



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias

Licenciatura en Física

“Propiedades Interfaciales del Ácido Sulhídrico”

TESIS

Que para obtener el título de:

FÍSICO

PRESENTA

C. Blanca Nicolás Apolinar

Bajo la Dirección de:

Asesor:

Dr. Benjamín Ibarra Tandi

Coasesor:

Dr. Jorge López Lemus



Toluca, Estado de Méx. Junio de 2017.

Índice general

RESUMEN	V
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	VII
HIPÓTESIS	VIII
OBJETIVOS	IX
Introducción	X
1. Propiedades termodinámicas	1
1.1. Perfil de densidad y densidades ortobáricas	2
1.2. Tensión superficial o interfacial	4
1.3. Presión de vapor	6
1.4. Equilibrio líquido-vapor	8
1.5. Constante dieléctrica	9
2. Metodología de simulación molecular	10
2.1. Simulación con Dinámica Molecular	11
2.2. Algoritmos de integración	13
2.2.1. Algoritmo Verlet y Velocity-Verlet.	14
2.2.2. Algoritmo Leap-Frog.	17

ÍNDICE GENERAL

2.3. Condiciones de frontera y convención de mínima imagen . . .	18
2.4. Radio de corte y lista de vecinos	21
2.5. Termostatos y barostatos	23
2.5.1. Termostatos	23
2.5.2. Barostatos	26
3. Interacciones moleculares	28
3.1. Descripción macroscópica de un fluido simple a partir de in- teracciones moleculares	29
3.2. Modelos de interacción intramoleculares	30
3.3. Modelos de interacción intermoleculares	32
3.3.1. Potencial de Lennard- Jones	34
3.3.2. Potencial de Coulomb	35
3.4. Sumas de Ewald	36
4. Resultados	40
4.1. Detalles de la simulación	40
4.2. Fase líquida: constante dieléctrica	42
4.3. Interfase líquido-vapor: propiedades interfaciales	45
Conclusiones y perspectivas	50
Bibliografía	53

RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio sobre algunas propiedades termodinámicas de interés para la molécula del ácido sulfhídrico en la interfase líquido-vapor y en la fase del líquido.

La estructura de este trabajo es de la siguiente manera: primero se dará a conocer el principal motivo que conduce a este trabajo de investigación en el planteamiento del problema, luego se dará a conocer la hipótesis de la tesis así como los objetivos a alcanzar. Después se explica brevemente en la introducción las principales características de este compuesto, su relevancia en la extracción del gas natural y el impacto que tiene como contaminante.

En el Capítulo 1 se describen las propiedades termodinámicas de interés para su estudio en la interfase líquido-vapor, estas propiedades son: la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades ortobáricas del equilibrio líquido-vapor, la constante dieléctrica también es definida en este capítulo. Dichas propiedades fueron calculadas mediante simulaciones numéricas de Dinámica Molecular cuya metodología se describe en el Capítulo 2. Posteriormente en el Capítulo 3 se definen algunos de los diferentes modelos de interacción y el campo de fuerzas empleado para este trabajo de investigación. En el Capítulo 4 se dan a conocer los detalles de la simulación así como

los parámetros utilizados en el campo de fuerzas que fue usado en el software libre GROMACS a través del cual se desarrollaron los cálculos de simulación de Dinámica Molecular, en este mismo capítulo se exhiben y discuten los resultados derivados de las simulaciones desarrolladas. Finalmente, las conclusiones y perspectivas derivadas de este trabajo son presentadas al término de este manuscrito.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los principales problemas en la industria del gas cuando éste es extraído consiste en deshacerse de las impurezas que se encuentran presente en el mismo. Dentro de los compuestos indeseados más importantes en el gas natural se pueden mencionar el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2). Dada la relevancia que tienen estos contaminantes en el gas natural, en el presente trabajo de tesis se plantea el problema de encontrar un campo de fuerzas para el H_2S capaz de reproducir propiedades interfaciales relevantes en el proceso de remoción de estas impurezas.

HIPÓTESIS

Contar con un campo de fuerzas para la molécula de ácido sulfhídrico que reproduzca adecuadamente datos experimentales de la constante dieléctrica en la fase del líquido, conducirá a tener mejores predicciones de propiedades interfaciales tales como la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades ortobáricas que son de especial interés en el proceso de remoción de contaminantes en el gas natural.

OBJETIVOS

Objetivos Generales:

- Estimar un campo de fuerza para el H_2S que sea capaz de reproducir propiedades termofísicas.
- Desarrollar además un estudio de estas propiedades termodinámicas a través de simulaciones moleculares clásicas.

Objetivos Particulares:

- Explorar diferentes estados termodinámicos para las propiedades termodinámicas de interés del H_2S : *el equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor, la tensión superficial y la constante dieléctrica.*

Introducción

El *gas natural* es un recurso no renovable que al extraerlo está compuesto por una mezcla de hidrocarburos, entre los que destacan están el metano (80 %), etano (6 %), propano (4 %), butano (2 %) y pentano en menor cantidad. También están presentes en él algunas sustancias consideradas como impurezas como lo son el vapor de agua, nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2) y compuestos sulfurados, (ver figura 1). Su composición varía de acuerdo al yacimiento de donde fue extraído[1].

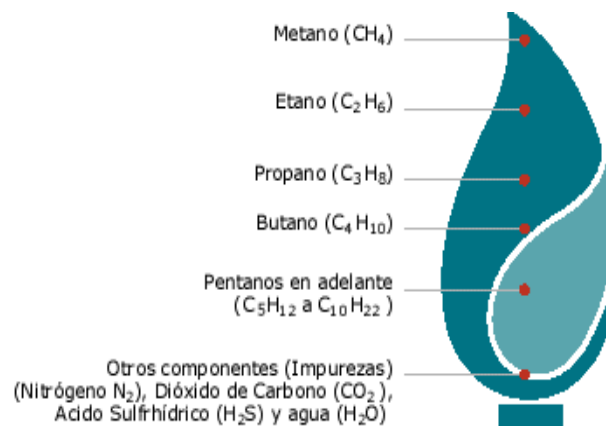


Figura 1: Compuestos químicos presentes en el gas natural[2].

El gas natural extraído se caracteriza por ser un gas amargo, hidratado y húmedo: amargo por los componentes ácidos que contiene, hidratado por la

presencia de agua y húmedo por tener hidrocarburos líquidos. En la industria del gas natural la presencia de estas impurezas representa un gran problema y debido a esto, el gas natural debe ser tratado para eliminar o disminuir la concentración de aquellos compuestos indeseados para su uso comercial o doméstico[3].

El tratamiento para acondicionar el gas natural consta de tres procesos fundamentales:

1. **Endulzamiento:** consiste en remover los componentes ácidos como el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2). La presencia de estos gases pueden ocasionar problemas en el manejo, almacenamiento y procesamiento del gas natural, así como problemas de corrosión, olores perniciosos y emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida. En este proceso el gas natural se pone a contracorriente en una torre llamada absorbidora con una solución de alcanolamina, en la interfase líquido-vapor que se forma esta alcanolamina reacciona con los componentes ácidos y los remueve.
2. **Deshidratación:** este proceso es esencial para eliminar el vapor de agua y evitar la corrosividad cuando el gas natural presenta CO_2 y H_2S . Además de eliminar la formación de clatratos de hidrocarburos que obstruyen parcial o totalmente el flujo normal del gas a lo largo de gasoductos.
3. **Ajuste de Punto de Rocío:** en este proceso es necesario evitar que los hidrocarburos más pesados contenidos en el gas se condensen y provoquen inconvenientes en las redes de distribución.

Por su parte el ácido sulfhídrico (H_2S), una de las principales impurezas en el gas natural, también conocido como sulfuro de hidrógeno, es un gas inflamable, incoloro, tóxico, de olor desagradable y corrosivo en presencia de agua. Es muy nocivo para la salud y bastan de 20 a 50 partes por millón en el aire para causar un malestar agudo que conlleva a sofocación y a muerte por sobreexposición[4, 5, 6].

Este compuesto puede encontrarse en el petróleo crudo, aguas pantanosas, en la descomposición de materia orgánica animal y vegetal, gases volcánicos, manantiales de aguas termales y como se ha mencionado en el gas natural, ver figura 2, estas fuentes representan un gran porcentaje de la liberación de este compuesto (90%); por otra parte otras fuentes de emisión, que representan el 10%, son las industriales principalmente aquellas originadas del endulzamiento del gas natural.



Figura 2: Fuentes de emisión de H_2S . A la izquierda el volcán Etna y a la derecha un geiser en Yellowstone[red].

Cuando el H_2S es separado del gas natural mediante el proceso de endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre en donde es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales[7].

El H_2S es una molécula triatómica, como se observa en la figura 3, con una topología parecida a la del agua pero con diferencias en sus propiedades físicas y químicas.



Figura 3: Molécula del ácido sulfhídrico[8].

De este modo el estudio de las propiedades termodinámicas del ácido sulfhídrico se ha convertido en un tema de gran interés debido a su presencia en los procesos antes mencionados y a que existe una escasez del estudio de sus propiedades.

Capítulo 1

Propiedades termodinámicas

En termodinámica una *fase* es una región del espacio, la cual tiene propiedades intensivas constantes (P , T , ρ , ...). Cuando se tiene una coexistencia de dos fases, en nuestro caso fases fluidas, cierto volumen es ocupado por el líquido y el resto por el vapor, la *interfase* es la región de contacto entre ambas fases, esta zona de coexistencia se puede imaginar además como una película delgada y completamente perpendicular a ambas fases. En esta interfase las propiedades termodinámicas de un sistema pasan de tener el valor característico de una fase al de otra, por ejemplo, la densidad cambia desde el valor típico de la fase líquida al de la fase gaseosa en la interfase líquido-vapor.

A continuación se muestra un diagrama de coexistencia presión *vs* temperatura ($P - T$) en el que se pueden observar los diferentes cambios de fases:

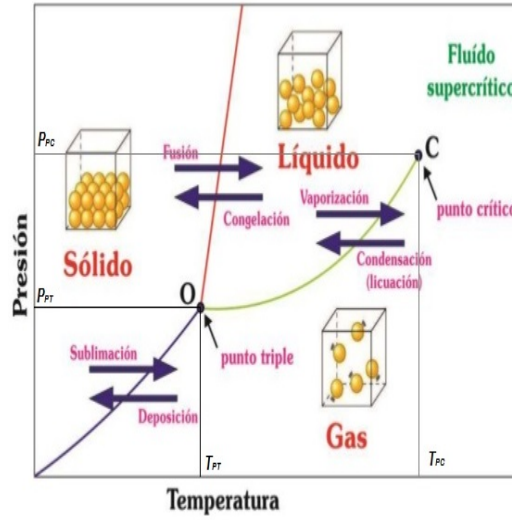


Figura 1.1: Diagrama de fases (P - T) para una sustancia pura. El diagrama representa la coexistencia de fases en equilibrio termodinámico. En la figura se muestran además el punto crítico (C) y el punto Triple (O)[9].

1.1. Perfil de densidad y densidades ortobáricas

Se puede determinar cada una de las fases de las que se compone un sistema cuando se estudia su perfil de densidad. Un perfil de densidad local $\rho(z)$ da información microscópica de la ubicación espacial de las partículas en las regiones homogéneas y en la interfase. Se construye un histograma al dividir la longitud más larga de la caja de simulación en subceldas pequeñas de ancho Δz y calculando el número promedio de partículas $\langle N(z) \rangle$ en el elemento de volumen ΔV según la siguiente relación:

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (1.1)$$

donde L_x y L_y son las longitudes de la caja sobre el eje x y y respectivamente.

En un diagrama del perfil de densidad se pueden identificar zonas de alta y baja densidad que se asocian con las fases líquida y vapor respectivamente como se puede observar en la siguiente figura:

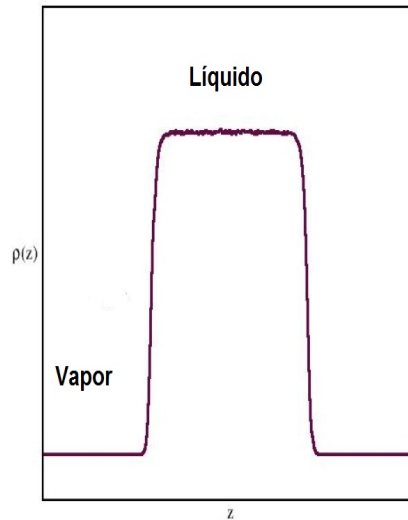


Figura 1.2: Perfil de densidad de un fluido en coexistencia líquido-vapor[10].

Una vez calculado el perfil de densidad, a éste se le puede ajustar la siguiente función[11]:

$$\rho(z) = \frac{1}{2} (\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2} (\rho_l - \rho_v) \tanh [2(z - z_0)/\delta] \quad (1.2)$$

donde ρ_l y ρ_v son las densidades promedio del líquido y vapor respectivamente, z_0 posición en la que se localiza la superficie divisora de Gibbs (superficie imaginaria donde se encuentra la interfase y no se pueden distinguir las moléculas de esta región) y δ el ancho de la interfase.

De este modo en un perfil de densidades se pueden distinguir dos densidades, las cuales son calculadas a una misma temperatura y su valor corresponde, como se ha mencionado, a una fase líquida y a otra de vapor en

coexistencia y equilibrio termodinámico. Cuando se calculan los perfiles de densidad para temperaturas diferentes se obtiene un conjunto de densidades que describirán un diagrama de coexistencia temperatura *vs* densidad (T - ρ) que brinda información acerca de los cambios de fase del sistema y los estados termodinámicos en los cuales ocurren, este conjunto de densidades son conocidas como ***densidades ortobáricas*** y describen una curva ortobárica.

En la interfase es posible medir y estudiar propiedades termodinámicas de interés, para el presente trabajo estas propiedades termofísicas son descritas a continuación.

1.2. Tensión superficial o interfacial

Como se ha mencionado antes, la interfase puede visualizarse como una película delgada y totalmente tangente a ambas fases en todo punto. Un fenómeno que se puede observar en la interfase líquido-vapor es la *tensión superficial* o *interfacial*, si se pudiera ampliar la zona de la interfase se podría observar a un lado partículas en el vapor y al otro lado partículas en el líquido, las fuerzas de cohesión presentes en ambas fases atraerán a las moléculas que se encuentren sobre, o muy próximas a la interfase, causando una competencia de fuerzas donde el líquido se ve favorecido, esta superficie experimenta una tensión y tiende a contraerse hacia la fase líquida[12]. Dicho de otro modo en el interior de la fase líquida una molécula experimenta fuerzas de cohesión en todas direcciones y de igual magnitud debido a que se encuentra rodeada por otras moléculas, entonces se puede decir que en el interior de la fase líquida existe un equilibrio de fuerzas mientras que en la superficie de la fase líquida estas fuerzas de cohesión que experimente una molécula serán

mayores hacia el interior del líquido debido a que en el vapor las moléculas están más separadas unas respecto de otras y las fuerzas con las que son atraídas en la interfase son más débiles. La tensión superficial es el fenómeno por el cual la superficie de un líquido tiende a comportarse como una delgada capa elástica tensa.

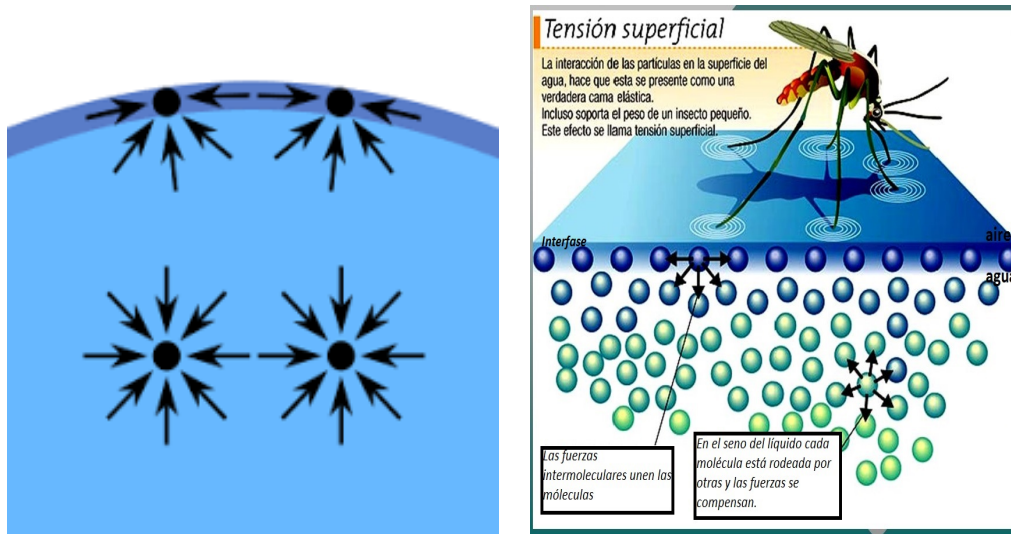


Figura 1.3: Esquema molecular de la tensión superficial[13].

La tensión superficial (γ) para un sistema cerrado, desde el punto de vista microscópico, puede calcularse como una competencia entre las presiones normal (P_N) y tangencial (P_T) a lo largo de la interfase mediante la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [\langle P_N(z) \rangle - \langle P_T(z) \rangle] dz \quad (1.3)$$

donde $\langle P_N(z) \rangle - \langle P_T(z) \rangle$ representa el promedio temporal. Se puede utilizar la definición de valor promedio de forma alternativa a la anterior y así calcular la tensión superficial como sigue:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} [\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle] \quad (1.4)$$

donde γ es la tensión superficial, L_z es el largo de la cara de la caja en la cual está la interfase, P_{zz} es la presión normal a la interfase, P_{xx} y P_{yy} son las presiones tangenciales a la interfase.

La ecuación anterior es la que se utiliza en la Dinámica Molecular para el cálculo de la tensión superficial.

Cabe mencionar que la tensión superficial depende de la temperatura y de la naturaleza del líquido, es decir, en los líquidos que tengan moléculas con fuerzas de atracción intermoleculares fuertes la tensión superficial será elevada, por el contrario si la temperatura de un líquido aumenta, entonces disminuirá la tensión superficial pues las fuerzas de cohesión disminuyen.

1.3. Presión de vapor

Otra de las propiedades termodinámicas que frecuentemente son medidas en la interfase líquido-vapor es la presión de vapor.

Cuando se tiene una interfase, moléculas del líquido pasan hacia el vapor y algunas moléculas de vapor entran al líquido como puede observarse en la figura 1.4. Cuando el mismo número de moléculas se intercambian entre las fases, se tiene un equilibrio dinámico, y la presión sobre la interfase es la presión de vapor. La presión de vapor es una forma de cuantificar que tan volátil es un fluido, ya que indica directamente que tan fácil es para una partícula escapar del líquido hacia el vapor, las presiones de vapor altas favorecen este

intercambio, de este modo los factores que ayudan a aumentar la presión de vapor, volatilizan el sistema de estudio.

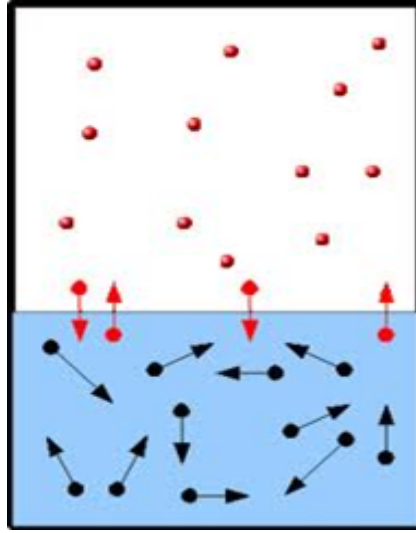


Figura 1.4: Esquema molecular de la presión de vapor[14].

La presión de vapor puede calcularse a partir de la ecuación del Virial, de donde se deduce la siguiente expresión[15]:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i>j}^N F_{ij} \cdot r_{ij} \quad (1.5)$$

donde V es el volumen, $P_{\alpha\beta}$ es la presión en las componentes α y β , m_i es la masa, $v_{i\alpha}$ y $v_{i\beta}$ son las velocidades de la partícula i en las componentes α y β , F_{ij} es la fuerza y r_{ij} es la posición.

Esta ecuación establece una relación entre la presión $P_{\alpha\beta}$, las posiciones y las velocidades (v_i, r_{ij}) , que pueden ser obtenidas directamente de una simulación molecular.

1.4. Equilibrio líquido-vapor

Como se ha mencionado con anterioridad la interfase líquido-vapor resulta de gran interés pues en ella se hace el estudio de las propiedades termodinámicas que se derivarán en la presente tesis.

Un diagrama de fases temperatura *vs* densidad ($T - \rho$) permite observar los cambios de una fase a otra al modificar alguna de las variables termodinámicas (P , T y V), en la figura 1.5 se muestra un ejemplo de una curva de coexistencia líquido-vapor:

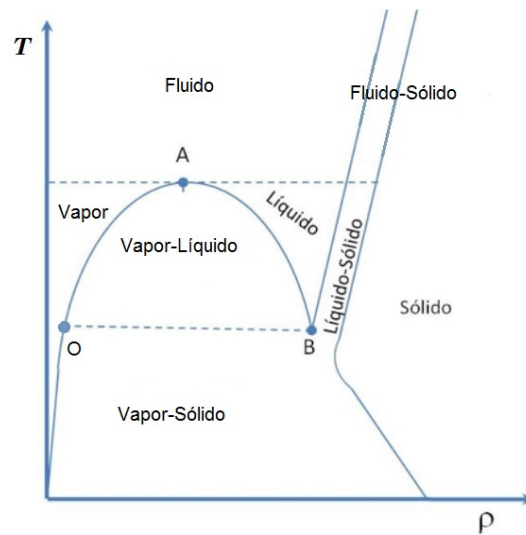


Figura 1.5: Diagrama de fase $T - \rho$. Las líneas continuas denotan la coexistencia de fases. En la figura se observa el punto crítico (A), temperatura y densidad en las cuales no existe distinción entre la fase líquida y vapor, y el punto triple (B), en donde coexisten las fases líquido-sólido-vapor[16].

El equilibrio líquido-vapor ocurre cuando las propiedades termodinámicas tanto de la fase líquida como de la fase gaseosa están en equilibrio.

1.5. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica ϵ_r es una propiedad física que nos dice que tan fácilmente se polariza un material en comparación con la polarización de dicho material en el vacío. Esta propiedad se calcula a partir de las fluctuaciones del momento dipolar total, M , a través de la relación:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{4\pi}{3k_\beta TV} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (1.6)$$

donde k_β es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y V es el volumen.

Adicionalmente el factor de Kirkwood g_k , definido a través de:

$$g_k = \frac{1}{N\mu \cdot \mu} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (1.7)$$

$$= \frac{1}{N\mu^2} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (1.8)$$

relaciona la orientación entre dos dipolos moleculares. En esta definición μ es el momento dipolar de una molécula dado por[17]:

$$\mu = \sum_i r_i \cdot q_i \quad (1.9)$$

donde r_i y q_i , representan el vector de posición y la carga respectivamente de la i -ésima partícula y M es el momento dipolar total, el cual que esta dado por:

$$M = \sum_i \mu_i \quad (1.10)$$

Capítulo 2

Metodología de simulación molecular

El uso de la computadora en la investigación científica ha permitido resolver algunas dificultades que se tienen para describir problemas físicos, químicos y biológicos, pues se ha intentado darles solución mediante las herramientas matemáticas conocidas, un ejemplo es el problema para el sistema de varios cuerpos, ya que al intentar solucionarlo representa una gran dificultad analítica.

Debido a estas dificultades matemáticas se ha recurrido a usar métodos numéricos para darles solución. La simulación por computadora permite reproducir los experimentos realizados en el laboratorio, además de variar libremente las condiciones iniciales bajo las cuales se realiza la simulación y determinar los límites en los que es válido un modelo.

Existe una extensa variedad de técnicas de simulación, entre los métodos computacionales más utilizados en la Física dado el éxito que han tenido

para predecir diferentes sistemas termodinámicos y en donde intervienen un gran número de moléculas o partículas se pueden mencionar los siguientes:

- **Monte Carlo (MC):** Esta metodología es de carácter probabilístico, ya que las posiciones de la moléculas son aleatorias. Aquí se emplea el algoritmo de Metropolis, el cambio de energía del paso n a $n + 1$ es usado como determinante para aceptar o no la nueva configuración, es por esto que la energía del sistema resulta de gran importancia.
- **Dinámica Molecular (MD o DM):** esta técnica es de carácter determinístico pues es capaz de calcular las propiedades termodinámicas de un sistema compuesto de muchas partículas a partir de la solución numérica de las ecuaciones de movimiento que la describen, es decir, de la segunda Ley de Newton.

En esta tesis se hizo uso del método de Dinámica Molecular a través del programa libre **GROMACS** (*GRO*ningen *MA*chine for *C*hemical *S*imulations).

2.1. Simulación con Dinámica Molecular

Como ya se mencionó la Dinámica Molecular es un método de simulación de carácter determinístico y consiste esencialmente en integrar numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento para cada una de las N -partículas que conforman el sistema de estudio.

Para describir la evolución temporal de un sistema es necesario conocer las posiciones y velocidades de las N -partículas, esto se consigue resolviendo las ecuaciones de movimiento a través de la segunda Ley de Newton:

$$F_i = m_i a_i \quad (2.1)$$

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.2)$$

donde, m_i , r_i y F_i , son la masa, posición y la fuerza que actúa sobre la partícula i debida a las $N - 1$ partículas restantes en el instante t .

Esta ecuación representa las ecuaciones de movimiento que se resuelven de manera simultánea para todas las moléculas presentes en el sistema.

F_i son las fuerzas que actúan sobre cada partícula debidas a un potencial de interacción por pares $U(r_{ij})$, esto es:

$$F_i = \sum_{i \neq j}^N F_{ij} \quad (2.3)$$

La relación entre potencial y fuerza es:

$$\sum_{i \neq j}^N F_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla \cdot U(r_{ij}) \quad (2.4)$$

donde ∇ es el gradiente dado por:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r_x} + \frac{\partial}{\partial r_y} + \frac{\partial}{\partial r_z} \quad (2.5)$$

por lo tanto:

$$\sum_{i \neq j}^N F_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_{ij}} = U'(r_{ij}) \quad (2.6)$$

donde r_{ij} es la distancia relativa entre los núcleos de dos moléculas.

Esta formulación es válida cuando un campo de fuerza es conservativo.

En resumen el algoritmo a seguir en una Dinámica Molecular es la siguiente:

- Se leen los parámetros en los que se especifican las condiciones en los cuales se realiza la simulación.
- Se asignan las posiciones y velocidades iniciales.
- Se calculan las fuerzas que actúan sobre todas las partículas.
- Se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton. Este paso y el anterior son la esencia de la Dinámica Molecular, se repiten N-veces hasta obtener la evolución temporal del sistema durante el tiempo total de simulación. Posteriormente se guardan las posiciones, velocidades, fuerzas, etc. durante cada paso de la simulación en un archivo.
- Finalmente se calculan e imprimen los promedios que son relevantes para su estudio.

Para resolver las ecuaciones de movimiento del sistema mediante Dinámica Molecular es necesario ocupar un algoritmo de integración.

2.2. Algoritmos de integración

Mediante los algoritmos de integración se resuelven las ecuaciones de movimiento del sistema a estudiar y se podrán obtener una serie de configura-

ciones que nos permitan seguir la evolución temporal de dicho sistema.

Existe una gran variedad de algoritmos de integración, el método de diferencias finitas, uno de los más comunes, convierte las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas las cuales se obtiene por medio de expansiones en series de Taylor de la función desconocida.

A continuación se describen los métodos más usuales en una Dinámica Molecular.

2.2.1. Algoritmo Verlet y Velocity-Verlet.

Verlet es uno de los algoritmos más usados para resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton, fue introducido a la Dinámica Molecular por Verlet en 1967[18, 19]. Este algoritmo se puede deducir mediante una expansión en series de Taylor de la posición r_i alrededor de un intervalo de tiempo $\pm\Delta t$:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \dots \quad (2.7)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \dots \quad (2.8)$$

Considerando que las aproximaciones a partir del tercer orden contribuyen muy poco y que además carecen de significado físico, entonces podemos truncar las ecuaciones anteriores para obtener:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (2.9)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (2.10)$$

Recordando que $v_i(t) = \frac{dr_i(t)}{dt}$ y que $F_i(t) = m \frac{d^2r_i(t)}{dt^2}$, entonces las ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (2.11)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (2.12)$$

donde v_i y $\frac{F_i(t)}{m} = a$ son la velocidad y aceleración de la molécula i -ésima en el instante t . Sumando las dos últimas ecuaciones se obtiene la expresión:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m}(\Delta t)^2 \quad (2.13)$$

la cual representa el algoritmo de Verlet para obtener las posiciones de la molécula a un tiempo de paso $(t + \Delta t)$ tomando en cuenta la posición a un tiempo t y a un tiempo $(t - \Delta t)$.

Como se observa en la ecuación (2.13), sólo se necesita la posición anterior $r_i(t - \Delta t)$ y la aceleración en el tiempo t para obtener la posiciones al tiempo $(t + \Delta t)$. Sin embargo, las velocidades son necesarias para calcular propiedades del sistema que dependen de manera directa de éstas, algunas propiedades son la energía cinética, temperatura, funciones de correlación, etc. Las velocidades se obtienen si restamos las ecuaciones (2.11) y (2.12):

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2 \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t = 2v_i(t)\Delta t \quad (2.14)$$

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.15)$$

Las ecuaciones (2.13) y (2.15) conforman el algoritmo de integración Verlet. Una desventaja de este algoritmo es que las velocidades y las posiciones no se obtienen al mismo tiempo. Es por este hecho que se propone una variante del algoritmo Verlet, que es el llamado **Velocity-Verlet**[18, 19]. Este último algoritmo permite obtener la posición y la velocidad en el mismo instante de tiempo $(t + \Delta t)$. Para derivar este algoritmo se siguen los pasos del algoritmo de Verlet.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (2.16)$$

Esta ecuación es la que considera la evolución de las posiciones. En el caso de las velocidades se toma en cuenta las posiciones en el tiempo t , que se pueden obtener de considerar una expansión de $(t + \Delta t)$ a t :

$$r_i(t) = r_i(t + \Delta t) - v_i(t + \Delta t)\Delta t + \frac{F_i(t + \Delta t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (2.17)$$

Sumando las ecuaciones (2.16) y (2.17) se obtiene:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + [F_i(t) + F_i(t + \Delta t)]\frac{\Delta t}{2m} \quad (2.18)$$

que es la expresión para la evolución de las velocidades. Las ecuaciones (2.16) y (2.18) constituyen el algoritmo Velocity-Verlet a través de las cuales se pueden obtener las posiciones y velocidades en el mismo instante $(t + \Delta t)$.

Estas ecuaciones suelen reescribirse de la siguiente forma:

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t) + \frac{F_i(t)}{2m}\Delta t \quad (2.19)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2.20)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F_i(t + \Delta t)}{2m} \Delta t \quad (2.21)$$

Como puede observarse primero se evalúan las velocidades en $(t + \frac{\Delta t}{2})$ y después las posiciones con las que se calcularán las fuerzas y velocidades al tiempo $(t + \Delta t)$.

2.2.2. Algoritmo Leap-Frog.

El algoritmo *Leap-Frog* o salto de rana fue propuesto en 1970 por Hockney[18, 19]. Las posiciones y las velocidades son calculadas alternativamente a cada mitad del paso de integración, $\frac{\Delta t}{2}$. Para derivar el algoritmo de Leap-Frog se definen las velocidades en la mitad del paso de integración como se observa a continuación:

$$v(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t) - r(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} \quad (2.22)$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (2.23)$$

Despejando $r(t + \Delta t)$ de la ecuación (2.23) se obtiene la expresión para las nuevas posiciones:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2.24)$$

Sustituyendo (2.24) en (2.13) que evoluciona las posiciones en el algoritmo de Verlet, se obtiene

$$r(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m}(\Delta t)^2 \quad (2.25)$$

Al despejar $v(t + \frac{\Delta t}{2})$ de la ecuación (2.25) se obtiene la expresión para la evolución de las velocidades

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F(t)}{m}\Delta t \quad (2.26)$$

que puede reescribirse si sustituimos (2.22) en esta expresión, como:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{r(t) - r\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{\Delta t} + \frac{F(t)}{m}\Delta t \quad (2.27)$$

Las ecuaciones (2.24) y (2.27) constituyen el algoritmo Leap-Frog, donde para obtener las nuevas posiciones en $(t + \Delta t)$, primero es necesario evaluar las velocidades en $(t + \frac{\Delta t}{2})$. Una forma de obtener las velocidades en el mismo instante de tiempo $(t + \Delta t)$ que las posiciones, es promediando las velocidades al tiempo $(t + \frac{\Delta t}{2})$ y $(t - \frac{\Delta t}{2})$

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

La ventaja de este algoritmo es que la imprecisión numérica se reduce porque usa diferencias entre cantidades muy pequeñas.

2.3. Condiciones de frontera y convención de mínima imagen

En la Dinámica Molecular existe una limitante que es el tiempo de cómputo. Comúnmente el número de moléculas empleadas para hacer una simulación es demasiado pequeño, generalmente con cientos o miles de moléculas, notando la problemática de que el sistema en cuestión no representa un sistema real, sólo un mol tiene 6×10^{23} partículas. Si se hiciera la simulación molecular para un sistema con muchas partículas el tiempo de cómputo sería demasiado grande, es decir al aumentar el número de partículas en el sistema aumenta también el tiempo de cómputo. Es por esto que se implementan las

condiciones de frontera periódicas[18, 19, 20].

La metodología de las condiciones de frontera periódicas consiste básicamente en un cubo o celda principal, llamado también caja de simulación de tamaño finito, con volumen V que contiene N moléculas y esta rodeado por una red infinita periódica de celdas con las mismas características que la principal, denominadas celdas imágenes, formando así un sistema infinito en el cual está inmersa la simulación, esto se puede esquematizar en la siguiente figura:

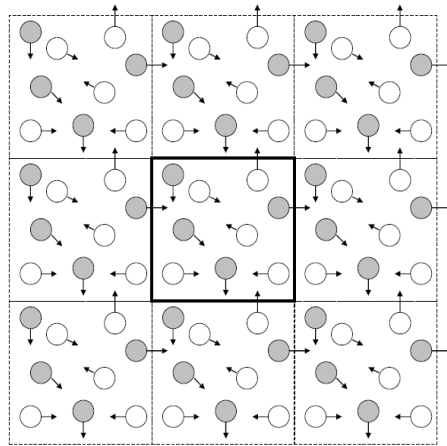


Figura 2.1: Condiciones de frontera periódicas. A partir de una caja de simulación de un tamaño finito, ésta se replica en las caras de la misma caja de simulación con la misma orientación (celdas imagen), de esta manera la simulación será de un sistema infinito formado por celdas idénticas a la original[21].

Durante la simulación las moléculas de las celdas imagen se mueven de la misma forma que las de la celda principal. Si una molécula se sale de la zona de simulación por alguna cara de la caja, su molécula imagen entra por la cara opuesta para sustituirla manteniendo el número de moléculas constante.

Con esto se eliminan los llamados efectos de superficie o efectos de tamaño finito, pues las moléculas que se encuentran en la cercanía de la superficie o alguna pared interactúan con las moléculas presentes en las celdas imágenes y no con las paredes de la caja de simulación.

La convención de mínima imagen establece que la partícula i sólo debe interactuar con una sola de las imágenes de las otras partículas, es decir, con las más cercanas a la partícula original. Una forma de visualizar la convención de mínima imagen es construyendo una celda imaginaria de igual dimensión y forma que la celda principal, donde la partícula i se encuentra en el centro de ésta y a su vez interactúa con las partículas que están dentro de la celda imaginaria, evitando así infinitas interacciones.

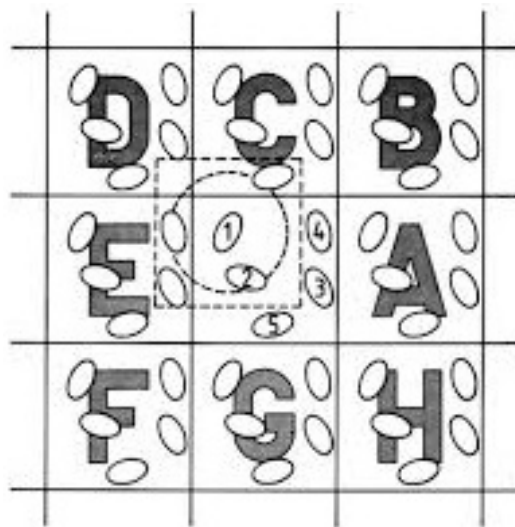


Figura 2.2: Esquema sobre la convención de mínima imagen. La figura muestra que se construye una celda imaginaria con las mismas dimensiones de la celda principal alrededor de una partícula i y se encuentra a su vez en el centro de la caja[22].

2.4. Radio de corte y lista de vecinos

El cálculo de las fuerzas requiere la mayor parte del tiempo de cómputo en la Dinámica Molecular, sin embargo, se puede optimizar la simulación si se trunca el potencial. Esto consiste en *cortar* el potencial de interacción a una cierta distancia, de manera que después de esta distancia la contribución de las interacciones por pares del potencial se considera nulo, esta distancia se conoce como **radio de corte** r_c .

Una de las ventajas obtenidas al introducir el radio de corte consiste en que se toman en cuenta las interacciones donde la distancia de separación, r_{ij} , entre la partícula i y la partícula j sea menor o igual que r_c esto es $r_{ij} \leq r_c$ y ya no se toman en cuenta todas las interacciones que tiene la partícula i con las $N-1$ partículas restantes.

La elección del radio de corte se restringe a distancias menores que la mitad de la longitud más pequeña de la caja de simulación, $r_c \leq \frac{L}{2}$, de manera que la región encerrada en el radio de corte se encuentre dentro de la caja de simulación, lo que nos dice que la parte atractiva del potencial debe ser de corto alcance.

La introducción de un radio de corte r_c en las interacciones permite reducir el tiempo de cómputo en la evolución de la energía potencial del sistema.

Por otra parte Verlet ideó un sistema conocido como **Lista de Verlet**[19, 20, 23] o **Lista de vecinos** para cada partícula que se renueva cada cierto número de pasos. El método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula i , es decir, aquellos que están dentro de la esfera de

radio de corte r_c no varían mucho entre 2 pasos de simulación y ya no es necesario evaluar las distancia de separación entre la partícula i y las $N-1$ restantes, sino sólo con las que se encuentren en su lista de vecinos. Dicho de otro modo las partículas que se encuentren a una distancia un poco mayor del radio de corte de la partícula i son las mismas que pueden entrar o salir durante cierto número de pasos de integración.

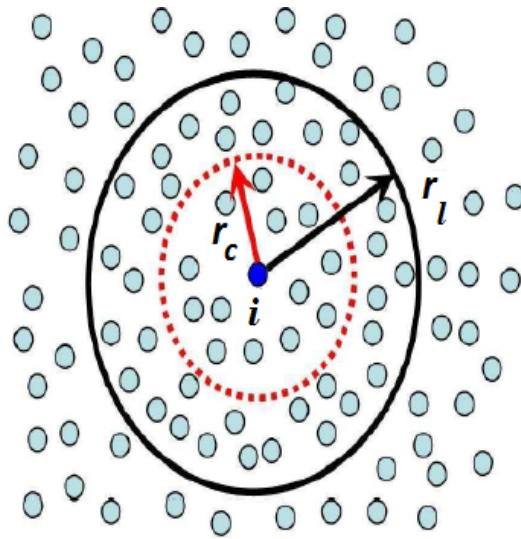


Figura 2.3: Lista de vecinos para la partícula i . Las líneas punteadas representan el radio de corte, r_c , y el radio de la lista de vecinos, r_l se muestra en línea continua[21].

Por tanto, si se hace para cada partícula una lista donde se enumeren aquellas que se encuentren en un paso dado a una distancia inferior a $r_{list} > r_c$ se asegura que esas partículas que interaccionan con i estarán dentro de esa lista durante un número de pasos. Esa lista es actualizada, cada vez que una partícula se ha desplazado una distancia mayor que $r_{list} - r_c$.

2.5. Termostatos y barostatos

Es necesario realizar simulaciones bajo diferentes ensambles en Dinámica Molecular, como lo pueden ser el ensamble canónico NVT o isotérmico-isobárico NPT , aunque hay que tener en cuenta que al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton en una Dinámica Molecular, es el ensamble microcanónico NVE el que se reproduce naturalmente.

Es posible simular diferentes ensambles al modificar las ecuaciones de movimiento de Newton introduciendo nuevos grados de libertad y algunas restricciones al sistema de manera que se pueda mantener la presión y/o temperatura constantes. Estas restricciones son conocidas como termostatos y barostatos. Cuando los valores de la presión y la temperatura se mantiene alrededor de un promedio se dice que la presión y/o temperatura son constantes.

2.5.1. Termostatos

Muchos métodos se han desarrollado para mantener constante la temperatura dentro de una Dinámica Molecular como lo son: el termostato de Berendsen, el termostato de Nosé-Hoover, las cadenas de termostatos de Nosé-Hoover y el reescalamiento de velocidades, por mencionar algunos. A continuación se describen los métodos anteriores.

Termostato de Berendsen

En el termostato de Berendsen[24] se considera que el sistema está inmerso en un baño térmico que mantiene la temperatura en un valor constante, donde

el intercambio de energía que se da entre el sistema y el baño térmico es de manera gradual. Aquí la temperatura instantánea T_i es llevada poco a poco hasta la temperatura deseada T y el cambio de la temperatura instantánea con respecto del tiempo es proporcional a la diferencia de temperaturas, es decir:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{T - T_i}{\tau_T} \quad (2.29)$$

En este proceso de relajación de la temperatura se hace uso de un escalamiento de la velocidad v de cada partícula en cada paso, por un factor λ , de tal forma que:

$$v' = \lambda v \quad (2.30)$$

donde λ está definido por:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

donde Δt y τ_T es el tiempo de integración y una constante de tiempo que determina la escala de tiempo en la que se alcanza la temperatura deseada T , respectivamente.

El grado de acoplamiento entre el baño térmico y el sistema está determinado por τ_T . Si el valor de τ_T es pequeño el acoplamiento es alto, es decir, la temperatura instantánea se aproximará más rápido a la temperatura deseada, y si el valor de τ_T es grande ocurre lo contrario.

Reescalamiento de velocidades

Del termostato de Berendsen, ecuación (2.31), se observa que hay dos valores importantes para τ_T . El primer caso es si se considera $\tau_T = \Delta t$,

entonces el termostato de Berendsen se reduce a:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_i}} \quad (2.32)$$

La ecuación anterior es el método conocido como **reescalamiento de velocidades** y es el factor de escalamiento más simple y usado para mantener la temperatura en un valor constante.

El segundo caso es si se considera a τ_T con un valor muy grande, entonces $\lambda = 1$ y se desacopla el baño térmico ocasionando que el sistema reproduzca el ensamble microcanónico (NVE).

Termostato de Nosé-Hoover

El termostato de Nosé-Hoover (NH), fue propuesto por Nosé en 1984 y posteriormente fue modificado por Hoover[25, 26]. En este método el hamiltoniano del sistema se modifica introduciendo un reservorio y un término de fricción en las ecuaciones de movimiento. La fuerza de fricción es proporcional al producto de la velocidad de cada partícula y al parámetro de fricción ξ . Este parámetro de fricción (variable del baño térmico) es una cantidad totalmente dinámica con su propio momento P_ξ y ecuación de movimiento.

La ecuación de movimiento de las partículas son modificadas de manera que:

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \frac{P_\xi(t)}{Q} \frac{dr_i}{dt} \quad (2.33)$$

donde la ecuación de movimiento para el baño térmico ξ es una ecuación diferencial de primer orden

$$\frac{dP_\xi(t)}{dt} = (T - T_0) \quad (2.34)$$

donde T_0 es la temperatura de referencia y T es la temperatura instantánea del sistema. La fuerza de acoplo se determina con el parámetro Q que también se le conoce como masa efectiva del termostato en combinación de la temperatura de referencia.

La cantidad que se conserva para las ecuaciones de Nosé-Hoover es:

$$H = \sum_{i=0}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) + \frac{P_\xi^2}{2Q} + N_f K_B T \xi \quad (2.35)$$

donde N_f es el número de grados de libertad.

2.5.2. Barostatos

Al igual que en los termostatos, existe una gran cantidad de barostatos (para mantener P constante), entre ellos están el barostato de Berendsen, Andersen y Nosé-Hoover como los más conocidos.

A continuación se describe el barostato usado en este trabajo de simulación.

Berendsen

Para reproducir un ensamble NPT , es necesario mantener tanto la temperatura como la presión constantes. El método propuesto por Berendsen[24] se basa en el mismo principio que su termostato. Se considera que el sistema está acoplado a un baño de presión constante, se relaja la presión instantánea P_i hacia su valor de referencia P obedeciendo la siguiente ecuación:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P - P_i}{\tau_P} \quad (2.36)$$

Aquí se escalan tanto la posición r de las N partículas como el largo de la caja de la simulación L por un factor μ , entonces:

$$r' = \mu r \quad (2.37)$$

$$L' = \mu L \quad (2.38)$$

Este factor μ está dado por:

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_i - P) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.39)$$

y τ_P es una constante que determina la escala de tiempo en la que P es alcanzada.

Capítulo 3

Interacciones moleculares

En la actualidad se han empleado diversos campos de fuerza para describir sistemas en fase líquida, vapor y en el equilibrio líquido-vapor. Estos campos de fuerza que se han desarrollado se clasifican en dos versiones: la versión **All Atom**, la cual toma en cuenta todos los átomos que componen una molécula de manera explícita; y la versión **United Atom**, que como su nombre lo indica considera grupos de dos o más átomos de una molécula en un sólo sitio de interacción, estos grupos de átomos son conocidos como pseudoátomos.

Un potencial de interacción describe el tipo de interacción existente entre dos partículas, y se suele obtener a través de cálculos mecánico cuánticos (*ab-initio*), mediante resultados obtenidos de la experimentación o a través de modelos parametrizados.

Es necesario tomar en cuenta expresiones analíticas que describan eficientemente la interacción completa de un sistema. Un potencial total tendría la siguiente forma:

$$U_{total} = U_{inter} + U_{intra} \quad (3.1)$$

donde los modelos Intramoleculares, U_{intra} , toman en cuenta las interacciones existentes entre los átomos que conforman una molécula y los modelos Intermoleculares, U_{inter} , describen las interacciones entre átomos de una molécula y otra.

Las expresiones analíticas que describen la interacción completa de un sistema son conocidos como **campos de fuerza**, que son conjuntos de potenciales que describen tanto las interacciones intramoleculares como intermoleculares.

El presente trabajo de tesis hace uso de los modelos de interacción intermoleculares.

3.1. Descripción macroscópica de un fluido simple a partir de interacciones moleculares

Al implementar el método de simulación lo que se pretende es caracterizar a nivel microscópico algún sistema de interés, esto se realiza mediante la Mecánica Estadística y se pueden determinar las propiedades físicas de dicho sistema; es decir, la Mecánica Estadística establece un puente entre la parte microscópica y macroscópica de un sistema, la Dinámica Molecular calcula posiciones, velocidades, fuerzas y energías para después poder calcular las propiedades macroscópicas como la presión, temperatura y densidad, entre

otras. Por lo anterior es necesario emplear una descripción de las interacciones intramoleculares que gobiernan el mundo microscópico mediante un potencial o modelo de interacción.

3.2. Modelos de interacción intramoleculares

Los potenciales intramoleculares son expresiones que describe el comportamiento entre átomos de la misma molécula.

Cuando dos átomos son contiguos se puede tomar en cuenta cualquiera de las siguientes aproximaciones:

- Un enlace rígido entre las dos partículas, es decir, dos átomos contiguos de la misma molécula se encuentran a una distancia fija.

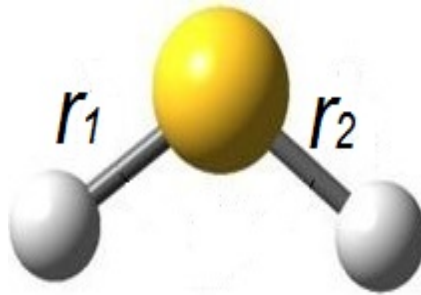


Figura 3.1: Enlace rígido entre átomos de una molécula[27].

- Un enlace tipo oscilador armónico que regula la separación entre los dos átomos. En este el potencial que describe la interacción esta dado por:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{ij_{eq}})^2 \quad (3.2)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación entre átomos, $r_{ij_{eq}}$ es la distancia de separación entre los átomos en equilibrio y k_r es una constante de proporcionalidad.

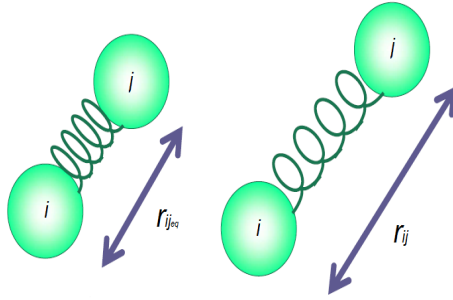


Figura 3.2: Enlace tipo oscilador armónico entre átomos de una molécula[red].

- Si en la molécula hay tres átomos consecutivos es necesaria otra expresión que regule el ángulo entre ellos. Este es un término tipo oscilador armónico y tiene la siguiente forma:

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk_{eq}})^2 \quad (3.3)$$

aquí θ_{ijk} es el ángulo que describen los átomos i , j y k , $\theta_{ijk_{eq}}$ el ángulo de equilibrio entre estos átomos y k_θ es una constante de proporcionalidad.

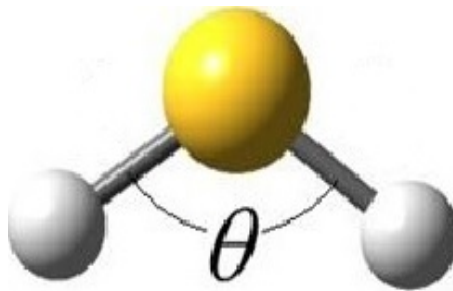


Figura 3.3: Ángulo que describen tres átomos consecutivos[27].

La siguiente figura muestra el comportamiento del potencial para un oscilador armónico:

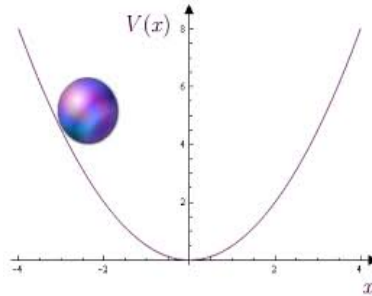


Figura 3.4: Gráfica de un oscilador armónico[28].

Luego si se consideran cuatro átomos secuenciales se hace uso de otra expresión.

- Considerando que los primeros tres átomos estén sobre un plano, el cuarto átomo puede salir de éste formando un ángulo conocido como *ángulo de torsión*, ver figura 3.5, entonces la expresión del potencial que regula este ángulo es:

$$U(\varphi_{ijkl}) = \sum_{i=1}^5 C_i \cos^i \varphi \quad (3.4)$$

La expresión anterior fue propuesta por J. P. Ryckaert y A. Bellemans[30].

3.3. Modelos de interacción intermoleculares

A continuación se describen algunas interacciones intermoleculares que comúnmente son utilizados en la literatura.

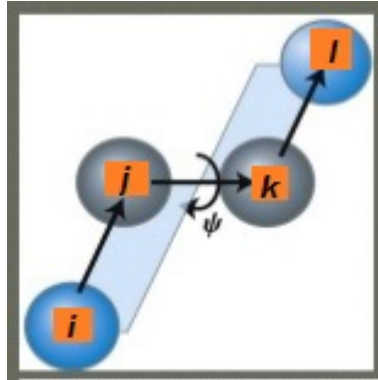


Figura 3.5: Ángulo de torsión o ángulo diedro entre átomos de una molécula[29].

- **Potencial de esferas rígidas:** toma en cuenta únicamente la parte repulsiva del potencial, las moléculas tienen un tamaño y por tanto definen un volumen. Este potencial tiene la forma:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq \sigma \\ \infty & \text{si } r < \sigma \end{cases} \quad (3.5)$$

- **Potencial de Pozo cuadrado:** se introduce la interacción atractiva y repulsiva, considerando que en un determinado intervalo de distancias la energía de interacción es negativa.

$$U(r; \varepsilon, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.6)$$

- **Potencial Born-Mayer:** es más realista que el pozo cuadrado pues incluye una repulsión suave y la forma correcta de las fuerzas de dispersión de tipo dipolo-dipolo.

$$U(r; A, B, C) = Ae^{-r/B} - \frac{C}{r^6} \quad (3.7)$$

- **Potencial de esferas repulsivas suaves:** es un potencial repulsivo con una energía ϵ y distancia σ características, decae como una potencia inversa de la separación entre las moléculas:

$$U(r, \epsilon, \sigma, n) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad n > 3 \quad (3.8)$$

- **Potencial de Kihara:** se trata de una modificación al potencial de Lennard- Jones que incorpora un nódulo duro impenetrable de diámetro a y se reemplaza $\sigma \rightarrow \sigma - a$ y $r \rightarrow r - a$, así:

$$U(r; \epsilon, \sigma, a) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right] \quad (3.9)$$

Cuando dos moléculas diferentes interactúan existen dos fuerzas distintas a las que están sujetas. A distancias grandes actúa una fuerza atractiva mejor conocida como fuerza de Van der Waals, mientras que a distancias cortas actúa una fuerza repulsiva debida al principio de exclusión de Pauli.

3.3.1. Potencial de Lennard- Jones

Este modelo matemático es extensamente usado en las simulaciones por computadora, en general es un potencial intermolecular de corto alcance y aproxima la interacción por pares de moléculas neutras, pues no toma en cuenta la carga de cada molécula, este modelo fue propuesto en 1924 por John Lennard-Jones[31]. La forma analítica del potencial esta dado por la siguiente expresión:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.10)$$

donde r_{ij}^{-12} es el término repulsivo y r_{ij}^{-6} es la parte atractiva del potencial, r_{ij} es la distancia de separación entre los centros de las partículas i y j , el parámetro ϵ_{ij} es la energía de interacción (profundidad del pozo de potencial) y σ_{ij} determina la distancia a la que el potencial de interacción entre dos partículas es cero (para una sola especie es el diámetro efectivo de las partículas), ver figura 3.6.

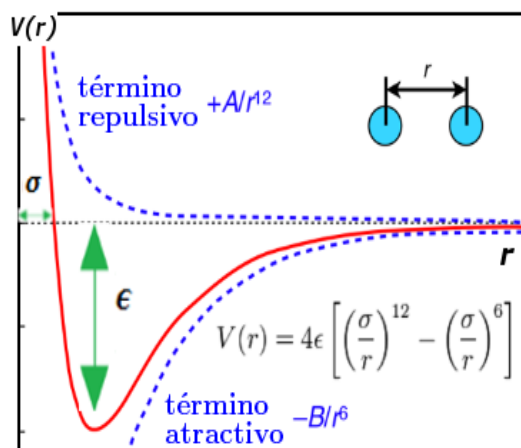


Figura 3.6: Potencial de Lennard-Jones[32].

En la Dinámica Molecular basta con especificar estos parámetros para reproducir datos experimentales y obtener una descripción aceptable entre las propiedades del sistema.

3.3.2. Potencial de Coulomb

Este potencial es de largo alcance y describe la interacción electrostática entre dos partículas cargadas i y j . El potencial de Coulomb tiene la siguiente forma:

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.11)$$

donde q_i y q_j son las cargas asociadas a las partículas i y j , ϵ_0 es la permitividad en el vacío y r_{ij} es la distancia entre dos partículas.

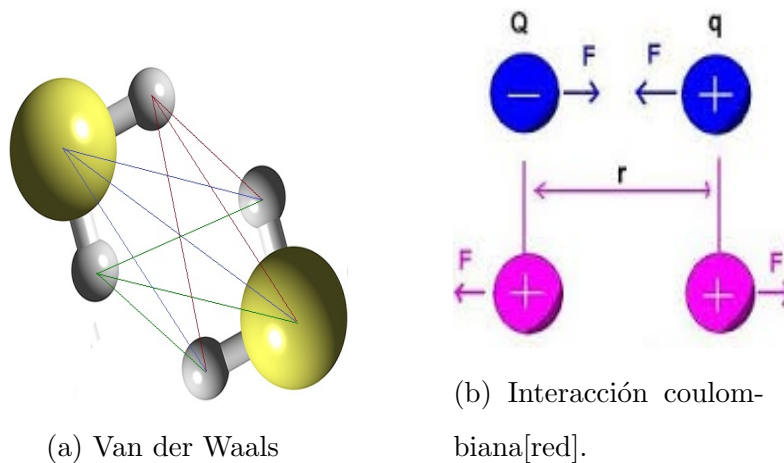


Figura 3.7: Interacciones intermoleculares

En el presente trabajo de tesis el campo de fuerzas que será utilizado durante la Dinámica Molecular incluye las contribuciones intermolecular y de Coulomb. A fin de no truncar la interacción en las simulaciones y obtener cálculos erróneos, pues como se ha mencionado la interacción coulombiana es de largo alcance, en este trabajo se emplea el método avanzado de sumas de Ewald que se describirá detalladamente en la siguiente sección.

3.4. Sumas de Ewald

Como es bien conocido la contribución Coulombiana en el campo de fuerzas es de largo alcance, es decir, tiende a cero a una distancia muy grande,

debido a esto la función potencial no converge rápidamente (distancias cortas) y se convierte en un problema grande. Por razones prácticas, es común truncar las interacciones hasta el radio de corte con la intención de que el tiempo de cómputo sea relativamente corto. Si se trunca el potencial las repercusiones en el cálculo de las propiedades termodinámicas serán negativas ya que se tendrían inconsistencias grandes en los resultados. Sobretodo porque la tensión superficial depende directamente del radio de corte, lo que quiere decir que es necesario usar un radio de corte muy grande para tomar en cuenta la interacción completa entre las moléculas y con ello estimar un valor numérico real de la tensión superficial. Lo anterior nos dice que las interacciones de largo alcance son de gran relevancia para obtener buenos resultados, una opción para estimar de manera completa las interacciones de largo alcance es usar un radio de corte enorme, alrededor de 20Å . El problema es que el tiempo de cómputo requerido es enorme también, lo que lo hace impráctico.

Otra opción es usar correcciones de largo alcance o también llamadas correcciones de cola; sin embargo, esta metodología depende de las densidades del equilibrio líquido-vapor, así que si no tenemos las densidades de equilibrio reales porque se truncó el potencial de interacción, entonces las correcciones de cola tendrán poca precisión.

Una tercera opción es usar el Método de Sumas de Ewald (LSM)[33, 34, 35, 36]. Este método fue originalmente desarrollado por Paul Peter Ewald en 1921 para calcular la energía de interacción de largo alcance de sistemas periódicos, cristales por ejemplo. Tiempo después, diversos autores implementaron dicha metodología en simulación molecular para analizar fluidos

polares[19]. Hasta el momento se ha aplicado la método que propuso Ewald en potenciales diversos tales como Coulomb, Lennard-Jones, Yukawa y dipolo permanente[35, 37, 38], por mencionar algunos. El LSM ha sido aplicado con éxito a fluidos reales tales como el agua[39] o hidrocarburos[40]. El LSM se introdujo en las simulaciones moleculares de este trabajo de tesis con el fin calcular de manera precisa las interacciones de largo alcance debido al potencial de Coulomb y de esta manera incrementar la eficiencia al calcular las interacciones electrostáticas.

Este método consiste en transformar la energía potencial del sistema original en series infinitas, una suma de energías escritas una en el espacio real y otra en espacio de Fourier. La idea principal es cambiar la función original que converge lentamente, por dos sumatorias que converjan mas rápido y sin perder información. En particular el LSM aplicado sobre el potencial de Coulomb transforma una función que converge lentamente en una serie que converge rápidamente escrita en el espacio real, una segunda serie que esta escrita en el espacio Fourier con el propósito de acelerar su convergencia, más un término constante. La energía se escribe como:

$$U_{Ewald} = U^r + U^m + U^o \quad (3.12)$$

donde U^r está en espacio real, U^m corresponde al espacio recíproco o de Fourier y U^o es la autoenergía de una partícula (la interacción de una partícula con ella misma), otra forma de representar estas sumas es:

$$\frac{1}{r} = \frac{\phi(r)}{r} + \frac{1 - \phi(r)}{r} + C \quad (3.13)$$

el término:

$$\frac{\phi(r)}{r} \quad (3.14)$$

se evalúa en el espacio real (r), mientras que el término:

$$\frac{1 - \phi(r)}{r} \quad (3.15)$$

se evalúa en el espacio de Fourier (k), además el primer término converge más rápido que el segundo, es por eso que mediante el uso de la transformada de Fourier se acelera su convergencia.

La interacción entre cargas en una simulación contribuye de la siguiente manera:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N'} \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij,n})}{r_{ij,n}} \quad (3.16)$$

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{m \neq 0} \frac{\exp(-(\pi m/\alpha)^2 + 2\pi i m(r_i - r_j))}{m^2} \quad (3.17)$$

$$U^o = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (3.18)$$

donde V denota el volumen de la caja de simulación, $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$ es la función error complementaria y decrece monótonamente cuando incrementa x , $m = (m_x, m_y, m_z)$ representa el vector en el espacio de Fourier, α es el factor de decaimiento que permite modular la convergencia del potencial.

Este método es usado en interacciones tipo Van der Waals y en las interacciones electrostáticas.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Detalles de la simulación

En este capítulo se muestran los resultados más importantes de este trabajo de tesis. Mediante el uso de simulaciones de Dinámica Molecular a través del software libre GROMACS se ha estimado la constante dieléctrica del ácido sulfhídrico en la fase líquida. En el equilibrio líquido-vapor se calculó la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades ortobáricas.

El modelo que se utilizó para obtener estos resultados fue el propuesto por Kristof y Liszi[41] de tres sitios más uno virtual en el cual las distancias átomo-átomo se mantuvieron fijas, de modo que en el campo de fuerzas solo se consideraron las contribuciones de Lennard-Jones para la parte intermolecular y la contribución de Coulomb para la parte intramolecular; el campo de fuerzas es expresado a través de la siguiente función de potencial:

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

donde σ es el diámetro efectivo de los átomos, ϵ es la intensidad en la atrac-

ción de los mismos, q_i y q_j son la carga del átomo i y j respectivamente, r_{ij} es la distancia entre los átomos y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

En el modelo de Kristof y Liszi los términos electrostáticos son representados por cargas puntuales y los términos de Lennard –Jones están centrados únicamente en el núcleo del azufre. En la tabla 4.1 se incluyen el valor de los parámetros moleculares que propone Kristof y Liszi para su campo de fuerzas y que fueron el punto de partida de las simulaciones moleculares desarrolladas en el presente trabajo.

Modelo de Kristof y Liszi						
Sitio	$\epsilon/K_B(K)$	σ (nm)	q_i	Distancia H-S (nm)	Distancia H-H (nm)	Distancia M-H (nm)
S	250	0.373	0.40	0.1340	0.1928	0.1002
H	-	-	0.25			
M	-	-	-0.90			

Tabla 4.1: Parámetros del modelo de Kristof y Liszi para el H_2S . S: azufre, H: hidrógeno y M: sitio virtual.

Modelo de Kristof y Liszi: MODIFICADO						
Sitio	$\epsilon/K_B(K)$	σ (nm)	q_i	Distancia H-S (nm)	Distancia H-H (nm)	Distancia M-H (nm)
S	250	0.36554	0.3792	0.1340	0.1928	0.1002
H	-	-	0.2370			
M	-	-	-0.8532			

Tabla 4.2: Parámetros del modelo de Kristof y Liszi para el H_2S modificados mediante la reglas empíricas mostradas en el presente trabajo.

Para el cálculo de la constante dieléctrica, las simulaciones fueron desarrolladas en el ensamble isotérmico-isobárico, NPT , mientras que para el cálculo de la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades ortobáricas se desarrollaron simulaciones en el ensamble canónico, NVT .

4.2. Fase líquida: constante dieléctrica

Las simulaciones en la fase líquida fueron desarrolladas empleando 512 moléculas del ácido sulfhídrico en una caja de simulación de tamaño $L_x = L_y = L_z = 3.11478 \text{ nm}$, el radio de corte usado en todas las simulaciones fue de $r_c = 1.75 \text{ nm}$. El algoritmo utilizado en la Dinámica Molecular fue el de Leap-Frog, la temperatura se controló utilizando el reescalamiento de velocidades y la presión con el barostato de Berendsen. Fueron empleadas condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones y un radio de Verlet de $r_l = 1.75 \text{ nm}$ optimizando así el tiempo de simulaciones del código. Para obtener los resultados del presente trabajo de investigación se desarrollaron en total 5×10^6 pasos de simulación de 0.002 ps cada uno, lo cual dio un tiempo total de simulación de 10000 ps , de los cuales se usaron los últimos 9000 ps para hacer los estadísticos y calcular el valor promedio de la constante dieléctrica.

Para calcular la constante dieléctrica se tomó como base el campo de fuerzas de Kristof y Liszi a una temperatura $T = 282.039 \text{ K}$ y una presión $P = 1 \text{ atm}$. Una vez desarrolladas las simulaciones bajo las condiciones termodinámicas mencionadas antes, en este trabajo de tesis se encontró un valor para la constante dieléctrica de 6.95, el cual contrasta del dato experimental a esa temperatura: 5.80. Claramente se puede observar una diferencia del 17% aproximadamente.

Las cargas asociadas a los sitios de interacción del modelo utilizado fueron modificadas de acuerdo a la relación empírica $q_{new} = \chi q_{old}$ mejorando la predicción en el valor de la constante dieléctrica.

El valor óptimo para χ que logró el valor numérico más próximo al experimental correspondió a $\chi = 0.948$, obteniendo de este modo un valor para la constante dieléctrica de 5.84 respecto de 5.80 que corresponde al valor experimental.

En la figura 4.1 se muestra el valor del dato experimental para la constante dieléctrica a $T = 282.039 K$ y $P = 1 atm$ contrastado con otros valores obtenidos a través de la simulación molecular en donde se varió el valor de χ de acuerdo a la expresión mencionada arriba. Como puede observarse en la figura considerar valores por encima de 0.948 sobreestimó el valor calculado numéricamente respecto del experimental.

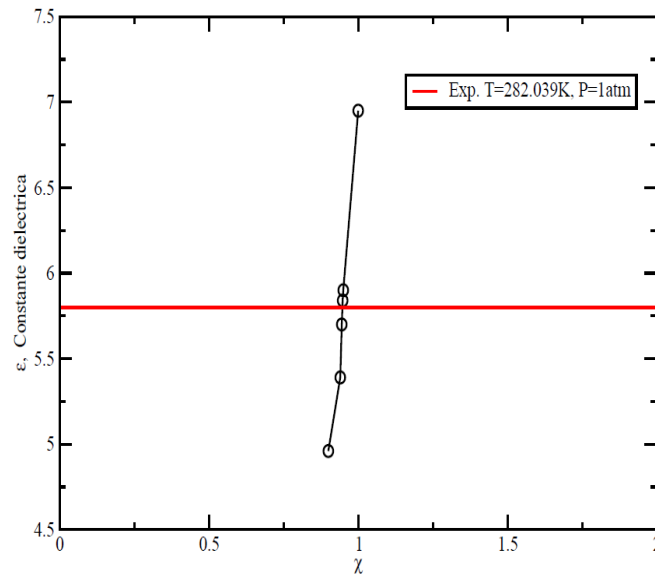


Figura 4.1: Valor experimental de la constante dieléctrica contrastada con resultados de simulación.

Una vez optimizado el valor de las cargas asociadas a los sitios de interacción del campo de fuerzas para reproducir lo mejor posible el dato experimental de la constante dieléctrica, se desarrollaron simulaciones a una atmósfera de presión pero ahora a diferentes temperaturas a fin de analizar su comportamiento.

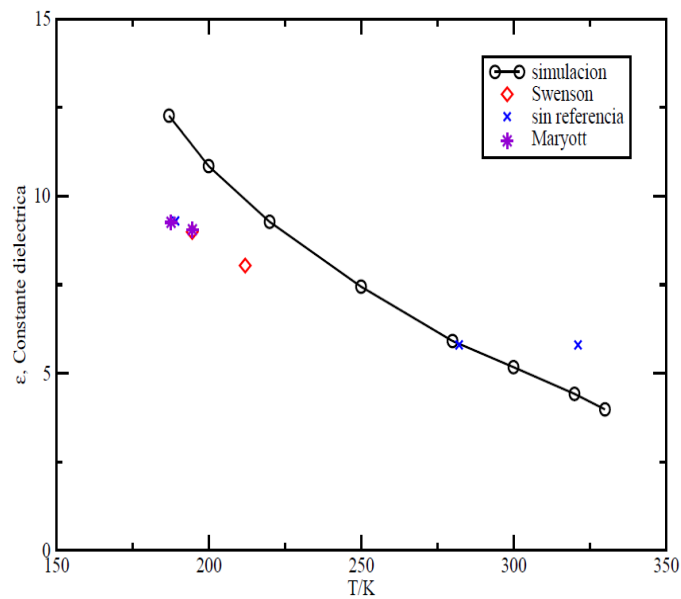


Figura 4.2: Comparación entre valores experimentales y de simulación para la constante dieléctrica.

En la figura 4.2 se muestra los resultados de las simulaciones numéricas para la constante dieléctrica como función de la temperatura y a su vez se añadieron otros datos experimentales[42, 43] que claramente no concuerdan con los resultados de la simulación, sin embargo; es importante anotar que las fuentes de las cuales fueron extraídos estos datos no son claros respecto de la presión a la cual fue calculada la constante dieléctrica en esas temperaturas. En la misma figura puede notarse un comportamiento cua-

litativamente adecuado entre los datos experimentales y los de simulación, exhibiendo estos últimos una diferencia relativa máxima de 31.8 % para la temperatura de 187.66 K y una diferencia relativa mínima de 0.69 % para la temperatura de 282.039 K respecto del dato experimental, lo cual resulta natural pues las cargas fueron reparametrizadas justo para esta temperatura.

Es importante mencionar que la relevancia de reproducir adecuadamente datos experimentales de la constante dieléctrica del ácido sulfhídrico encuentra su origen en que ésta es una propiedad asociada directamente a los momentos dipolares totales de la molécula, lo cual da cuenta de manera directa de las fuerzas de interacción intramolecular y no de manera efectiva como en el caso de los parámetros moleculares de la contribución intermolecular, lo cual, en principio da pie a suponer que si se tiene una buena predicción para la constante dieléctrica esto dará una mejor predicción para otro tipo de propiedades termodinámicas a calcular, en el caso del presente trabajo, propiedades interfaciales como la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades de coexistencia, de las cuales daremos cuenta más adelante. De manera que la constante dieléctrica puede ser considerada una mejor medida de la efectividad de las fuerzas tipo Van der Waals.

4.3. Interfase líquido-vapor: propiedades interfaciales

Las simulaciones en la interfase líquido-vapor fueron desarrolladas empleando 3087 moléculas de ácido sulfhídrico en una caja de simulación de tamaño de $L_x = L_y = 3.5 \text{ nm}$ y $L_z = 50 \text{ nm}$, el radio de corte usado en todas las simulaciones fue de $r_c = 1.749 \text{ nm}$. El algoritmo utilizado en la Dinámica

Molecular fue el de Leap-Frog, la temperatura fue controlada utilizando el reescalamiento de velocidades. Se emplearon condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones así como un radio de Verlet de $r_l = 1.749 \text{ nm}$ fue utilizado para optimizar el tiempo de simulaciones del código. Para obtener los resultados del presente trabajo de investigación se desarrollaron en total 5×10^6 pasos de simulación de 0.002 ps cada uno, lo cual dio un tiempo total de simulación de 10000 ps de los cuales utilizamos los últimos 1000 ps para hacer los estadísticos y calcular el valor promedio de las propiedades interfaciales de interés.

Para el cálculo de estas propiedades se mantuvo el valor de las cargas puntuales reparametrizadas de acuerdo a lo discutido en la sección anterior. Para el caso del tamaño molecular asociado al azufre en la molécula de H_2S , éste fue reparametrizado de acuerdo a la relación empírica: $\sigma_{new} = \chi\sigma_{old}$. El valor óptimo que reprodujo los datos experimentales de la tensión superficial de acuerdo a esta expresión fue $\chi = 0.98$. La tensión superficial fue calculada en el ensamble canónico de acuerdo a la definición 1.4 mencionada en el capítulo 1 del presente trabajo.

Como puede observarse en la figura 4.3 los datos de la simulación son prácticamente indistinguibles de los experimentales salvo las dos temperatura más altas reportadas. Adicionalmente en la misma figura se incluyen los datos de simulación Monte Carlo reportados por Malfreyt[44], los cuales difieren significativamente de los datos de simulación calculados en el presente trabajo únicamente para dos temperaturas: 202 K y 307 K .

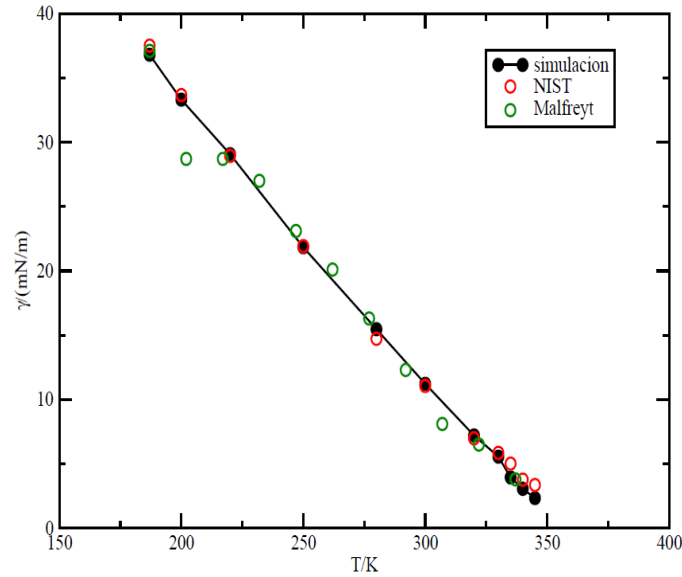


Figura 4.3: Comparación entre datos experimentales y de simulación para la tensión superficial.

También, la presión de vapor fue estimada utilizando el campo de fuerzas de Kristof y Liszi reparametrizando las cargas puntuales y el tamaño molecular asociado al azufre de acuerdo a las relaciones antes mencionadas. En la figura 4.4 se muestran los datos experimentales y de simulación molecular calculados en el presente trabajo para la presión de vapor, en la forma de la ecuación de Claussius-Clapeyron, es decir, graficando el logaritmo de la presión versus el inverso de la temperatura. Como puede observarse el comportamiento de los resultados numéricos derivados de la simulación son cualitativamente similares respecto de los experimentales, de hecho a altas temperaturas se puede observar una buena concordancia entre ellos, mientras que a temperatura bajas esta concordancia se pierde. Las diferencias relativas de los datos de simulación respecto de los experimentales varían entre 2.16 % a altas temperaturas y 63.8 % a bajas temperaturas.

Un mejor ajuste al tamaño molecular o incluso a la energía de atracción en el término de Lennard-Jones habrá que hacer si se quieren tener mejores predicciones para la presión de vapor, sin embargo, esto podría estropear las predicciones encontradas para la tensión superficial.

La relevancia de la presión de vapor radica en la información que ésta proporciona sobre la volatilidad del fluido de estudio en procesos químicos.

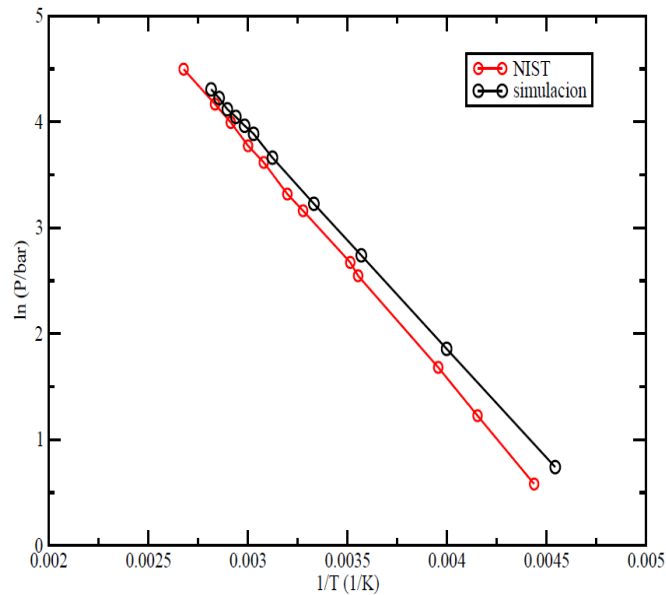


Figura 4.4: Comparación entre datos experimentales y de simulación para la presión de vapor.

Finalmente las densidades del equilibrio líquido-vapor también fueron calculadas usando el campo de fuerzas modificado en este trabajo de tesis.

En la figura 4.5 se muestra la curva de coexistencia temperatura *vs* densidad, en la cual los resultados de la simulación son comparados con los

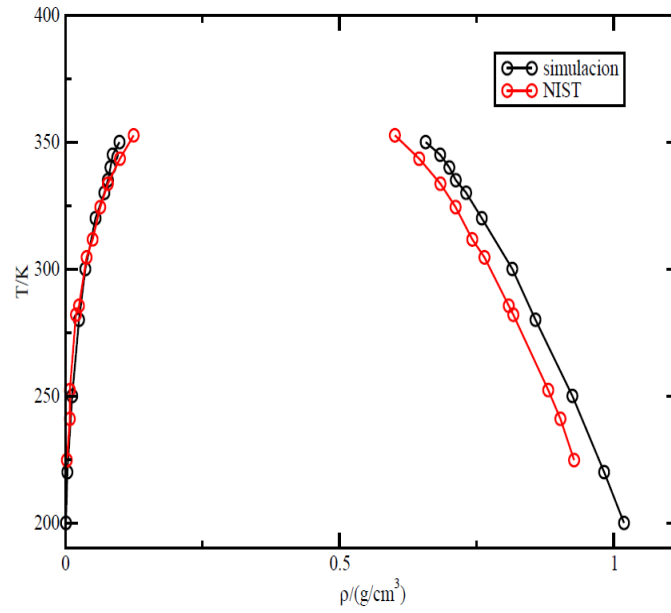


Figura 4.5: Comparación entre las densidades ortobáricas experimentales y de simulación.

datos experimentales. Como puede observarse los datos de simulación muestran una razonable concordancia respecto de los experimentales, quedando sobreestimados en la rama del líquido. Aunque en la figura no son mostrados los puntos críticos es claro que el punto crítico de la simulación estará sobreestimado respecto del experimental.

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de tesis se desarrollaron simulaciones moleculares del tipo Dinámica Molecular con la ayuda del software libre GROMACS para estimar la constante dieléctrica y propiedades interfaciales de la molécula del ácido sulfhídrico.

Para estimar la constante dieléctrica se desarrollaron simulaciones en el ensamble isotérmico-isobárico, mientras que las propiedades interfaciales fueron calculadas utilizando el ensamble canónico. El campo de fuerzas propuesto por Kristof y Liszi fue el punto de partida de este trabajo de investigación. A fin de tener predicciones razonables de las propiedades termodinámicas calculadas en el presente trabajo, se modificaron las cargas asociadas a los sitios de interacción y el tamaño molecular asociado al azufre en el modelo original a través de reglas empíricas presentadas en el capítulo de los resultados.

En el caso de la constante dieléctrica los resultados de simulación mostraron un comportamiento cualitativo adecuado respecto de los datos experimentales con diferencias relativas que van desde el 0.69% hasta el 31.8%, aunque es importante tener en cuenta que las diferencias más grandes fueron observadas sobre datos experimentales cuya fuente no es clara respecto de las condiciones termodinámicas, en particular la presión, a la cual fue calculada

la constante dieléctrica.

Para el caso de la tensión superficial no sólo el valor de las cargas asociadas a los sitios fueron modificadas, también se hizo lo mismo para el tamaño molecular asociado al azufre en la molécula. Con estas modificaciones hechas al campo de fuerzas propuesto por Kristof y Liszi se encontró que los datos de la simulación para la tensión superficial son prácticamente indistinguibles respecto de los experimentales salvo las dos temperatura más altas reportadas en este trabajo. Por su parte los resultados numéricos para la presión de vapor presentados en este trabajo de tesis en la forma de la ecuación de Claussius-Clapeyron mostraron un comportamiento cualitativamente adecuado respecto de los datos experimentales, aunque se observaron diferencias notables a bajas temperaturas.

Finalmente las densidades de coexistencia exhibieron también una concordancia cualitativamente razonable con los datos experimentales, mostrando sólo diferencias en la rama del líquido, las cuales pueden encontrar su origen en el efecto de tres cuerpos que el modelo de interacción utilizado en el presente trabajo no fue capaz de capturar y que como se sabe puede ser importante en la predicción de propiedades termodinámicas en la región del líquido.

A fin de terminar de corroborar la hipótesis planteada en el presente trabajo de tesis, un mejor ajuste de los parámetros moleculares al campo de fuerzas utilizado habrá que hacer a fin de tener mejores predicciones de la constante dieléctrica a diferentes temperaturas, y en consecuencia tener mejores predicciones para la presión de vapor y las densidades ortobáricas

Conclusiones y perspectivas

en la rama del líquido, aunque en este último caso, como se ha mencionado, habrá que tener en cuenta si el campo de fuerzas es capaz o no de capturar el efecto de tres cuerpos que implícitamente no es considerado en el modelo. Adicionalmente habrá que poner a prueba la robustez del modelo molecular en el estudio de propiedades termodinámicas de mezclas, en particular cuando se quieran estimar propiedades interfaciales en la mezcla con agua y amina, aunque en ese caso el modelo de agua y las reglas de combinación para las interacciones cruzadas jugarán un papel importante.

Bibliografía

- [1] M. Martínez. *Ingeniería de Gas, Principios y Aplicaciones. Endulzamiento del gas natural*. Ingenieros Consultores SRL. Maracaibo, Venezuela, **2000**. pp. 8-281.
- [2] Imagen tomada de: <http://manejodepetroleoygas.blogspot.mx/2014/06/gas-natural.html>
- [3] J. Campbell. *Gas Conditioning and Processing. Vol. 1: The Basic Principles*. Ed. Campbell Petroleum Series. USA, **2001**. pp. 1-43.
- [4] R. Beauchamp. *A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity*. Critical reviews in toxicology, vol. 13, no. 1, pp. 25-97, **1984**.
- [5] D. Glass. *A review of the health effects of hydrogen sulfide exposure*, *Annals os occuppational hygiene*, vol. 34, no. 3, pp.323-327, **1990**.
- [6] S. P. Bates MN, Garrett N. *Investigation of health effects of hydrogen sulfide from a geothermal source*, *Archives of Enviromental Health*, vol. 57, pp. 405-411, **2002**.
- [7] M. Martínez y B. Velázquez de Bermúdez. *Diccionario del Gas Natural*. Ingenieros Consultores SRL. Maracaibo, Venezuela. **2006**.

- [8] Imagen tomada de: <https://socratic.org/questions/calculate-the-total-number-of-atoms-present-in-0.8-moles-of-h2s>.
- [9] Imagen tomada de: <https://es.slideshare.net/CarlosJaraBenites/diagrama-de-fase-47643499>.
- [10] Imagen tomada de: Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias. Fabiola Quezada Rosales, 2015.
- [11] M. Heyes, David. *The Liquid State. Applications of Molecular Simulations*. Wiley series in Theoretical Chemistry, **1998**.
- [12] C. Reid, Robert; M. Praunitz, John; E. Poling, Bruce. *The properties of Gases y Liquids*. McGraw-Hill, 4^a Ed.; **1987**.
- [13] Imagen tomada de: <https://hernanleon1002.wordpress.com/fisica-de-fluidos-y-termodinamica/segundo-corte/marco-teorico/tension-superficial/>
- [14] Imagen tomada de: <http://www.sabelotodo.org/fisica/presionvapor.html>
- [15] G. C. Maitland; M. Rigby; E. B. Smith; W. A. Wakeham. *Intermolecular Forces*. Clarendon Press: Oxford, **1981**.
- [16] Imagen tomada de: Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias. J. Guadalupe Bringas González, 2011.
- [17] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy. *Fundamentos de la teoría electromagnética*. Cuarta edición, (Trad. C. G. Martínez-Ávila), Addison-Wesley Iberoamericana. **1996**.

- [18] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms To Applications*. Academic Press; **2002**.
- [19] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [20] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press. **1955**.
- [21] Imagen tomada de: Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias. Cruz Alejandro Campos Sánchez, 2014.
- [22] Imagen tomada de: https://www.researchgate.net/publication/233856573_ELEMENTOS_DE_SIMULACION_COMPUTACIONAL
- [23] L. Verlet. *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Physical Review, 159:98-103, **1969**.
- [24] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola and J. R. Haak. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. Chemical Physics 81:3684-3690, **1984**.
- [25] S. Nosé. *A molecular dynamics method for simulations on the canonical ensemble*. Mol. Phys., Vol. 52, pp. 255-268, **1984**.
- [26] W. G. Hoover. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys Review. A, 31:1695-1697. **1985**.
- [27] Imagen tomada de: <https://es.123rf.com/photo-70771211-stock-photo.html> y editada mediante el programa GIMP 2.0.

- [28] Imagen tomada de: <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.mx/2009/08/oscilador-armonico-simple-solucion.html>
- [29] Imagen tomada de: <https://es.slideshare.net/romypech/2-protenas-ii> y editada mediante el programa GIMP 2.0.
- [30] J. P. Ryckaert and A. Bellemans. *Chem. Phys.* **1975**,30,123.
- [31] J. E. Lennard-Jones. *Cohesion. Proceedings of the Physical Society.* **1931**, 43, 461-482.
- [32] Imagen tomada de: <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.mx/2009/08/el-enlace-molecular.html> y editada mediante el programa GIMP 2.0.
- [33] H. Lee and W. Cai. *Ewald Summation for Coulomb interaction in a periodic supercell.* Enero **2009**.
- [34] J. N. Dean R. Wheeler. *A less expensive ewald lattice sum.* *Chem. Phys. Letters*, Vol. 366, pp. 537-543, **2002**.
- [35] N. Karasawa and W. A. Goddard. III. *Acceleration of convergence for lattice sums.* *J. Chem. Phys.*, vol. 93, pp.7320-7327, **1989**.
- [36] T. Matthey. *Plain Ewald and pme.* Junio **2005**.
- [37] G. Salin and J-M. Caillol, *Ewald Sums for Yukawa potentials*, *J. Chem. Phys.* 113 (**2000**) 10459.
- [38] M. Schoen and S. Klapp, *Reviews in computational chemistry*, (Wiley-VCH, Vol. 14, **2007**).

- [39] J. Alejandre, D. Tildesley and G.A. Chapela, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 4574.
- [40] J. López-Lemus and J. Alejandre. *Thermodynamic and transport properties of simple: fluids using lattice sums: bulk phases and liquid-vapour interfacem.* *Mol. Phys.* 100 (2001) 2983-2992.
- [41] T. Kristof and J. Liszi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5480-5483
- [42] A. A. Maryott and E. R. Smith. *Table of dielectric constants of pure liquids.* National Bureau of Standards Circular 514, **1951**.
- [43] S. Havriliak, R. W. Swenson and R. H. Cole. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 23, No. 1, **1955**.
- [44] A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet and P. Malfreyt, *The Journal of Chemical Physics*, 128, 15716 **2008**.