



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias

Interfase líquido-vapor del óxido de azufre (SO_2)

Tesis que presenta:

Dulce María Ramírez Torres

para la obtención del grado de:

Física.

Asesor:

Dr. Jorge López Lemus

Coasesor:

Dr. Benjamín Ibarra Tandi

2017



Contents

1	Introducción.	3
2	Metodología.	5
2.1	Dinámica Molecular	5
2.1.1	Dinámica Molecular a Temperatura Constante	7
2.2	Modelo Molecular.	8
2.2.1	Campos de Fuerza	9
2.3	Potenciales de interacción	10
2.3.1	Potencial Intermolecular	10
2.3.2	Potencial Intramolecular	14
2.4	Preparación del Sistema	15
2.4.1	Condiciones iniciales	15
2.4.2	Posiciones iniciales	16
2.4.3	Velocidades iniciales	17
2.4.4	Termostato	20
2.4.5	Barostato	22
2.4.6	Condiciones de Frontera	23
2.4.7	Radio de Corte y Lista de Vecinos	25
2.4.8	Método de sumas de Ewald	26
2.5	Propagador: el Método de Diferencias Finitas	28
2.5.1	Algoritmo de Verlet	29
2.5.2	Algoritmo de Velocity Verlet	30
2.5.3	Algoritmo Leap-Frog	32
3	Propiedades Termodinámicas en Interfases	35
3.1	Perfil de Densidad	36

<i>CONTENTS</i>	1
3.2 Densidades Ortobáricas	37
3.3 Presión	39
3.4 Tensión Superficial	40
3.5 Constante Dieléctrica	42
4 Resultados	43
4.1 Fase líquida	44
4.2 Interfase líquido-vapor	46
Bibliografía	51

Chapter 1

Introducción.

El dióxido de azufre es una molécula compuesta por un átomo de azufre y dos átomos de oxígeno con fórmula molecular SO_2 es un gas incoloro con un olor irritante característico que generalmente se percibe entre 0.3-1.4 ppm (partes por millón) [1, 2, 3]. Esta molécula no es inflamable tampoco explosivo y es relativamente estable. Su densidad es más del doble que la del aire ambiental [4], y es altamente soluble en agua formando disoluciones ácidas. En contacto con membranas húmedas el SO_2 forma ácido sulfúrico H_2SO_4 , que es responsable de fuertes irritaciones en los ojos, membranas mucosas y piel [5].

El SO_2 es un gas peligroso ya que es sumamente perjudicial para el medio ambiente. Es uno de los gases más comunmente liberados durante erupciones volcánicas (después de agua y dióxido carbónico). Se emite a la atmósfera en forma de SO_2 durante la quema de combustibles y el procesamiento de los minerales. El SO_2 se oxida convirtiéndose en sulfato y ácido sulfúrico suspendido en pequeñas partículas que se eliminan del aire mediante precipitación y/o deposición seca. Esta deposición de azufre es, junto con la deposición similar de nitrógeno procedente de las emisiones de NO_x y NH_3 , la causa de la acidificación de los ecosistemas (suelo, lagos y ríos), fenómeno conocido como lluvia ácida. Tanto la exposición a sulfatos como a los ácidos derivados del SO_2 , es de extremo riesgo para la salud debido a que estos ingresan directamente al sistema circulatorio humano a través de las vías respiratorias [6].

La principal fuente de emisión de dióxido de azufre a la atmósfera es la combustión de productos petrolíferos y de carbón. Sin embargo, algunas fuentes naturales también contribuyen a su emisión, como es el caso de los volcanes o del metabolismo anaerobio [7].

Es deseable contar con un modelo de SO_2 que reproduzca la constante dieléctrica experimental para posteriormente combinarlo con el agua y garantizar una buena solubilidad. La intención es seguir con un análisis más completo y complejo que permita elegir una alcanolamina capaz de adsorber la mayor cantidad de SO_2 en las mezclas acuosas. La presente tesis plantea el primer paso que consiste en hallar un campo de fuerza para el SO_2 que reproduzca básicamente la constante dieléctrica y la tensión superficial experimentales.

Se han llevado a cabo simulaciones de Monte Carlo [8] en el líquido-vapor del SO_2 , para reproducir la dependencia de la tensión superficial con la temperatura [9]. Las densidades de coexistencia, temperatura crítica, la densidad líquida y la presión de vapor. Todas estas cantidades experimentales, fueron reproducidas utilizando la técnica del Ensamble de Gibbs Monte Carlo (GEMC)[10]. Sin embargo, la constante dieléctrica experimental a $T=293.15$ K y 1atm de presión no ha sido reproducida con dicho modelo de molécula.

La precisión en la predicción de la tensión superficial como función de la temperatura depende de la magnitud de las interacciones electrostáticas y de las interacciones de Van der Waals, repulsivas y dispersivas [8]. Es nuestro interés el recalcular las cargas parciales de la molécula SO_2 con la intención de reproducir a constante dieléctrica experimental y posteriormente, si es necesario, ajustar los parámetros del potencial de Lennard-Jones para reproducir la tensión superficial experimental. La constante dieléctrica la calcularemos a través del factor de Kirwood [11] y la tensión superficial la estimaremos usando su definición mecánica [9], estas estimaciones la realizaremos a través de simulaciones a nivel molecular usando el software libre GROMACS[12].

Chapter 2

Metodología.

La técnica que se utilizará para desarrollar el presente trabajo es la dinámica molecular que para muchos autores es considerado un puente entre la teoría y el experimento. El uso de esta técnica no es nuevo [13, 14, 15, 16] pero debido a la concordancia entre los resultados en comparación con los experimentos, y debido a las predicciones tan precisas que se obtienen, sigue siendo usada. Otra consideración importante por la cual es tan recurrida esta metodología es el hecho de que las simulaciones moleculares son bastante más accesibles en comparación con los experimentos.

2.1 Dinámica Molecular

Un método efectivo para extraer información física es conocido como simulación molecular [17, 18, 19] el cual es sustentado en métodos estadísticos y aproximaciones numéricas. Los métodos más conocidos son **Dinámica Molecular** y **Monte Carlo**, el primero es un proceso determinista mientras que el segundo es un proceso probabilístico.

Existen varios tipos de simulaciones moleculares, todas basadas en la termodinámica y en la mecánica estadística. Algunas de estas simulaciones estudian sistemas por medio del espacio configuracional (posiciones de las partículas), sin tomar en cuenta el movimiento de las partículas del sistema, como la simulación molecular vía el método de *Monte Carlo*, mientras que otro tipo de simulaciones se enfocan a estudiar sistemas mediante el movimiento de las partículas que componen al mismo, como la simulación molecular vía el método de *Dinámica Molecular*, siendo este último

el que será utilizado en la presente tesis.

El método de dinámica molecular consiste básicamente en calcular cómo un sistema evoluciona en el tiempo, esto se hace resolviendo las ecuaciones de Newton numéricamente en cada instante de la simulación.

De la Mecánica *Newtoniana*, sabemos que un campo de Fuerza $F(\mathbf{r})$ es conservativo si existe un campo escalar $U(\mathbf{r})$ que cumpla:

$$F(\mathbf{r}) = -\nabla U(\mathbf{r}),$$

o bien para la i -ésima partícula del sistema:

$$F_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla U_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

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

$$U_i(\mathbf{r}_i) = U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_j U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{j,k} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$

En la igualdad anterior, $U_1(\mathbf{r}_i)$ comunmente se interpreta como un campo externo (campo eléctrico, por ejemplo) ejercido sobre la partícula i , $U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ es la contribución por pares de la partícula j -ésima sobre la partícula i -ésima, $U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ es la contribución debida a la presencia de una tercer partícula dentro del radio de interacción con las primeras dos, etc.

Además, de la segunda ley de Newton sabemos que:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{d}{dt}(m_i \mathbf{v}_i) = F_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

donde m_i y \mathbf{v}_i , son la masa y la velocidad de la i -ésima partícula respectivamente, siendo la velocidad de esta partícula:

$$\mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.3)$$

combinando las ecuaciones (2.1) y (2.2), tenemos que:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = F_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla U_i(\mathbf{r}_i)$$

o bien

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} = \frac{F_i(r_i)}{m_i} = -\frac{\nabla U_i(r_i)}{m_i} \quad (2.4)$$

Al resolver numéricamente estas ecuaciones podemos obtener la posición (r_i), la velocidad (v_i) y la aceleración (a_i) en un instante de tiempo posterior, siendo necesario para hacer esto un algoritmo de integración o propagador y condiciones iniciales.

Un aspecto importante de la dinámica molecular, y que la hace diferente de otros métodos, es que esta implica la evolución del sistema con respecto al tiempo, es decir, en cada lapso de tiempo (llamado paso de integración) el sistema cambia de una configuración a otra. A mayor número de configuraciones, mejora la estadística y es menor el error al describir las propiedades a estudiar.

2.1.1 Dinámica Molecular a Temperatura Constante

Las propiedades macroscópicas que podemos obtener a partir de la simulación son calculadas como promedios de cantidades microscópicas sobre distintas configuraciones de acuerdo a los teoremas de la mecánica estadística. Dichas configuraciones se encuentran aglomeradas en ensambles estadísticos descritos por determinadas variables termodinámicas.

Uno de los ensambles estadísticos es el ensamble canónico o NVT al cual se le conoce como el ensamble con número de moléculas constante así como volúmen y temperatura igualmente constantes. Este es un sistema donde partículas contenidas en un volúmen fijo se mantiene en contacto con sus alrededores de tal manera que pueden intercambiar calor pero no materia. Para poder simular un ensamble NVT se ha propuesto una gran cantidad de métodos, tales como reescalamiento de velocidades, Termóstatos de Nosé-Hoover, Cadenas de Nosé-Hoover, y el Termóstato de Berendsen. Este último es el que se utiliza en las simulaciones presentadas en esta tesis.

Otro ensamble estadístico utilizado en la presente tesis es el llamado ensamble isotérmico-isobárico NPT, en este colectivo la presión no se altera (P) y no se intercambia masa (N). La temperatura (T) se mantiene alrededor de la media deseada. La temperatura instantánea del sistema no es constante, sino solo su promedio.

2.2 Modelo Molecular.

En años recientes se ha prestado especial atención al estudio de fluidos moleculares reales, por lo que se han desarrollado varios modelos para el estudio de estos. Sabemos que las moléculas que constituyen a una sustancia están en constante creación y disociación, siendo un ejemplo de esto, el agua pura. El agua pura está constituida por moléculas de H_2O , es decir, cada átomo de Oxígeno está unido a dos átomos de Hidrógeno en cada molécula, pero estas moléculas constantemente se disocian y se asocian, de tal forma que en cualquier instante hay un número considerable de iones H^+ y OH^- disueltos en el sistema, en particular esto es lo que da origen al pH en soluciones acuosas.

Lo anterior podemos generalizarlo a todos los fluidos y en vez de considerar átomos que se disocian y se asocian en cada instante para crear moléculas, podemos considerar moléculas constituidas de cierto número de átomos.

Esta es la primer aproximación de un modelo molecular clásico en el equilibrio (sin decaimientos de los átomos) y sin reacciones químicas; aproximación que contempla a moléculas que no se disocian para crear nuevas. Generalmente esta versión del modelo molecular es conocida como la versión AA (*All Atom*), en la cual se ponen de manera explícita todos los átomos que componen a las moléculas, restringiendo a cada átomo a interactuar de una forma con otro átomo de la misma molécula y de otra forma si el átomo interactúa con otro átomo de una molécula distinta.

Como esta primer aproximación contempla a todos los átomos que componen a una molécula, es computacionalmente cara, por lo que se han propuesto modelos que consideran conjuntos de moléculas, *pseudoátomos* o partículas que componen a las moléculas originales. Esta segunda aproximación es conocida como la versión UA (*United Atom*) del modelo molecular.

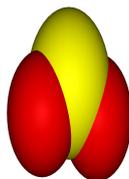


FIGURA 2.1: Representación gráfica de la molécula dióxido de azufre en el modelo AA. Las

esferas rojas representan a los átomos de Oxígeno y la esfera amarilla representa al átomo de Azufre.

En nuestro caso la molécula de dióxido de azufre SO_2 está constituida por dos átomos de Oxígeno y un átomo de Azufre, es decir, cada átomo de Azufre está unido a dos átomos de Oxígeno en cada molécula, por lo que en el modelo AA se consideran 3 átomos, mientras que en modelo UA se considera un pseudoátomo en el interior de la cadena.

Debido a la simplicidad de la molécula a estudiar usaremos el modelo AA o modelo de tres sitios, del cual se han determinado algunos parámetros, los cuales contienen los ángulos de equilibrio, diámetro de los átomos, las longitudes de los enlaces de equilibrio entre estos átomos, entre otros parámetros.

Tomando en cuenta ambas aproximaciones, necesitamos expresiones analíticas que describan la interacción completa del sistema, es decir, expresiones que describan la interacción entre partículas de una misma molécula y partículas de distintas moléculas:

$$U_{total} = U_{inter} + U_{intra} \quad (2.5)$$

donde U_{inter} es la interacción entre átomos de distintas moléculas U_{intra} es la interacción intramolecular entre átomos de una misma molécula y U_{total} es la interacción total del sistema.

Las expresiones analíticas que describen la interacción completa del sistema son los llamados *Campos de Fuerza*. Dichos campos de fuerza, son conjuntos de potenciales que describen tanto las interacciones entre átomos de una misma molécula (*potencial intramolecular*) como las interacciones entre átomos de distintas moléculas (*potencial intermolecular*), teniendo todos los campos de fuerza en el trabajo presente la misma forma funcional.

2.2.1 Campos de Fuerza

El éxito de una simulación con dinámica molecular dependerá del empleo de un modelo de potencial adecuado que contendrá la física esencial del sistema. De la fidelidad con que este represente las interacciones reales entre las partículas dependerá de la calidad de los resultados, la conclusión inmediata es que mientras más detalles posea el potencial de interacción, los resultados serán más

confiables. Es entonces cuando hacemos uso de los llamados *Campos de Fuerza* que son un conjunto de expresiones analíticas las cuales permiten caracterizar cada uno de los grados de libertad de los componentes de un sistema bajo ciertos parámetros. La generación actual de estas funciones de energía potencial son cada vez de mayor precisión y eficacia gracias a los avances tecnológicos y metodológicos, siendo estas funciones calibradas a partir de resultados experimentales y cálculos de mecánica cuántica.

Actualmente se han desarrollado varios campos de fuerza, con la intención de describir de manera correcta sistemas en estado líquido, en estado gaseoso y la coexistencia de ambos. Como ya habíamos mencionado anteriormente, los campos de fuerza que se han desarrollado se dividen en las versiones *All Atom* (considera todos los átomos explícitamente) y las versiones *United Atom* (considera pseudo átomos), siendo las versiones AA las que emplearemos para este trabajo. Entre los campos de fuerza que se han propuesto, nosotros implementaremos el campo de fuerza de Ketko y colaboradores [20] que se describe de la siguiente manera:

$$U = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_{eq})^2 + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.6)$$

2.3 Potenciales de interacción

Las ecuaciones de movimiento dependen de un potencial de interacción por pares, es decir, la interacción entre las moléculas i y j no se ve afectada por la presencia de una tercera molécula o más moléculas (que puedan redistribuir las cargas positivas y negativas en las moléculas i, j) por supuesto que entre más contribuciones considere el potencial serán más confiables los resultados. En éste trabajo de dióxido de azufre se consideran interacciones tipo Van der Waals y las interacciones electrostáticas, las interacciones consideradas son intermoleculares e intramoleculares.

2.3.1 Potencial Intermolecular

Los potenciales intermoleculares se refieren a la interacción entre átomos de diferentes moléculas. En éste tipo de potenciales cada átomo de una molécula interacciona con los átomos de otra molécula con un potencial de dos contribuciones principalmente: una de corto alcance y otra de largo alcance dadas por los potenciales de LJ y Coulomb respectivamente.

Potencial de Lennard-Jones

Cuando dos átomos o moléculas neutros interactúan, existen dos fuerzas distintas a las que están sujetos, la primera es en el límite de una gran separación y la segunda de una pequeña separación. A distancias grandes actúa una fuerza atractiva (*fuerza de Van der Waals o dispersiva*) mientras que a distancias cortas actúa una fuerza repulsiva, esta última es debida a la sobreposición de los orbitales electrónicos (también conocido como *principio de exclusión de Pauli*).

En 1924 John Lennard-Jones propuso un modelo matemático que describía de manera simple dicho comportamiento, siendo la expresión analítica de este modelo el conocido potencial de Lennard-Jones [21]:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

donde, el término que contiene r^{-12} es el término repulsivo, mientras que el término con r^{-6} es el término atractivo. En la ecuación anterior ϵ es la profundidad del pozo del potencial, σ es la distancia en la que el potencial entre partículas es cero (o bien, para una sola especie, es el diámetro efectivo de las partículas) y r la distancia de separación entre los centros de las partículas.

Considerando lo anterior la gráfica del potencial de Lennard-Jones es:

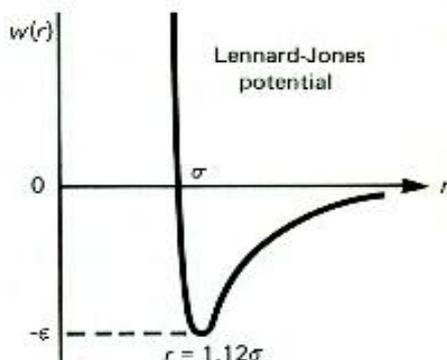


FIGURA 2.2: Gráfica del potencial de Lennard Jones.

Potencial de Coulomb

Las interacciones electrostáticas se producen por la diferente distribución de cargas en la molécula y pueden modelarse, teniendo en cuenta las cargas puntuales atómicas, por un potencial de Coulomb:

$$U_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.8)$$

siendo ϵ_0 la permitividad en el vacío y r la distancia relativa entre la carga q_1 y q_2

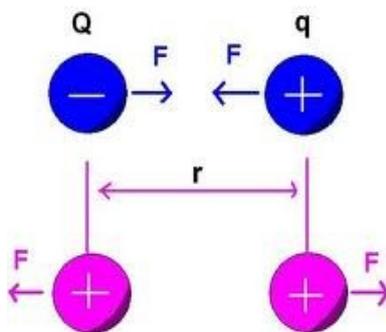


FIGURA 2.3: Potenciales intermoleculares tipo Coulomb.

A diferencia del potencial de LJ, el potencial de Coulomb es un potencial de largo alcance. Este tipo de interacciones coulombianas decaen lentamente con la distancia entre las partículas, alcanzando valores apreciables incluso en posiciones muy alejadas entre ellas. Esto hace que el alcance de este potencial sea mayor que la mitad de la arista de las cajas habituales de simulación y no es posible realizar un truncamiento del potencial. Afortunadamente, existe un método eficiente para el cálculo de interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito definido mediante condiciones periódicas, conocido como sumas de Ewald. A continuación daremos los detalles fundamentales del método de Ewald, al lector interesado en profundizar en esta metodología, se sugiere consultar [22]

Sin embargo, existen aspectos a considerarse cuando se quieren usar técnicas como esta, por ejemplo, el modelo que describe la interacción entre las partículas, ya que varios modelos describen interacciones a distancias finitas, mientras otros modelos consideran interacciones a distancias muy

grandes entre las partículas de un sistema. Estas interacciones, también llamadas *interacciones de largo alcance* son computacionalmente costosas, debido a que conforme aumenta la distancia a la que la partícula puede interactuar, aumenta el número de partículas con las que esta interactúa. Para evitar calcular dichas interacciones de largo alcance, comunmente se recurre al truncamiento del potencial de interacción. Esto básicamente consiste en que después de una cierta distancia (usualmente llamada *radio de corte, r_c*), la interacción de la partícula en cuestión con las demás, será nula, esto resulta en el potencial como un escalón después de esta distancia. Otra forma de implementar un potencial truncado, pero no tan drástica como la anterior, es trincar el potencial y correrlo a cero.

Ambas formas del truncamiento del potencial tienen básicamente la siguiente forma:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - C & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases}$$

Donde C es una constante cuyo objetivo es elevar o bajar la curva de potencial, que para el primer caso $C = 0$, y para el segundo caso C tendrá el valor de la altura del escalón descrito en r_c , es decir $C = U(r_c)$.

Con ambas formas se acorta el tiempo de cómputo, pero se pierde la contribución de las interacciones de largo alcance, y para tratar de corregir esto se usan las llamadas *Correcciones de Largo Alcance (CLA)* (o *Large Range Corrections, LRC*). Dichas correcciones no contribuyen en el cálculo de las fuerzas, es decir, las fuerzas se siguen calculando por medio de un potencial truncado, con lo que se sigue perdiendo la contribución de distancias grandes.

Por otro lado, es posible tomar en cuenta las interacciones de largo alcance durante la simulación, lo cual se puede hacer implementando el *Método de Sumas de Ewald (MSE)* (o *Lattice Sum Method, LSM*) [23]. Básicamente lo que se hace con este método es calcular las interacciones en el espacio de Fourier, siendo este procedimiento menos caro computacionalmente que si las interacciones se calculasen en el espacio configuracional.

2.3.2 Potencial Intramolecular

El potencial intramolecular se refiere a las contribuciones dentro de una molécula. Los grados de libertad considerados son la distancia de enlace, el ángulo de enlace que se forma entre tres átomos adyacentes modelados por una función de tipo armónico y el ángulo de torsión que se forma entre cuatro átomos en los cuales uno de ellos, en la posición central, está enlazado a los otros tres. Para poder tomar en cuenta las interacciones intramoleculares, se necesitan expresiones analíticas que describan el comportamiento entre átomos de la misma molécula. En el caso de dos átomos contiguos, debido a que las vibraciones entre estos se dan a altas frecuencias (la distancia de separación entre partículas contiguas tiene un valor promedio), podemos usar cualquiera de las siguientes aproximaciones:

- Se usa un enlace rígido entre dos partículas (dos átomos contiguos de una misma molécula siempre estarán a la misma distancia).
- Se toma en cuenta una interacción tipo oscilador armónico que regula la separación entre átomos.

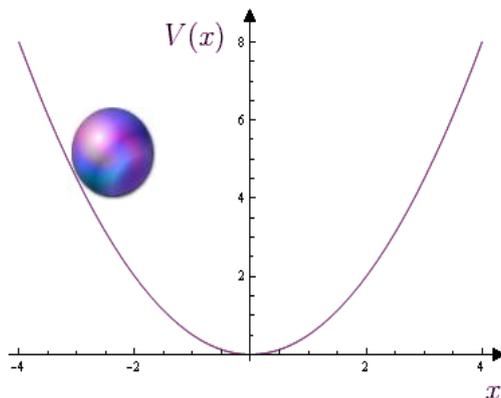


FIGURA 2.4: Gráfica descrita por los potenciales armónicos.

En el segundo caso, el potencial que gobierna dicha interacción es:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2}(r_{ij} - r_{ijeq})^2 \quad (2.9)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación entre centros de los átomos, r_{ijeq} es la distancia de separación entre átomos en equilibrio y k_r es la constante de proporcionalidad.

Debido a que la molécula del SO_2 contiene tres átomos en cadena, se necesita otra expresión que regule el ángulo que describen tres átomos secuenciales pertenecientes a la misma molécula, siendo en este caso un término tipo oscilador armónico para ángulos:

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk_{eq}})^2 \quad (2.10)$$

donde, de manera similar a la expresión de las distancias, θ_{ijk} es el ángulo que describen los átomos i, j, k . $\theta_{ijk_{eq}}$ es el ángulo de equilibrio entre dichos átomos, y k_θ es la constante de proporcionalidad.

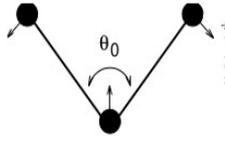


FIGURA 2.5: Representación gráfica de un potencial intramolecular.

Para ambos potenciales el mínimo de la función se encuentra cuando $r_{ij} = r_{ij_{eq}}$ en el caso de las distancias y $\theta_{ijk} = \theta_{ijk_{eq}}$ para el caso de los ángulos.

2.4 Preparación del Sistema

El reto de la simulación molecular es representar un sistema físico y obtener datos cuantitativos. Las condiciones iniciales (posiciones y velocidades iniciales) son el punto de partida de la simulación. Para los fines de esta tesis partiremos de un arreglo FCC.

2.4.1 Condiciones iniciales

El método de dinámica molecular es un problema de condiciones iniciales, ya que gracias a estas y a un desarrollo en serie de Taylor, podemos conocer las posiciones y velocidades en un instante de tiempo Δt posterior. Una forma sencilla y eficiente de proponer las posiciones iniciales, es implementando una estructura cristalina (debido a que estudiamos sistemas no sólidos, la estructura cristalina no se preserva con el tiempo), siendo la estructura *cúbica centrada en las caras* (FCC por sus iniciales en inglés) la empleada en este trabajo.

2.4.2 Posiciones iniciales

Se usó la estructura FCC ya que nos permite trabajar en sistemas con alta densidad evitando fácilmente la superposición de las partículas solo con variar los parámetros de red. Los parámetros de red de una estructura cristalina son aquellos que definen la distancia constante entre celdas unitarias primitivas, siendo esta última la estructura base que se replicará en todo el espacio delimitado por la caja de simulación, la cual está compuesta por puntos reticulares (x, y, z) que denotan los vectores de posición de los átomos en el espacio.

En el caso de la estructura FCC, son necesarios cuatro puntos reticulares para crear la celda unitaria primitiva:

$$p_1 = (0, 0, 0), p_2 = (0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}), p_3 = (\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}), p_4 = (\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$$

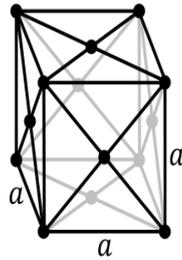


FIGURA 2.6: Celda unitaria FCC, todas las longitudes de las caras son iguales.

Donde a es la longitud de cualquier cara del cubo (parámetro de red). En general, si queremos una estructura *ortorédica* centrada en las caras (OFC), solamente tenemos que variar los parámetros de red de la FCC:

$$p_1 = (0, 0, 0), p_2 = (0, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}), p_3 = (\frac{a}{2}, 0, \frac{c}{2}), p_4 = (\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0)$$

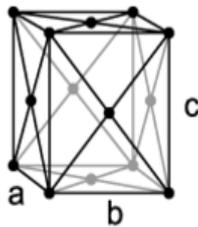


FIGURA 2.7: Celda unitaria OFC, las longitudes de las caras son distintas, a , b , c .

Donde a es la longitud de la celda unitaria en la dirección x , b es la longitud de la celda unitaria en la dirección y y c es la longitud de la celda unitaria en la dirección z . En nuestro caso, como usamos moléculas compuestas de tres átomos, en cada punto reticular de la celda unitaria estará situada una molécula de SO_2

2.4.3 Velocidades iniciales

Las velocidades iniciales son aquellas que tendrán los átomos al inicio de la simulación, las cuales cambiarán con el tiempo gracias al propagador. Existen varias formas de asignar las velocidades iniciales, entre las cuales están:

- Velocidades iguales a cero.
- Velocidades aleatorias.
- Velocidades Gaussianas.

Velocidades iguales a cero.

Implementar las velocidades iguales a cero es la forma más fácil de asignar valores a las velocidades iniciales, sin embargo esto es erróneo desde el punto de vista experimental, ya que se consideraría (al principio de la simulación) un sistema a una temperatura $T = 0K$ (lo cual no se puede hacer experimentalmente, por lo que no describe a ningún sistema real), por lo cual no se implementa comunmente. Más adelante se detallará el porqué velocidades iniciales igual a cero describen un sistema a $T = 0 K$.

Velocidades aleatorias.

Para implementar velocidades iniciales aleatorias, se delimitan los valores que pueden tomar las velocidades en un cierto intervalo. Dichos valores se asignan mediante un generador de números aleatorios (comunmente es usado un generador de números aleatorios *plano*)

Velocidades Gaussianas

En este método se asignan las velocidades mediante un generador de números aleatorios *Gaussiano*. Dicho generador asigna las velocidades iniciales alrededor de un valor fijo, siendo más probables a ser asignadas las velocidades más cercanas a dicho valor. Las últimas dos formas hacen uso de generadores de números aleatorios, en la segunda se usa un generador de números aleatorios plano (todos los valores tienen la misma probabilidad de ser asignados) en cierto intervalo de velocidades,

y la tercera asigna valores de las velocidades alrededor de un número dado con una distribución Gaussiana.

En ambos casos, el valor alrededor del cual se asignan las velocidades es la velocidad térmica, la cual se determina mediante el teorema de equipartición aplicado a la energía cinética E_K . De acuerdo al teorema de equipartición, cada grado de libertad del sistema contribuye con $k_B T/2$ a la energía térmica, y como la velocidad \mathbf{v} consta de tres componentes (v_x, v_y, v_z) entonces el promedio de la energía cinética de una sola partícula será:

$$\langle E_K \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle \quad (2.11)$$

donde $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{\frac{1}{2}}$ es la magnitud de la velocidad \mathbf{v} . Como el promedio de la suma es la suma de los promedios tenemos

$$\langle E_K \rangle = \frac{1}{2} m [\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle] = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.12)$$

usando la aproximación $\langle v^2 \rangle = \langle v \rangle^2$ en (2.11) e igualando con (2.12)

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

donde $\langle v \rangle$ indica la velocidad promedio de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema y m es la masa de la partícula. De esta manera, la velocidad térmica promedio $\langle v \rangle$, es:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

cabe notar que la aproximación $\langle v^2 \rangle = \langle v \rangle^2$ involucra que la fluctuación en la velocidad Δv es cero, ya que

$$\Delta v = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \langle v \rangle^2$$

ahora bien, de acuerdo con la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, la probabilidad de tener una velocidad con valor v_i (con i el número de la partícula) es:

$$P(v_i) dv_i = 4\pi \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v_i^2 \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) dv_i$$

la cual es una distribución gaussiana, por lo que las velocidades deberán estar distribuidas gaussiana y aleatoriamente alrededor del valor más probable (la velocidad térmica). Para generar estos números aleatorios gaussianos, se usó el algoritmo de Box-Muller [24], en el cual tenemos una función gaussiana $f(x, y)$, donde x y y dependen de dos números aleatorios:

$$f(x, y)dxdy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x^2}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{y^2}{2}} dxdy = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2}} dxdy$$

haciendo el cambio a coordenadas polares ($x = r\cos\phi, y = r\sen\phi, dxdy = rdrd\phi$) tenemos

$$g(r, \phi)drd\phi = \frac{1}{2\pi}re^{-\frac{r^2}{2}} drd\phi$$

y usando separación de variables

$$g(r, \phi)drd\phi = f_r(r)f_\phi(\phi)drd\phi$$

donde

$$f_r(r) = re^{-\frac{r^2}{2}}$$

$$f_\phi(\phi) = \frac{1}{2\pi}$$

integrando $f_r(r)$ tenemos:

$$F_r(r) \equiv \int_0^r f_r(r)dr = 1 - e^{-\frac{r^2}{2}} \Rightarrow r = \sqrt{-2\ln(1 - F_r(r))}$$

e integrando la ecuación para $f_\phi(\phi)$:

$$F_\phi(\phi) \equiv \int_0^\phi f_\phi(\phi)d\phi = \frac{\phi}{2\pi} \Rightarrow \phi = 2\pi F_\phi(\phi)$$

sustituyendo los valores obtenidos de r y ϕ en $x = r\cos\phi, y = r\sen\phi$, obtenemos:

$$x = \sqrt{-2\ln(1 - F_r(r))}\cos(2\pi F_\phi(\phi))$$

$$y = \sqrt{-2\ln(1 - F_r(r))}\sen(2\pi F_\phi(\phi))$$

en donde $F_r(r)$ y $F_\phi(\phi)$ son números de un generador de números aleatorios plano y el resultado son dos números aleatorios con distribución gaussiana x y y .

Por último, debemos multiplicar cualquiera de estos valores por la velocidad térmica promedio y así obtendremos los valores iniciales de las velocidades.

2.4.4 Termostato

Una vez teniendo las posiciones y velocidades iniciales, necesitamos hacer uso de un termostato, ya que durante la simulación varían las velocidades de las partículas, por lo que también varía la temperatura del sistema. Al implementar un termostato, se disminuyen las variaciones de temperatura del sistema respecto a la temperatura deseada.

En la literatura existen varios termostatos, la importancia del termostato consta en reproducir de forma correcta la función de partición del ensamble a usar en todo tiempo t , siendo en nuestro caso, la función de partición de ensamble isotérmico. En el ensamble isotérmico también se debe mantener una distribución gaussiana en las velocidades de las partículas del sistema, ya que la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman es general para cualquier tiempo t .

El más sencillo de los termostatos consiste en el reescalamiento de las velocidades de las partículas, lo cual se logra al multiplicar la velocidad de las partículas por una cantidad adimensional que contiene a la temperatura deseada y a la temperatura instantánea del sistema

$$v_i(t) = \sqrt{\frac{T_0}{T_{ins}}} v_i(t)$$

donde T_0 es la temperatura deseada, T_{ins} es la temperatura instantánea del sistema en el tiempo t . El problema con este termostato es que no reproduce la función de partición del ensamble isotérmico y no mantiene la distribución Gaussiana en las velocidades de las partículas.

En 1984 S. Nosé[25] desarrolló un termostato en el que define una cantidad "s" la cual está relacionada con el incremento en el tiempo Δt de la siguiente manera:

$$\Delta t = \frac{\Delta t'}{s}$$

donde Δt es el incremento real en el tiempo, $\Delta t'$ es el incremento "virtual" debido al termostato y "s" es un factor de escala debido al baño térmico del termostato. La inclusión de esta variable modifica la expresión de la velocidad

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} = s \frac{dr_i}{dt'}$$

por lo que también se modifican las ecuaciones en (2.4). A este termostato también se le conoce como "Termostato de Nosé" o "Método del sistema extendido" (por el factor de escala "s").

En 1991 S. Nosé [26] publicó un termostato que generaliza el propuesto en 1984, en el cual define por completo la variable η , siendo

$$\dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q}$$

donde Q es el parámetro que determina la velocidad de la fluctuación de la temperatura con unidades de [energía · (tiempo)²] y p_η es el "momento del termostato", con

$$\dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{m_i} - Nk_B T$$

Este termostato es conocido como "Termostato de Nosé-Hoover".

Ambos termostatos reproducen matemáticamente de forma correcta la función de partición del ensemble canónico, pero en el desarrollo de ambos se asume que la dinámica del sistema es ergódica. Para sistemas pequeños se ha mostrado que la dinámica no es ergódica, por lo que no se genera de manera correcta la distribución (Gaussiana) de las velocidades.

Posteriormente, en 1992 Glenn J. Martyna, Michael L. Klein Mark Tuckerman [27] desarrollaron un nuevo termostato basándose en la dinámica del termostato de Nosé-Hoover y tomando la consideración de que las fluctuaciones del momento \mathbf{p} están regidas por el termostato pero el momento del termostato p_η no está regido por nada, por lo que se le puede aplicar un termostato a p_η de manera sucesiva formando una cadena de termostatos.

Este termostato es conocido como "Cadenas de Nosé-Hoover" y es el que se implementa en el presente trabajo, usando en nuestro caso un total de 4 Cadenas de Nosé-Hoover.

Las ecuaciones de movimiento resultantes son:

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(q)}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta 1}}{Q_1}$$

$$\dot{\eta}_i = \frac{p_{\eta i}}{Q_i}$$

$$\dot{p}_{\eta 1} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - N k_B T \right] - p_{\eta 1} \frac{p_{\eta 2}}{Q_2}$$

$$\dot{p}_{\eta j} = \left[\frac{p_{\eta j-1}^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - p_{\eta j} \frac{p_{\eta j+1}}{Q_{j+1}}$$

$$\dot{p}_{\eta M} = \left[\frac{p_{\eta M-1}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right]$$

donde se usaron coordenadas generalizadas q_i , momentos generalizados p_i , M termostatos y además se tomó en cuenta que las masas m_i de las partículas pueden ser distintas.

2.4.5 Barostato

Ya podemos controlar el número de moléculas, la temperatura y ahora solo nos falta mantener la presión constante. Al método utilizado para este fin se le conoce como **barostato Berendsen**. Este algoritmo reescala las coordenadas y vectores de la caja a cada paso de integración n_p utilizando una matriz μ ; tiene el efecto de una relajación cinética de primer orden de la presión a través de una presión de referencia P_0 . Obedece a la siguiente ecuación de movimiento

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (2.13)$$

la matriz de escalamiento se define como

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{n_p \Delta t}{3\tau_p} \lambda_{ij} \{P_{0_{ij}} - P_{ij}(t)\} \quad (2.14)$$

donde λ es la compresibilidad isotérmica del sistema.

2.4.6 Condiciones de Frontera

Como se mencionó anteriormente, una limitante de la dinámica molecular es el tiempo de cómputo, ya que al aumentar el número de partículas en el sistema en cuestión, aumenta el tiempo de cómputo. Comúnmente las simulaciones computacionales se realizan con unos cientos o miles de partículas, notando la problemática de que estos sistemas en sí no son representaciones de un sistema real.

Debido a que el tamaño del sistema simulado es finito, debemos describir el comportamiento de las partículas cercanas a las paredes de la caja de simulación. Para esto se implementaron las *condiciones de frontera periódica*.

Condiciones de Frontera Periódica

La idea básica de las condiciones de frontera periódica es, a partir de una caja de simulación de un tamaño finito (*celda central*), esta se replica en las caras de la misma caja de simulación con la misma orientación (*celdas imagen*), de esta manera nuestra simulación estará inmersa en un sistema infinito compuesto de celdas idénticas a la original.

Tomando en cuenta lo anterior, cuando una partícula sale por una cara de la celda central, esta misma entrará por la cara paralela opuesta, por lo que una partícula que esté cerca de alguna pared, podrá interactuar con las partículas cercanas a la cara paralela opuesta solamente considerando la distancia más corta (siempre y cuando estas últimas estén en el radio de interacción de la partícula en cuestión).

Bajo estas consideraciones, se simula un sistema infinito, quitándonos así problemas de efectos de tamaño finito (es decir que el sistema no sea lo suficientemente grande para poder generalizar los resultados obtenidos) siempre y cuando se use una celda central de tamaño adecuado (el tamaño

mínimo de la celda central debe ser por lo menos de 10σ).

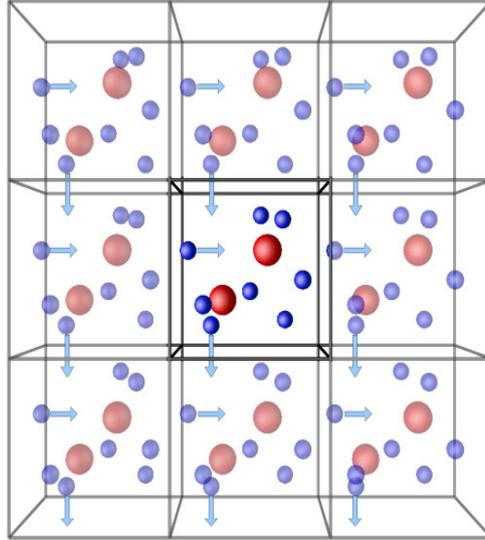


FIGURA 2.8: Representación gráfica de las condiciones de frontera periódicas.

Convención de Mínima Imagen

Al replicar la caja de simulación en todas las direcciones simulamos un sistema infinito, teniendo así de nuevo el problema del limitado poder de cómputo. Para contrarrestar esto se aplica la *convención de mínima imagen*, la cual consiste en considerar una caja de simulación del mismo tamaño que la original (Celda imagen) centrada en cada una de las N partículas de las cuales está compuesto el sistema original (Celda primitiva), así esa partícula solo tendrá interacción con las $N - 1$ partículas dentro de esa "nueva" caja de simulación, evitando de esta manera infinitas interacciones.

Cabe mencionar que el tamaño de la caja de simulación debe ser considerablemente grande para que las interacciones de la partícula central con las de los extremos de la caja sean mínimas, es decir, el potencial de interacción debe acercarse lo más posible a ser nulo en los extremos de la caja, también se introduce un radio de corte r_c para que a distancias mayores la interacción sea nula.

2.4.7 Radio de Corte y Lista de Vecinos

Para optimizar la simulación es necesario despreciar las interacciones por pares que no tengan una contribución relevante a la energía potencial. En un principio se deberían considerar todas las interacciones entre átomos, pero para potenciales de interacción de corto alcance se puede reducir el número de interacciones a través del **radio de corte** (r_{cut} o r_c); de modo que más allá de esa distancia el potencial se considera despreciable. Por lo tanto, no se evalúan las interacciones entre pares de átomos separados por distancias mayores al radio de corte, a esto se le conoce como *potencial truncado*. El valor máximo del radio de corte debe ser menor o igual a la mitad de la longitud de la celda principal, de modo que la región encerrada dentro del radio de corte esté contenida en la caja de simulación.

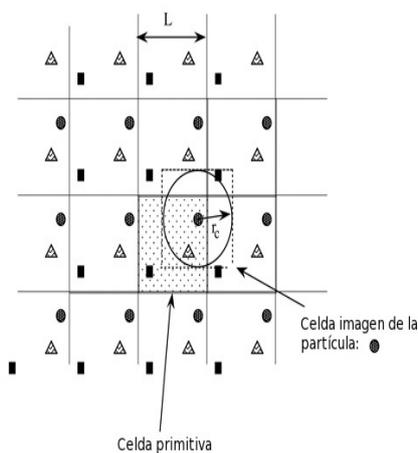


FIGURA 2.9: Representación gráfica de la convención de mínima imagen. La longitud de la caja de simulación L debe ser mayor al radio de corte r_c ; a distancias mayores al radio de corte la interacción es nula.

Existe una consecuencia importante al utilizar las condiciones de frontera, en cierto momento el programa estaría ante una disyuntiva. Esto es porque si consideramos tres moléculas que se encuentran dentro del r_c , donde dos pertenecen a la celda principal y la tercera es la imagen de una de ellas entonces la molécula que no ve a su imagen (porque está fuera del radio de corte) estaría tratando de decidir con cual de las dos debe interactuar. Como condición no puede interactuar simultáneamente con la misma molécula dos veces. Esto se soluciona con el **criterio de mínima imagen**, el cual consiste en que la molécula que se encuentra indecisa tomará la interacción con la que tenga la menor distancia respecto a ella.

Por otro lado, el potencial truncado requiere el cálculo de todas las distancias interatómicas del sistema y su comparación con el radio de corte. Esto reclama un costo computacional importante, aquí se introduce la **lista de vecinos de Verlet**. Este método consiste en generar una lista de vecinos cercanos para cada partícula del sistema, dicha lista se actualiza cada cierto número de pasos. Basándose en el hecho de que las partículas pueden entrar o salir de la esfera definida por el radio de corte, es necesario definir una esfera adicional de radio r_l mayor que la esfera de corte. Esta nueva esfera se representa en el código como una lista que registra las posiciones de las partículas que entran o salen, cuanto mayor sea la lista de vecinos esta habrá de actualizarse con menor frecuencia.

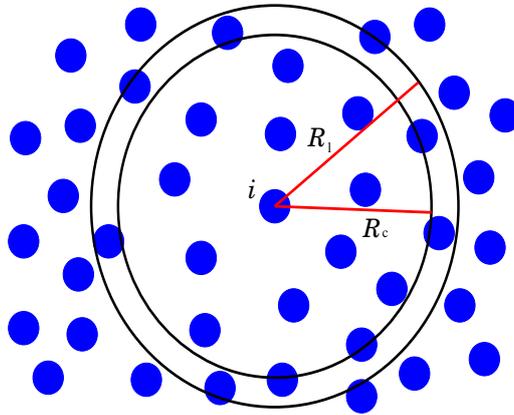


FIGURA 2.10: Radio de corte r_c y radio de lista r_l .

2.4.8 Método de sumas de Ewald

La principal característica de las sumas de Ewald es la de transformar una serie lenta y condicionalmente convergente $\frac{1}{r}$ en la suma de dos series rápidamente convergentes más un término constante, esto es:

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1 - G(r)}{r} + C \quad (2.15)$$

donde los dos términos de la derecha se evalúan de la siguiente manera:

$$\frac{G(r)}{r}$$

Espacio real (r)

$$\frac{1 - G(r)}{r} \quad (2.16)$$

Espacio de Fourier (\mathbf{k})

Las ecuaciones 2.16 decaen rápidamente con r y k respectivamente, el potencial electrostático total es calculado usando el método de sumas de Ewald. Para una caja con ejes ortogonales la energía de Coulomb bajo el contexto de sumas de Ewald se describe como:

$$\begin{aligned} U_c = & \frac{1}{2\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} Q(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k}) \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_j q_{ia} \sum_b q_{jb} \mathbf{erfc}(\alpha r_{iajb}/r_{iajb}) \\ & - \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \\ & - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_b \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \mathbf{erf}(\alpha r_{iaib}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde $\mathbf{erfc}(x)$ es la función de error complementaria y $\mathbf{erf}(x)$ es la función de error, α se elige de modo que la interacción tiene que ser considerada en la celda central al evaluar el segundo término de la ecuación 2.15. Las funciones $S(\mathbf{h})$ y $Q(\mathbf{h})$ se definen de la siguiente manera:

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia})} \quad (2.18)$$

$$Q(\mathbf{h}) = \frac{1}{h^2} e^{(-h^2/4\alpha^2)} \quad (2.19)$$

donde el vector recíproco \mathbf{h} se define como $\mathbf{h} = 2\pi(l/L_x, m/L_y, n/L_z)$ y l, m, n toma valores de $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$, L_x, L_y, L_z son las dimensiones de la celda de simulación en las direcciones x, y, z respectivamente. La suma del espacio recíproco se trunca en un límite elipsoidal en el vector $|\mathbf{h}^{max}|$.

2.5 Propagador: el Método de Diferencias Finitas

El propagador nos permite obtener las posiciones (r_i), velocidades (v_i) y aceleraciones (a_i) en cada instante de tiempo de la simulación, por medio de las posiciones, velocidades y la fuerza en un instante de tiempo previo (razón por la cual se necesitan condiciones iniciales), siendo los algoritmos de integración más comunmente usados:

- Euler [28]
- Verlet [28]
- Leapfrog [29]
- Velocity Verlet [30]

Los algoritmos de integración mencionados arriba se encuentran listados en función del orden en que cada uno trabaja, siendo el algoritmo de integración de Velocity Verlet el que usaremos como propagador.

En general, todos los propagadores se pueden deducir por medio de expansiones en serie de Taylor:

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

donde $F(x)$ es una función cualquiera, la cual se quiere expandir alrededor de un pequeño incremento δx , los superíndices en $F(x)$ denotan derivadas respecto a la variable que se hace el incremento (en este caso, x) y para el caso de los propagadores usados en sistemas dinámicos, estas expansiones se hacen alrededor de los valores conocidos de las posiciones y velocidades:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\delta t^2 + \dots$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + a_i(t)\delta t + \frac{1}{2}b_i(t)\delta t^2 + \dots$$

donde δt es una pequeña variación (infinitesimal) en el tiempo, r_i son las posiciones, v_i las velocidades (primer derivada temporal de la posición), a_i las aceleraciones (segunda derivada temporal de la posición), b_i es el cambio en la aceleración (tercera derivada temporal de la posición),

etc. Al cambiar la variación por un pequeño intervalo finito Δt , pasamos de un incremento en el continuo a incrementos discretos:

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + \dots \\ v_i(t + \Delta t) &= v_i(t) + a_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}b_i(t)\Delta t^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

2.5.1 Algoritmo de Verlet

Para deducir la integración vía el algoritmo de Verlet, expandimos la ecuación (2.20) para la posición en $+\Delta t$ y en $-\Delta t$:

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}b_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ r_i(t - \Delta t) &= r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}b_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde $O(\Delta t^4)$ es el error de cuarto orden asociado al truncar la serie en el término de tercer grado. Sumando ambas ecuaciones obtenemos:

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

que es la expresión de la posición para el algoritmo de integración de Verlet.

Para emplear este algoritmo de integración, debemos tener en cuenta que no hay una expresión explícita para el cálculo de las velocidades (las cuales son necesarias cuando se requiere calcular, por ejemplo, la energía cinética del sistema), sin embargo podemos hacer uso de las expresiones (2.21), truncando las series en una aproximación con error de segundo orden:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

y con la diferencia de estas ecuaciones, obtenemos una expresión para la velocidad:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2)$$

Cabe mencionar que no es recomendable usar este algoritmo debido a la simpleza con la que

se determina la expresión para el cálculo de velocidades, es decir, al error de segundo orden con el que se calcula la velocidad.

2.5.2 Algoritmo de Velocity Verlet

La integración vía el algoritmo de Velocity Verlet es una modificación del algoritmo de Verlet, que a diferencia de este último, incluye una expresión explícita para el cálculo de velocidades. El algoritmo de Velocity Verlet comparte semejanza con el algoritmo de Leap-frog, con la diferencia que la naturaleza del algoritmo de Leap-frog se basa en medios pasos para el cálculo de las velocidades, mientras que Velocity Verlet calcula las posiciones y las velocidades en un mismo múltiplo discreto de una cantidad de tiempo.

Este algoritmo es usado para simular sistemas dinámicos, ya que predice de una forma más correcta las trayectorias y las velocidades de las partículas, que por ejemplo con la integración vía el algoritmo de Euler y el mismo Verlet, ya que Velocity Verlet es una aproximación de segundo orden, mientras que la integración vía Euler es de primer orden y la integración vía Verlet no proporciona un buen cálculo de las velocidades, además de que se obtienen mejores resultados en sistemas oscilatorios.

Para determinar las posiciones y velocidades se hace uso de las expresiones (2.20), calculando las posiciones en un solo paso mientras se calculan las velocidades expandiendo dos series de Taylor, una para las velocidades y otra para las aceleraciones.

Usando la expresión de (2.20) para la posición y truncando la serie en una aproximación a segundo orden, obtenemos la forma explícita a usar para calcular las posiciones:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (2.22)$$

de nuevo, usando la expresión (2.20) para la velocidad y truncando la serie en una aproximación a segundo orden, obtenemos la ecuación a usar para las velocidades:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + a_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}b_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (2.23)$$

la expresión anterior contiene la tercer derivada temporal de la posición $b_i(t)$, por lo que necesitamos una expresión para eliminar este término. Expandiendo la aceleración en serie de Taylor en una aproximación a primer orden tenemos

$$a_i(t + \Delta) = a_i(t) + b_i(t)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

multiplicando por $\frac{\Delta t}{2}$ y reordenando

$$\frac{1}{2}b_i(t)\Delta t^2 = \frac{\Delta t}{2} [a_i(t + \Delta t) - a_i(t)] + O(\Delta t^3)$$

y al sustituir en (2.23) obtenemos la expresión para el cálculo de las velocidades:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} [a_i(t) + a_i(t + \Delta t)] + O(\Delta t^3) \quad (2.24)$$

Así, las ecuaciones a implementar en la simulación para el cálculo de las posiciones y velocidades son las expresiones (2.22) y (2.24).

Comparando el error asociado a la velocidad en el algoritmo de Verlet con el de Velocity Verlet, notamos que el primero es de $O(\Delta t^2)$, mientras que el segundo es de $O(\Delta t^3)$, y tomando en cuenta que el incremento Δt es muy pequeño (del orden de femtosegundos, 10^{-15} s), notamos que el orden asociado a este último algoritmo es menor en relación con el de Verlet.

Por otro lado, como la expresión para las posiciones en el esquema de Verlet es de $O(\Delta t^4)$ y en el esquema de Velocity Verlet es de $O(\Delta t^3)$, podemos pensar que se compromete precisión al hacer el cambio entre propagadores. Para mostrar que no se compromete precisión en este último esquema, omitiendo el error asociado (por simplicidad) partimos de la ecuación (2.22) haciendo el cambio $t \rightarrow t - \Delta t$ (o bien partiendo de la segunda ecuación de (2.21) en una aproximación a segundo orden) y despejando $r_i(t - \Delta t)$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{2} a_i(t - \Delta t)$$

sumando con la ecuación (2.22) tenemos

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \Delta t [v_i(t) - v_i(t - \Delta t)] + \frac{\Delta t^2}{2} [a_i(t) - a_i(t - \Delta t)] \quad (2.25)$$

haciendo uso de la ecuación (2.24) con el cambio $t \rightarrow t - \Delta t$

$$v_i(t) - v_i(t - \Delta t) = \frac{\Delta t}{2} [a_i(t) + a_i(t - \Delta t)]$$

y sustituyendo en (2.25) obtenemos la expresión para las posiciones en el formalismo de Verlet, el cual es de $O(\Delta t^4)$.

por último, para implementar cualquiera de estos dos algoritmos (Verlet y Velocity Verlet), se debe tomar en cuenta que contemplan a la aceleración $a_i(t)$ y $a_i(t + \Delta t)$ solo como función de la posición $r_i(t)$ y $r_i(t + \Delta t)$ y no de la velocidad $v_i(t)$ y $v_i(t + \Delta t)$, siendo la expresión (2.19) usada para el cálculo de esta, es decir:

$$a_i(t) = -\frac{\nabla U_i(r_i(t))}{m_i}$$

y

$$a_i(t + \Delta t) = -\frac{\nabla U_i(r_i(t + \Delta t))}{m_i}$$

2.5.3 Algoritmo Leap-Frog

En dinámica molecular es necesario resolver las ecuaciones de movimiento. Si estas ecuaciones se integraran analíticamente estaríamos hablando de un tiempo incalculable, por esta razón es necesario utilizar un método de integración numérico en el programa de simulación. En este trabajo utilizamos para realizar esta función el algoritmo Leap-Frog, a continuación se describe su metodología.

Haciendo uso de las condiciones iniciales a un tiempo t se conocen las posiciones, velocidades y cualquier otra propiedad dinámica de las moléculas. Precisamente nuestro objetivo es conocer estas propiedades un instante después, entonces proseguimos de la siguiente manera. Consideramos la posición de una molécula en tres tiempos sucesivos $r(t - \delta t)$, $r(t)$ y $r(t + \delta t)$. δt está asociado con el tiempo de pasos de la simulación. Desarrollando en series de Taylor las posiciones $r_i(t - \delta t)$ y $r_i(t + \delta t)$ obtenemos

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\delta t + \ddot{r}_i(t)\frac{\delta t^2}{2} + O(\delta t^3) \quad (2.26)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \dot{r}_i(t)\delta t + \ddot{r}_i(t)\frac{\delta t^2}{2} - O(\delta t^3) \quad (2.27)$$

haciendo uso de la definición de la velocidad al paso intermedio

$$v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t)}{\delta t} \quad (2.28)$$

$$v_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \delta t)}{\delta t} \quad (2.29)$$

$$v_i\delta t\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = r_i(t + \delta t) - r_i(t) \quad (2.30)$$

$$v_i\delta t\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = r_i(t) - r_i(t - \delta t) \quad (2.31)$$

sumando las ecuaciones (2.26) y (2.27) obtenemos:

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \ddot{r}_i\delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.32)$$

donde $r_i(t + \delta t)$ también puede ser definida por la ecuación (2.28) como

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i\delta t\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \quad (2.33)$$

sustituyendo las ecuaciones (2.30) y (2.31) en (2.32)

$$v_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \ddot{r}_i(t)\delta t \quad (2.34)$$

A partir de las condiciones iniciales conocemos las posiciones y velocidades iniciales de las moléculas, entonces es posible conocer la aceleración utilizando la posición inicial $r(t)$. De esta manera ya conocemos el segundo término de la ecuación(2.34), mientras que el primer término es

la velocidad inicial $v_i(t - \frac{\delta t}{2})$ dada por las condiciones iniciales. Con estos dos términos la ecuación (2.34) queda definida y ahora es posible conocer la nueva velocidad al paso intermedio $v_i(t + \frac{\delta t}{2})$, por transitividad queda definida la ecuación (2.33). Este ciclo se repite de acuerdo al número de pasos de integración y por último para calcular la velocidad a un tiempo t donde se utiliza la siguiente ecuación:

$$v_i(t) = \frac{1}{2} \left[v_i \left(t + \frac{\delta t}{2} \right) + v_i \left(t - \frac{\delta t}{2} \right) \right] \quad (2.35)$$

Las ecuaciones (2.33), (2.34) y (2.35) constituyen el algoritmo Leap-Frog.

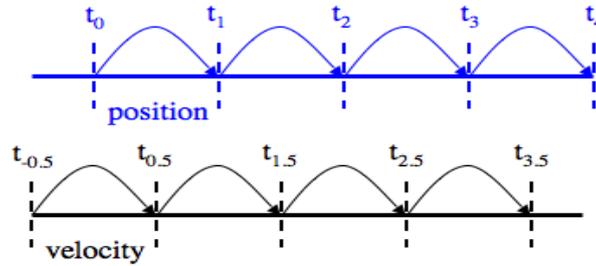


FIGURA 2.11: Diagrama que representa los pasos que realiza el algoritmo Leap-Frog.

Chapter 3

Propiedades Termodinámicas en Interfases

De acuerdo a la Termodinámica, una fase es una región en el espacio donde las propiedades intensivas (presión, temperatura, etc.) son constantes. El cambio entre estas fases se muestra en la Figura 3.1 (a), siendo las líneas continuas donde encontramos la coexistencia de fases en equilibrio termodinámico.

En el caso de coexistencia de fases las propiedades intensivas pueden diferir de una fase a la otra, por lo que existe una región donde estas propiedades cambian. Dicha región es la región de contacto entre ambas fases la cual también se denomina como *interfaz*, representada como la línea que separa a los dos sistemas de la Figura 3.1 (b).

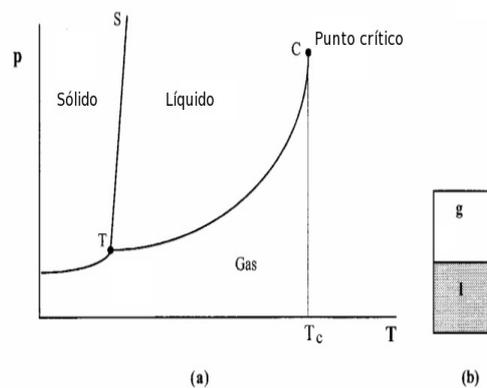


FIGURA 3.1: (a) Diagrama de fase para un sistema monocomponente que muestra líneas

continuas denotando curvas $\rho - T$ del sistema en equilibrio (definidas por la igualdad de los potenciales químicos), el punto triple y el punto crítico. T_c es la temperatura crítica sobre la cual el gas no puede ser licuado al incrementar la presión. (b) Líquido en equilibrio con su vapor.

Como mencionamos, las propiedades intensivas en una sola fase son constantes lo cual quiere decir que el sistema es homogéneo en esa región del espacio, y cuando hay coexistencia de fases dichas propiedades cambian de una fase a otra por lo que en esa región espacial el sistema es inhomogéneo.

3.1 Perfil de Densidad

A nivel molecular los arreglos estructurales entre dos fases (líquido y vapor en nuestro caso) de un mismo componente deben diferir, y análogamente en la coexistencia de fases la interfaz tendrá un arreglo distinto a las dos fases que componen al sistema. Es por lo anterior la importancia de estudiar el comportamiento de las moléculas de un sistema inhomogéneo respecto a su ubicación espacial dentro del mismo sistema. Esta información se obtiene mediante el perfil de densidad:

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{A\Delta z} \quad (3.1)$$

donde $\Delta(z)$ es la densidad de número a lo largo del eje z (suponiendo que las fases se encuentran en contacto en el plano XY), $N(z)$ el número de moléculas en la dirección z , $\langle \dots \rangle$ indica promedio en el tiempo y V el volúmen de sección transversal A y grosor Δz donde se mide la densidad.

Al estudiar el perfil de densidad se puede determinar cada una de las fases de las que está compuesto el sistema. Dichos perfiles pueden ser determinados por medio de las simulaciones computacionales aquí presentes y se pueden identificar tres regiones importantes: una región central de alta densidad asociada a la fase líquida y dos regiones de baja densidad a los lados de la región central a las cuales se les asocia con la fase de vapor del sistema. Cabe mencionar que entre las regiones de alta y baja densidad existen zonas donde la densidad varía, estas regiones son asociadas con la interfaz líquido-vapor.

Los perfiles de densidad son medidas directas de las simulaciones, por lo que los podemos medir en función de una variable del sistema, y como estamos estudiando sistemas en equilibrio termodinámico, analizaremos los perfiles de densidad en función de la temperatura de los sistemas en cuestión y así determinar como cambian dichos perfiles respecto a la temperatura.

3.2 Densidades Ortobáricas

Como se mencionó en la sección anterior, los sistemas en cuestión presentan zonas con distintas densidades a las cuales se les asocia con las fases líquido y vapor del sistema, por lo que hay coexistencia de fases, y como el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico (a una temperatura constante) entonces podemos obtener dos densidades a una misma temperatura. Esto se realiza para diferentes temperaturas y así obtener un conjunto de densidades que describirán un diagrama $T - \rho$. A este conjunto de densidades se les conoce como *densidades ortobáricas*, las cuales describen la *curva ortobárica*.

El estudio de la curva ortobárica forma parte de una descripción más completa del comportamiento general del sistema, ya que esta descripción se puede hacer por medio de una propiedad macroscópica. El diagrama que describe dicho comportamiento del sistema es conocido como *diagrama de fase $T - \rho$* en el cual se pueden identificar las distintas fases y coexistencia de estas que puede presentar un sistema.

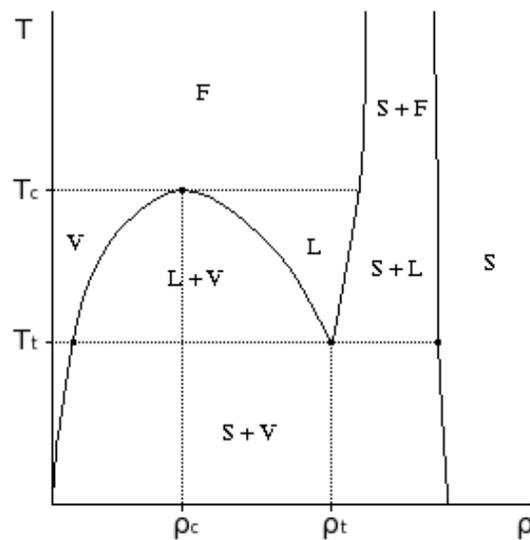


FIGURA 3.2: Diagrama de fase $T - \rho$. Las líneas continuas denotan la coexistencia de las fases correspondientes. T_t y ρ_t son temperatura y densidad del punto triple mientras que T_c y ρ_c son temperatura y densidad crítica. Las fases de este diagrama son Sólido (S), Fluido (F), Líquido (L) y Vapor (V).

Reproducir el diagrama de la Figura 3.2 requiere estudiar un rango termodinámico muy amplio por lo que el presente trabajo se limita a estudiar la zona delimitada por líneas punteadas en T_t y T_c (región de coexistencia de fases líquido-vapor), restringiendo así el rango de temperaturas T y

densidades ρ a implementar.

Para obtener la curva ortobárica (es decir, las densidades ortobáricas) a través de la simulación necesitamos tener el perfil de densidad correspondiente a cada temperatura. Una vez teniendo el perfil de densidad este se ajustó a la función:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh[2(z - z_0)/\delta] \quad (3.2)$$

la cual nos permite determinar la densidad en la fase líquida ρ_L , la densidad en la fase de vapor ρ_V , la posición donde se encuentra la superficie de Gibbs z_0 y el ancho de la interfaz δ .

La superficie de Gibbs es una superficie imaginaria donde se localiza la interfaz y no se puede distinguir a que fase pertenecen las moléculas que se encuentran en esta región. El factor $\frac{1}{2}$ es debido a que dentro de la simulación encontramos dos interfases (lo cual es producto de las condiciones de frontera periódicas y se puede ver gráficamente en la Figura 3.1 en las dos regiones de baja densidad situadas a los lados). Finalmente la función $\tanh[2(z - z_0)/\delta]$ es la función error asociada. La función tangente hiperbólica de la ecuación (3.2) se deriva de la teoría de Van der Waals para esferas penetrables resultando esta expresión no ser la más general, sin embargo en la literatura se encuentran diversos trabajos con resultados satisfactorios empleando dicha expresión

El hablar de coexistencia de fases líquido-vapor indica que existe una región espacial que separa a dichas fases, la cual es llamada interfaz. En esta región las moléculas se encuentran distribuidas de manera inhomogénea y no es posible determinar a que fase pertenecen (dado que en cada fase se tiene una distribución homogénea de moléculas).

Dependiendo de las condiciones termodinámicas en las que se encuentre el sistema se verá afectada la interfaz, siendo la temperatura uno de los parámetros que afectan de manera directa las características de la interfaz. Como esta interfaz se encuentra en una región espacial del sistema, se puede caracterizar por una longitud y si esta longitud es finita entonces significa que el sistema presenta coexistencia de fases, de otra manera no es posible determinar las fases que componen al sistema.

De acuerdo a las ecuaciones (3.1) y (3.2) la interfaz solo tiene cambios de longitud en la dirección z , ya que el plano XY corresponde a la sección transversal A de (3.1) y como la interfaz se mide a lo largo de z (longitud z en la ecuación (3.1)) llamaremos a esa longitud como ancho de la interfaz. Una vez teniendo el perfil de densidad y realizando el ajuste por medio de la ecuación (3.2) se puede determinar el ancho de la interfaz correspondiente al sistema.

3.3 Presión

La presión P se calcula de acuerdo a su definición mecánica a través del teorema del virial clásico, deducido por Clausius, que resulta de dos contribuciones: una debida al momento lineal y otra debida a las interacciones entre ellas

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i \sum_{j>i} F_{ij} \cdot r_{ij} \right) \quad (3.3)$$

donde V es el volúmen de la caja de simulación, esta ecuación es la que comúnmente se usa en simulación. Debido a que la presión en la simulación se calcula vía tensor de presiones, las componentes de dicho tensor se calculan en términos de la expresión para el virial que es de la forma

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i>j}^N (r_{ij})_{\alpha} (f_{ij})_{\beta} \quad (3.4)$$

donde $v_{i\alpha}$ y $v_{i\beta}$ es la velocidad de la partícula i en las componentes α, β y $r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$ es la distancia relativa entre las partículas i y j , $(r_{ij})_{\alpha} (f_{ij})_{\beta}$ es la componente de la fuerza en la dirección α, β , V es el volúmen de la celda de simulación.

En fluidos homogéneos las tres componentes de la presión son equivalentes y la presión en el seno del fluido esta dada por

$$P = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (3.5)$$

donde las componentes P_{xx}, P_{yy} y P_{zz} se obtienen reemplazando x, y y z en la ecuación (3.4) respectivamente.

Para nuestro caso la componente que nos interesa durante nuestra simulación es P_{zz} ya que nos representa el equilibrio dinámico entre la fase líquida y el vapor, tiene que ser la componente P_{zz} ya que es el eje z el que se alarga en nuestra celda de simulación, por lo tanto la presión de vapor se dará en el eje que se desee alargar en la celda de simulación. De esta forma P puede escribirse en términos de sus componentes tangencial y normal a la interfase, definidas por

$$P_T(z) = \frac{1}{2}[P_{xx} + P_{yy}] \quad (3.6)$$

$$P_N(z) = P_{zz}(z) \quad (3.7)$$

Estas expresiones tangencial y normal de la presión se emplean al cálculo de la tensión superficial.

Por otra parte la presión de vapor es aquella a la que un vapor está en equilibrio con los demás fases distintas al mismo. Entre más alta sea la presión de vapor, más bajo se encontrara el punto de fusión.

Entonces para el cálculo de la presión de vapor se hacen promedios de la componente z de la presión y se calcula el logaritmo de dicha componente.

3.4 Tensión Superficial

En la naturaleza existen diversas situaciones donde podemos apreciar el fenómeno de la tensión superficial, tal como clips, hojas o insectos reposando sobre una superficie líquida y no hundirse, etc.

La tensión superficial es lo que confina en una región de manera natural a los líquidos en contacto con otras sustancias, por ejemplo, gotas de agua en contacto con aire, si no existiera la tensión superficial sería imposible distinguir entre fases, es decir, las moléculas de una fase estarían combinadas con las moléculas de una segunda fase.

Para explicar cómo de manera natural existe la tensión superficial supongamos un líquido en contacto con su vapor, y por simplicidad, que la superficie del líquido es plana en la región donde lo estudiamos, de esta manera el número N de moléculas en la superficie A del líquido será proporcional al tamaño de esta. Además, las moléculas dentro de la fase líquida experimentarán más interacciones ya que tienen un mayor número de vecinos en comparación con las de la superficie.

Las moléculas del interior experimentan fuerzas atractivas (o de cohesión) que en promedio se anulan, es decir, estas fuerzas son iguales en todas direcciones. Como las moléculas de la superficie tienen menor número de vecinos entonces experimentarán una fuerza neta hacia el interior de la fase líquida ya que las moléculas de la fase de vapor están a una distancia mayor, y así, el líquido se confina en una región del espacio.

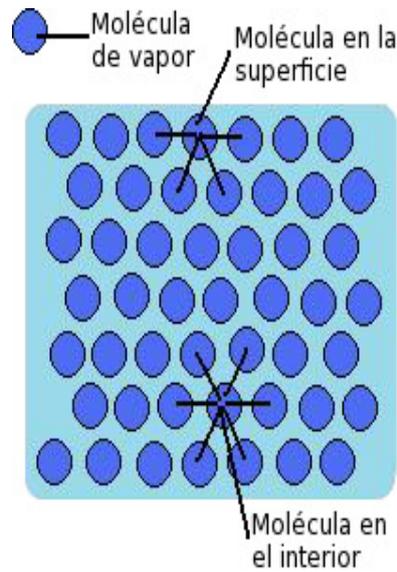


FIGURA 3.3: Las moléculas dentro de la fase líquida presentan más interacciones ya que tienen un mayor número de moléculas cercanas en comparación con las de la superficie y las de vapor.

Si aumenta el área de la superficie en una cantidad dA , también lo hará el número de partículas en una cantidad dN y como las moléculas tienen una fuerza en promedio nula dentro de la fase líquida entonces se necesita ejercer un trabajo dW para llevar a una molécula del interior del líquido a la superficie (y así aumentar el área).

En concreto, la tensión superficial es el trabajo necesario por unidad de área para llevar una molécula del interior del líquido a la superficie, o bien

$$\gamma = \frac{W}{A} = \frac{\int F \cdot dl}{A} = P \cdot dl$$

donde $P = \frac{F}{A}$, y como la densidad solo cambia a lo largo de z entonces $dl = \hat{z}dz$.

La presión a integrar es, en el formalismo de Kirwood Buff [31], la diferencia entre las componentes normal y tangencial del tensor de presión, y tomando en cuenta que en la simulación hay dos interfaces (debido a las condiciones de frontera periódicas)

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{Lz0}^{Lz} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (3.8)$$

3.5 Constante Dieléctrica

La estimación de la constante dieléctrica se basó en el factor de Kirkwood [11], donde la constante dieléctrica a frecuencias ópticas es igual a 1. Por lo tanto, la ecuación:

$$\epsilon_0 = 1 + \frac{4\pi}{3k_B TV} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] \quad (3.9)$$

donde M es el momento de dipolo total, T y V son la temperatura y el volúmen de la caja de simulación, respectivamente. k_B es la constante de Boltzmann, y g_k es el factor de Kirkwood que a su vez está dado por

$$g_k = \frac{1}{N\mu \cdot \mu} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] \quad (3.10)$$

donde $\mu = \sum_i \mathbf{r}_i q_i$ es el momento dipolar de una sola molécula.

Chapter 4

Resultados

En este capítulo mostramos los resultados más importantes del trabajo de tesis realizado. Se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular a través del software libre Gromacs. Se calculó la constante dieléctrica del dióxido de azufre en fase líquida. En el equilibrio líquido-vapor se calculó la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades del equilibrio. El modelo de SO_2 que se utilizó para obtener nuestros resultados fue un modelo modificado del propuesto por Ketko y colaboradores [20]. Dicho modelo consta de tres sitios de interacción donde las distancias átomo-átomo se mantuvieron fijas, de manera que las interacciones intermoleculares fueron modeladas por el potencial de Lennard-Jones y de Coulomb y las interacciones intramoleculares fueron modeladas con un potencial armónico en el ángulo.

$$U = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2 + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r} \quad (4.1)$$

donde σ es el diámetro efectivo de los átomos, ϵ es la intensidad en la atracción de los átomos, q_i y q_j son la carga del átomo i y j respectivamente y ϵ_0 es la permitividad del vacío. En la parte armónica angular θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_θ es una constante de proporcionalidad. En la tabla 4.1 se incluyen el valor de los parámetros moleculares que propone Ketko y colaboradores [20] para su campo de fuerzas.

Campo de Fuerzas	sitio	$\epsilon/k_b(K)$	$\sigma(\text{\AA})$	$q_i(e)$	Distancia S-O (\AA)	k_θ (k/rad ²)	θ_{eq} ($^\circ$)
Ketko y colaboradores	O	79.0	3.05	-0.295	1.432	55.357	119.3
	S	73.8	3.39	0.59			
Ketko modificado	O	79.0	3.05	-0.30031			
	S	73.8	3.39	0.60062			

Tabla 4.1: Parámetros del modelo Ketko y Ketko modificado para SO_2

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

Las simulaciones fueron desarrolladas empleando 512 moléculas de dióxido de azufre en una caja de simulación de tamaño de $L_x=L_y=L_z= 3.34780$ nm, el radio de corte usado en todas las simulaciones fue de $R_c=1.5$ nm. El algoritmo utilizado en la dinámica molecular fue el de Leap-Frog, la temperatura fue controlada con el reescalamiento de velocidades y la presión con el barostato de berendsen. Condiciones periódicas de frontera en las tres direcciones fueron utilizadas así como un radio de Verlet de 1.5 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 los cuales utilizamos los últimos 4608 para hacer los estadísticos y calcular el valor promedio de las propiedades termofísicas que fueron de interés en esta tesis.

4.1 Fase líquida

Para calcular la constante dieléctrica se tomó como base el campo de fuerzas de Ketko y colaboradores [20] a una temperatura $T = 293.15K$ y una presión $P = 1atm$. Una vez desarrolladas las simulaciones bajo las condiciones termodinámicas mencionadas antes, en este trabajo de tesis encontramos un valor para la constante dieléctrica de 13.32 que está próximo al dato experimental: 14.01. Claramente se puede observar una diferencia de 5%. Para mejorar este resultado hemos modificado las cargas asociadas a los sitios de interacción del modelo de Ketko y colaboradores.

La relación que usamos fue $q_{new} = \chi q_{old}$. El valor óptimo para χ que logró el valor numérico más próximo al experimental correspondió a 1.018, obteniéndose de este modo un valor para la constante dieléctrica de 14.0.

En la Figura 4.1 mostramos el valor del dato experimental a $T = 293.15K$ y $P = 1atm$ contrastado con los diferentes valores obtenidos a través de la simulación molecular en donde se varió el valor de χ de acuerdo a la expresión mencionada anteriormente. Como puede observarse en la figura considerar valores por encima de 1.018 sobreestimó el valor calculado numéricamente respecto del experimental.

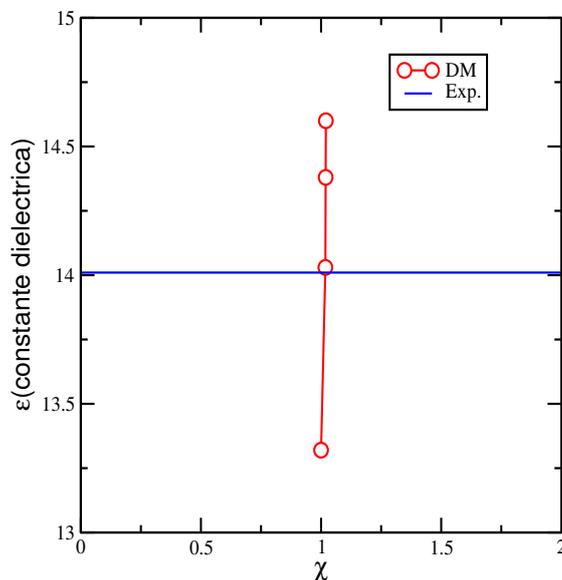


Figura 4.1: Constante dieléctrica versus el factor de proporcionalidad, para SO_2 .

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 la misma presión anterior pero ahora a diferentes temperaturas a fin de analizar su comportamiento.

Es importante mencionar que la relevancia de reproducir adecuadamente datos experimentales de la constante dieléctrica del dióxido de azufre encuentra su origen en que esta 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 en 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.

4.2 Interfase líquido-vapor

Hasta ahora hemos reproducido adecuadamente la constante dieléctrica del SO_2 al reparametrizar las cargas parciales. Con el campo de fuerzas resultante, hemos llevado a cabo simulaciones moleculares ahora en el ensamble NVT para calcular la tensión superficial de acuerdo a la definición 3.4 mencionada en el capítulo 3.

Como puede observarse en la Figura 4.2 nuestros datos de la simulación exhiben un buen acuerdo con los datos experimentales [32], cuando estos son comparados. Es importante mencionar que en este caso los valores para σ y ϵ de la parte intermolecular no fueron modificados manteniéndose los valores originales del modelo Ketko y colaboradores [20].

También en la figura nuestros resultados de simulación son comparados con cálculos de Monte Carlo desarrollados por Malfreyt y colaboradores [10], los cuales como puede observarse están ligeramente sobreestimados respecto de nuestros datos y de los datos experimentales cuando $T < 375K$ aproximadamente.

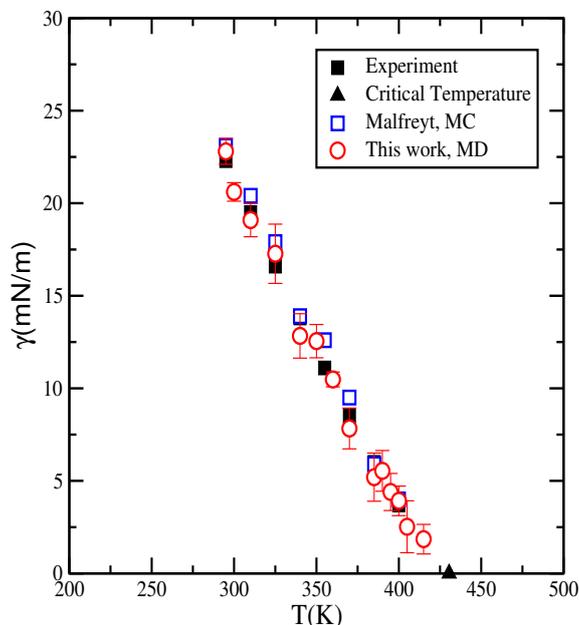


Figura 4.2: Comparación para la tensión superficial del SO_2 , de los datos experimentales y los obtenidos a través de simulaciones, incluidos nuestros resultados.

Adicionalmente la presión de vapor también fue estimada utilizando el campo de fuerzas de Ketko modificado en el presente trabajo de tesis: reparametrizadas el valor de las cargas en la contribución de Coulomb.

En la Figura 4.3 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 [9], es decir, graficando el logaritmo de la presión versus el inverso de la temperatura. Como puede observarse nuestros resultados numéricos son prácticamente indistinguibles respecto de los experimentales, de hecho esta buena concordancia permite al campo de fuerzas modificado hacer predicciones a temperaturas donde no existen datos experimentales.

Esta robustez del modelo de interacción con el valor numérico de los parámetros moleculares ajustados en este trabajo da indicio a tener predicciones razonables cuando se quieran estimar propiedades interfaciales en la mezcla con el agua, aunque en ese caso el modelo de agua a utilizar jugará un papel importante. La relevancia de la presión de vapor radica en la información que esta proporciona sobre la volatilidad del fluido de estudio en procesos químicos, tales como la destilación.

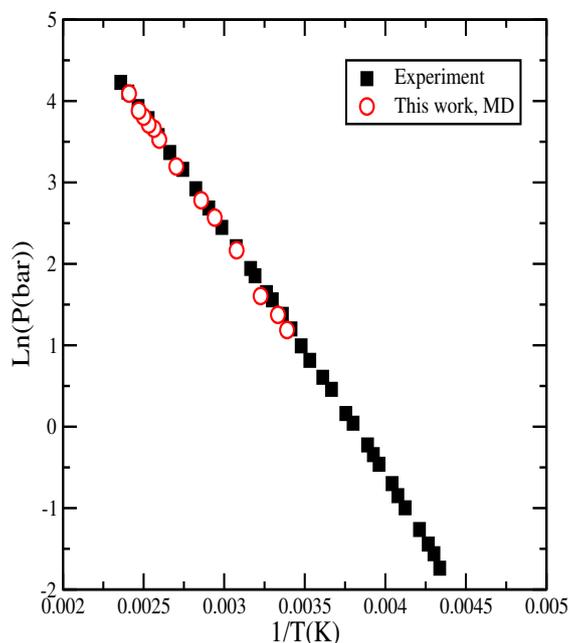


Figura 4.3: Comparación de los datos experimentales y nuestros resultados de simulación para la presión de vapor como función de la temperatura para el SO_2

Las densidades del equilibrio líquido-vapor también fueron calculadas usando el campo de fuerzas modificado en este trabajo de tesis. En la Figura 4.4 se muestra la curva de coexistencia densidad versus temperatura en la cual los resultados de la simulación son comparados con los datos experimentales. Como puede observarse los datos de simulación muestran una buena concordancia respecto de los experimentales, quedando sobrestimados cuando $T > 375K$ aproximadamente, temperaturas que están próximas a la crítica, donde se sabe las fluctuaciones en la simulación son significativas y por tanto la predicción del punto crítico también está sobre estimada.

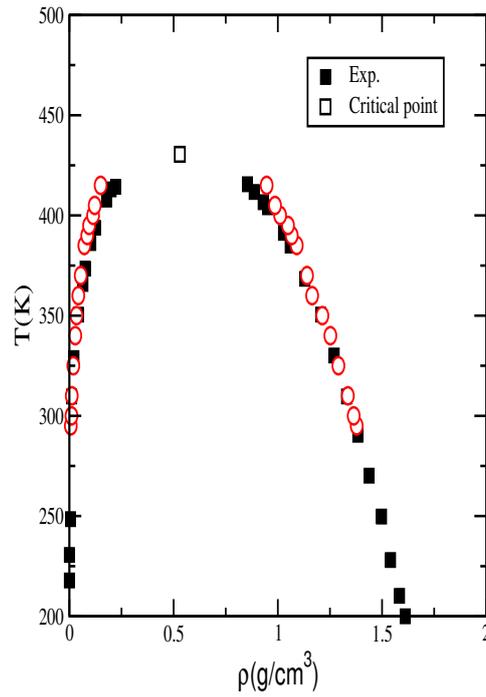


Figura 4.4: Comparación de los datos experimentales y nuestros resultados de simulación para la curva de coexistencia de fases líquido-vapor del SO_2 .

Conclusiones

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 dióxido de azufre, la cual es uno de los principales contaminantes en el gas natural. 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 Ketko y colaboradores fue el punto de partida de este trabajo de investigación. A fin de tener predicciones razonables de las propiedades termofísicas calculadas en el presente trabajo se modificaron las cargas asociadas a los sitios de interacción del modelo original a través de la regla empírica presentada en el capítulo de los resultados.

En el caso de la constante dieléctrica los resultados de simulación mostraron un comportamiento cuantitativo adecuado respecto de los datos experimentales con diferencias relativas que van del 0.07% a $T = 293.15K$.

Para el caso de la tensión superficial, los datos de la simulación mostraron una desviación considerable respecto de los experimentales, aunque es importante mencionar, que estos resultados fueron calculados con el campo de fuerzas de Ketko reajustando solo las cargas, sin ajustar los parámetros de la parte intermolecular de Lennard-Jones, lo cual pudo haber corregido de alguna manera la predicción para esta propiedad termodinámica, sin embargo, hubiese estropeado la predicción para las otras propiedades interfaciales que se calcularon y para la constante dieléctrica.

En contraparte, los resultados numéricos para la presión de vapor son casi indistinguibles de los datos experimentales, lo cual permite al campo de fuerzas modificado en el presente trabajo de tesis extrapolar predicciones a temperaturas donde no existen datos experimentales.

Finalmente las densidades de coexistencia exhibieron una buena concordancia con los datos experimentales, mostrando pequeñas diferencias cerca de la región crítica y en la rama del líquido. Las diferencias en la región crítica pueden entenderse debido a las fluctuaciones cerca de esta región, las cuales juegan un papel importante para determinar las densidades ortobáricas y el punto crítico mismo. Además es posible que el modelo de interacción no sea capaz de capturar el efecto de tres

cuerpos que como es sabido es importante en la predicción de propiedades termodinámicas en la región del líquido.

La robustez del campo de fuerzas con el valor numérico de los parámetros moleculares ajustados en este trabajo da indicio, para un trabajo a futuro, a inferir predicciones razonables cuando se quieran estimar propiedades interfaciales en la mezcla con el agua, aunque en ese caso el modelo de agua y las reglas de combinación para las interacciones cruzadas jugarán un papel importante.

Bibliography

- [1] Baxter, P.J., 1990. Medical effects of volcanic eruptions. *Bulletin of Volcanology*, 52(7): 532-544.
- [2] Baxter, P.J., 2000. Gases. In: P.J. Baxter, P.H. Adams, T.-C. Aw, A. Cockcroft and J.M. Elias, T., Sutton, A.J., 2002, Volcanic air pollution in our backyard: gas advisory system helps alert people of Hawai'i, *Geological Society of America Abstracts with Program*, 34 (5): A-11.
- [3] Wellburn, A., 1994. *Air Pollution and Climate Change: the biological impact*. Addison Wesley Longman Limited, Harlow, 268 pp.
- [4] Lide, D.R. (Ed.), 2003. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edn. CRC Press. Boca Raton, Florida.
- [5] Komarnisky, L.A., Christopherson, R.J. and Basu, T.K., 2003. Sulfur: its clinical and toxicological aspects. *Nutrition*, 19(1): 54-61.
- [6] Sulfur Dioxide (SO₂) National Ambient Air Quality Standards Designations Modeling Technical Assistance Document (February 2016 Draft). <https://www3.epa.gov/airquality/sulfurdioxide/pdfs/SO2ModelingTAD.pdf>.
- [7] Nemery, B., Hoet, P.H.M. and Nemmar, A., 2001. The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster. *The Lancet* 357(9257), 704-708.
- [8] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, (Oxford, University Press, New York, 1987)
- [9] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Dover, Oxford, 1982
- [10] J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, and P. Malfreyt, Prediction of the Temperature Dependence of the Surface Tension Of SO₂, N₂, O₂, and Ar by Monte Carlo Molecular Simulations, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 9421.

- [11] S.W. de Leeuw, J.W. Perram and E.R. Smith, Computer simulation of the static dielectric constant of systems with permanent electric dipoles, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 37 (1986) 245.
- [12] gromacs: <http://www.gromacs.org/>
- [13] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller Edward Teller, *J. Chem. Phys.* 21, 1087 (1953).
- [14] Wood, W. W., Parker, F. R., *J. Chem. Phys.* 27, 720 (1957).
- [15] B. J. Alder T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957).
- [16] A. Rahman, *Phys. Rev.* 136, A405A411 (1964).
- [17] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [18] Daan Frenkel and Berend Smit, editors. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 1st edition, 1996.
- [19] D.C Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1996.
- [20] M.H. Ketko, G. Kamath and J.J. Potoff, Development of an Optimized Intermolecular Potential for Sulfur Dioxide, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 4949-4954
- [21] Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society* 1931, 43, 461- 482.
- [22] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, 64 (1921) 253.
- [23] Naoki Karasawa William A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 93, 7320 (1989).
- [24] G. E. P. Box Mervin E. Muller, *Ann. Math. Statist.*, 29, 610 (1958).
- [25] S. Nosé, *Mol. Phys.*, 52, 255 (1984).
- [26] S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Supplement*, 103, 1 (1991).
- [27] Glenn J. Martyna, Michael L. Klein, Mark Tuckerman, *J. Chem. Phys.* 97, 2635 (1992).
- [28] Tao Pang, *An Introduction to Computational Physics*, Cambridge, 2006.
- [29] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge, 2004.

- [30] Daan Frenkel Berend Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, 2001.
- [31] John G. Kirkwood Frank P. Buff, *J. Chem. Phys.* 17, 338 (1949).
- [32] Somaya, G.R. *Int. j. Thermophys.* 1988, 9, 559.