con la concentración del 5.0 % de NaCl, muestra estar por arriba de las otras curvas a concentraciones de sal común más bajas. A concentraciones más bajas, las curvas se cruzan a una magnitud de campo eléctrico de alrededor de 3V/nm.

La figura 7 muestra curvas obtenidas a una temperatura de 350.15K usando tres concentraciones de cloruro de sodio 1.96 %, 3.5 % y 5.0 %.

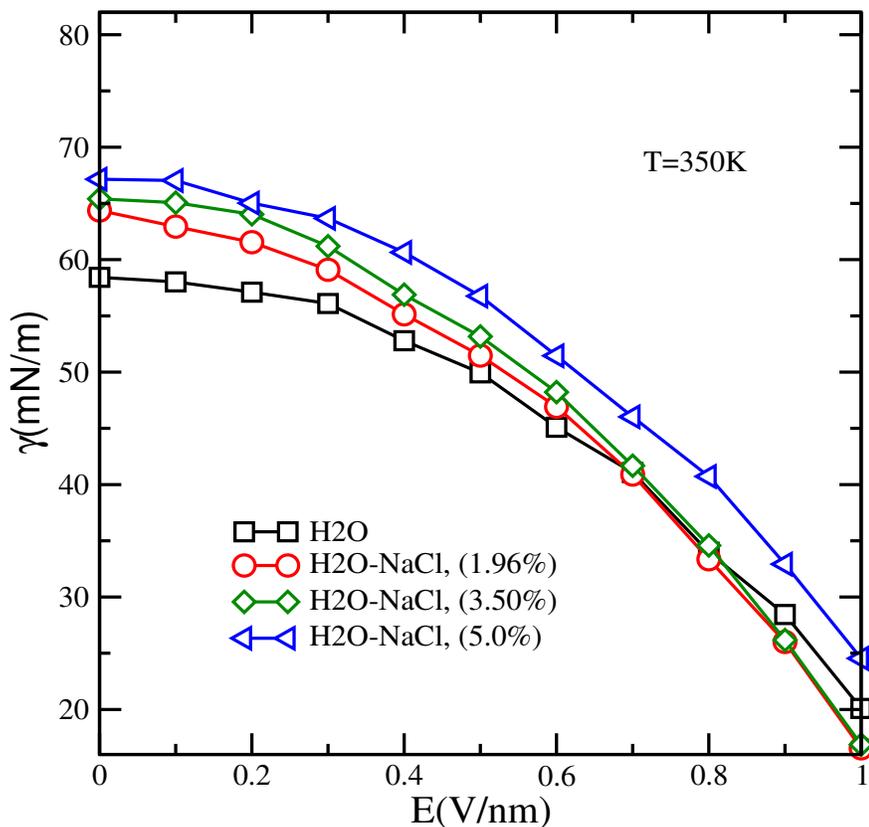


Figura 7. Tensión superficial de la mezcla agua y cloruro d sodio a T=250K.

De forma equivalente a la figura 6, ahora se observa que la curva obtendia con la mayor de las concentraciones no se cruza con el resto de las otras curvas, de hecho, esta misma curva se ve claramente separada del resto. Las otras curvas se cruzan alrededor de un campo de intensidad de 0.7V/nm.

La figura 8 muestra las curvas mostradas anteriormente en solo tres ventanas, esto permite hacer una comparación de forma directa pero se pierden algunos detalles por estar tan cerca las curvas unas con otras.

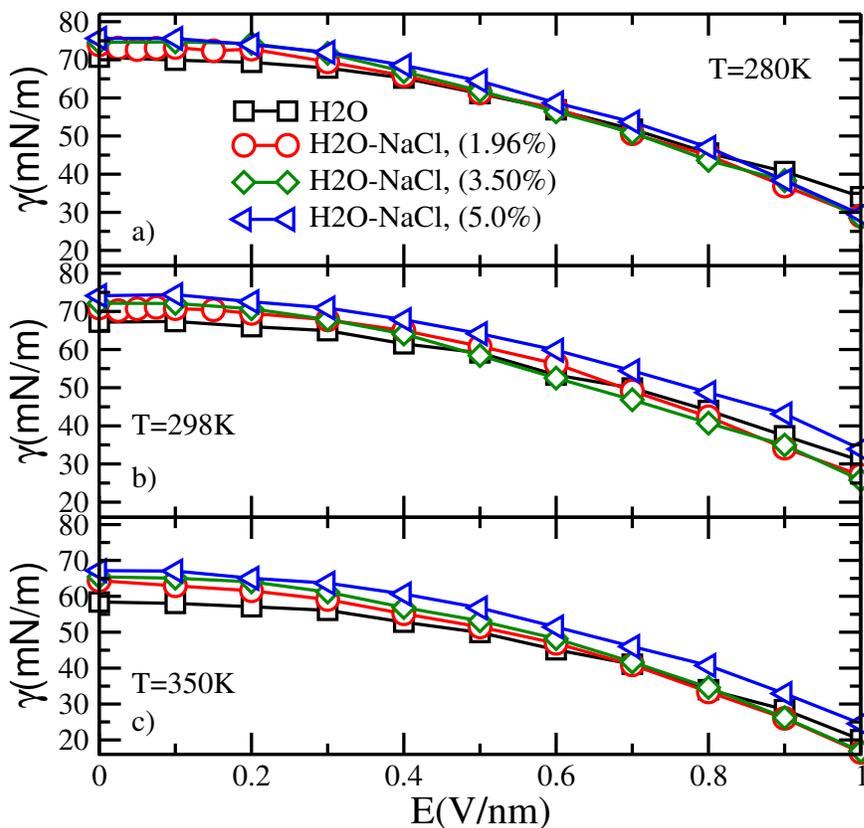


Figura 8. Curvas de tensión superficial como función del campo eléctrico externo. Se incluyen las curvas obtenidas a tres temperaturas a) $T=280K$, b) $T=298K$ y c) $T=350K$.

Después de revisar las figuras anteriores, se puede mencionar que las curvas de tensión superficial aumentan ligeramente al aumentar la concentración de sal común. A bajas temperaturas ($T = 280K$) la competencia energética entre agua y los iones de sodio y cloro es relevante, pero conforme aumenta la temperatura a $T = 298K$ y $T = 350K$ hay un reacomodo de las moléculas y esto provoca que el decaimiento de la tensión superficial muestre un comportamiento diferente donde las curvas se cruzan a intensidades de campo eléctrico cada vez más

grandes.

En la Tabla I se observan propiedades termodinámicas de la mezcla H₂O-NaCl a T=280K y T=350K. Además se usan dos intensidades del campo eléctrico de 0 y 1 V/nm.

En la Tabla I se observa que el número de puentes de hidrógeno crecen ligeramente al aumentar la intensidad del campo eléctrico externo aplicado sobre el agua y sobre la solución acuosa. La difusión del agua decrece y la viscosidad de corte crece al aumentar la intensidad del campo eléctrico. Finalmente, mencionamos que la constante dieléctrica decrece al aumentar el campo eléctrico. En lo que sigue haremos una discusión para explicar de una manera consistente los resultados obtenidos en este trabajo.

El agua que esta compuesta por tres átomos unidos por enlaces permanentes llamados, enlaces covalentes, uno de ellos es oxígeno, y dos átomos de hidrógeno conformado en forma tetraédrica. Si este fluido se considera en fase líquida se puede observar que contiene tres tipos de fuerzas intermoleculares, a saber, las fuerza de dispersión de London, las fuerzas proveniente de las interacciones dipolo-dipolo y las fuerzas de puentes de hidrógeno. Pero cuando se agrega cloruro de sodio, que presenta un enlace eléctrico fuerte, se convierte en solución de NaCl, este último compuesto se ioniza como Na^+ y Cl^- . De hecho, cuando el cloruro de sodio se mezcla con agua, la llamada sal común se disuelve en el agua debido a que los enlaces covalentes del agua son más fuertes que el enlace iónico que esta presente en el cristal de cloruro de sodio. El tipo de fuerza intermolecular que surge es la interacción ion-dipolo, la cual es más fuerte que aquella relacionada con la formación de puentes de hidrógeno. En particular los iones sodio se sienten atraídos por los oxígenos del agua y los iones de cloro se sienten atraídos por los hidrógenos del agua, respectivamente. Vale la pena mencionar que la disociación de la sal en agua hace que se interrumpa la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, pero al mismo tiempo, se observan las fuerzas provenientes de la interacción atractiva ion-dipolo las cuales son más fuertes que las correspondientes a los puentes de hidrógeno. De manera que, son 4 los tipos de fuerza presentes en el sistema

agua-sal, por lo que sumadas estas interacciones mencionadas líneas arriba provocan que las moléculas que conforman la solución acuosa se mantengan aun más unidas lo que lleva a obtener una tensión superficial mayor.

Si además de agregar cloruro de sodio al agua, se aplica un campo eléctrico externo sobre la solución acuosa se observa que la tensión superficial muestra una zona estrecha que denota estabilidad hasta un campo eléctrico no muy intenso y posteriormente las curvas de tensión superficial decaen a valores menores, es decir su correspondiente pendiente se convierte en negativa. Tomando en cuenta los valores de los puentes hidrógeno contenidos en la Tabla I, podemos mencionar que la fuerza que resulta debilitada es la interacción nueva, ion-dipolo, que es más fuerte que la fuerza relacionada a puentes hidrógeno, así que esto explica porque aumenta ligeramente el número de puentes de hidrógeno al aumentar el campo eléctrico, y a la vez, decae el valor numérico de la tensión superficial.

Conclusiones

Se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular en un ensamble canónico para calcular la tensión superficial del agua sometida a la acción de un campo eléctrico externo. Como resultado relevante se observa que la curva de tensión superficial se debilita conforme aumenta el campo eléctrico, además, si la temperatura es cada vez mayor entonces la curva de tensión superficial es una curva por debajo de las correspondientes a una temperatura menor.

Al agregar cloruro de sodio al agua, se observa que la tensión superficial aumenta. Aunque la sal común debilita los puentes de hidrógeno, la interacción iones de cloro y de sodio con el agua da origen a las interacciones a través de fuerzas ion-dipolo las cuales son más fuertes que los puentes de hidrógeno, de manera que provoca que las moléculas se junten aun más y aumente la tensión superficial.

Después de aplicar el campo eléctrico externo a la solución acuosa de sal se observa que la curva de tensión superficial describe una zona horizontal estrecha, y posteriormente, disminuye conforme aumenta la intensidad de la perturbación externa. Hay un comportamiento que alcanzamos a observar y que es sistemático, la curva de tensión superficial del agua como fluido puro se cruza con las curvas que corresponden a la solución acuosa de sal. Esto es, la curva del agua como fluido puro tiende a cero más lentamente respecto del resto de las curvas.

Como resumen, podemos decir que la sal debilita los puentes de hidrógeno y el campo eléctrico debilita la interacción ion-dipolo lo que provoca que la curva de la tensión superficial de la solución acuosa tienda a cero más rápido.

Bibliografía

[1].-M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*. (Oxford University Press, New York, 1987)

[2].-R. Senesi, G. Romanelli, M.A. Adams and C. Andreani, Temperature dependence of the zero point kinetic energy in ice and water above room temperature, *Chem. Phys.* 427 (2013) 106—110; A. Pietropaolo, R. Senesi, C. Andreani and J. Mayers, Quantum effects in water: proton kinetic energy maxima in stable and supercooled liquid, *Brazilian J. of Phys.* 39 (2009) 318—321

[3].-International Critical Tables. McGraw–Hill, New York, (1928), Vol. III.

[4].-J.S. Rowlinson and B. Widow, *Molecular theory of capillarity*, (Dover books 2002)

[5].-J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 4574

[6].-S. Mhatre, S. Simon and J. Sjöblom, Methodology to calculate interfacial tension under electric field using pendant drop profile analysis. *Proc. R. Soc. A* 475 (2019) 20180852.

[7].-H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269

[8].-J.L.F. Abascal and C. Vega, A general purpose model of the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 234505

[9].- J. Alejandre and R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* 105 (2007) 3029

[10].- A. E. Ismail, G. S. Grest, and M. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 014702

[11].- C. Vega and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 154707

- [12].- J. López-Lemus, G.A. Chapela and J. Alejandre, Effect of flexibility on Surface tension and coexisting densities of water, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 174703
- [13].- R. Fuentes-Azcatl and J. Alejandre, Non-Polarizable Force Field of Water Based on the Dielectric Constant: TIP4P/s, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 1263–1272
- [14].- D.P. Luis, J. López-Lemus and M. Mayorga, Electrodisociation of clathrate-like structures, *Molec. Sim.* 36 (2010) 461—467
- [15].- D.P. Luis, J. López-Lemus, M. Ll. Maspoch, E.A. Franco-Urquiza and H. Saint Martin, Methane hydrate: shifting the coexistence temperature to higher temperatures with an external electric field, *Molec. Sim.* 42 (2016) 1014—1023
- [16].- J. Alejandre and P. Hansen, Ions in water: from ion clustering to crystal nucleation, *Phys. Rev. E Nonlin Soft Matter Phys.* 76 (2007) 061505
- [17].- R. Fuentes-Azcatl and M.C. Barbosa, Sodium Chloride, NaCl/s: New Force Field, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 2460—2470
- [18].- www.gromacs.com
- [19]. - Tensión superficial. (s. f.). Instituto de Energías Renovables UNAM. Recuperado 20 de octubre de 2021, de <https://www.ier.unam.mx/>
- [20].-Hydrogen bonds. (s. f.). Brilliant.org. Recuperado 18 de noviembre de 2021, de <https://brilliant.org/wiki/hydrogen-bonds/>
- [21].-Egelman, E. (Ed.). (2014). *Comprehensive Biophysics*. Academic Press.
- [22].- J. D. Bernal and R. H. Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.* 1:515–548,1933.
- [23].- Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; 3rd ed.; Academic: Amsterdam, The Netherlands, 2006
- [24].- Setting up a Molecular Dynamics simulation. (2022, July 25). CompChems. <https://www.compchems.com/setting-up-a-molecular-dynamics-simulation/#minimization>