

**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”**

**Estudio de la tensión lineal y la  
coexistencia de fases en fluidos iónicos**

Tesis presentada por

**María del Rosario Eustaquio Armenta**

para obtener el grado de

**Doctorado en Ciencias  
(Física)**

Dirigida por

**Dra. Minerva González Melchor**

Puebla, México

Junio 2018

©2018 - María del Rosario Eustaquio Armenta

Derechos Reservados

# Agradecimientos

Agradecimientos especiales a la Dra. Minerva González Melchor por su apoyo fundamental para realizar este proyecto, por sus inigualables consejos y orientación.

A los miembros del comité tutorial de seguimiento, los doctores Mariano López, Felipe Pérez, Roberto Cartas y Felipe Pacheco, por sus valiosas observaciones para mejorar este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de Doctorado. A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo financiero a través de los proyectos GOMM-EXC15-I, GOMM-EXC16-I y GOMM-EXC17-I. Al cuerpo académico “Física Computacional de la Materia Condensada” por su apoyo a través de los proyectos BUAP-CA-191 (78 y 157).

Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACyT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

Al centro de cómputo del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del programa II, Investigación y Posgrado, Aseguramiento de la calidad en el Posgrado. Indicador establecido en el plan de Desarrollo Institucional 2013-2017.



*Dedicado a mis seres queridos y amigos.*



# Estudio de la tensión lineal y la coexistencia de fases en fluidos iónicos

## Resumen

El interés en los fluidos bidimensionales se remonta al trabajo pionero de Alder y Wainwright, a partir del cual diversas investigaciones fueron llevadas a cabo para describir el comportamiento de estos sistemas. En la primera parte de esta tesis nos enfocamos al estudio de fluidos iónicos en dos dimensiones. Obtuvimos la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido 1:1 y la tensión lineal asociada a su interfase. Adicionalmente realizamos un estudio sistemático del coeficiente de difusión de iones multivalentes en función de la temperatura y la densidad. En la última parte de esta tesis, estudiamos la conformación de un polielectrolito en condiciones de coexistencia líquido-vapor de agua y calculamos la curva de coexistencia y la tensión superficial de este sistema.

Para el fluido 1:1 encontramos que el intervalo de temperaturas donde se presenta la coexistencia líquido-vapor es menor en comparación con su análogo en tres dimensiones. La tensión lineal disminuye monótonamente conforme la temperatura aumenta. Al compararla con la tensión superficial del fluido 1:1 observamos que para temperaturas adimensionales menores a 0.038 la energía necesaria para que un ion abandone la fase líquida es mayor que en el caso 3D, mientras que para temperaturas mayores la tensión lineal es menor con respecto a la tensión superficial, lo que implica que un ion pasará con mayor facilidad de la fase líquida a la fase vapor.

El coeficiente de difusión aumenta cuando la temperatura se incrementa lo que concuerda con el hecho físico de que los iones poseen una mayor energía cinética, y el coeficiente disminuye cuando aumenta la densidad debido a que los iones tienen menos espacio accesible. Para iones multivalentes el coeficiente exhibe un comportamiento oscilatorio a bajas temperaturas, cuyas oscilaciones disminuyen en amplitud al aumentar la temperatura y la densidad, lo que parece estar directamente relacionado con la formación de cúmulos de iones en las mezclas estudiadas.

Con respecto al sistema polielectrolito-agua, encontramos que la tensión superficial se incrementa en un 8% en el intervalo de 350 a 450 K con respecto a la calculada para el agua pura a las mismas condiciones termodinámicas. En este intervalo de temperatura el polielectrolito presenta un cambio considerable en su conformación a medida que la temperatura aumenta.

# Study of the line tension and the coexistence of phases in ionic fluids

## Abstract

The study of two-dimensional fluids goes back to the pioneering work of Alder and Wainwright from which various studies were carried out to describe the behavior of these systems. In the first part of this thesis we focus on the study of ionic fluids in two dimensions. We study the liquid-vapor coexistence curve and the line tension associated with the interface of the 1:1 fluid. In addition, we carried out a systematic study of the diffusion coefficient of multivalent ions as a function of temperature and density. In the last part of this thesis, we study the conformation of a polyelectrolyte at conditions of liquid-vapor coexistence of water and we calculated the coexistence curve and the surface tension of this system.

For the two-dimensional 1:1 fluid we found that the range of temperature where the liquid-vapor coexistence occurs is smaller than its analog in three dimensions. The line tension decreases monotonically as the temperature increases. When comparing with the surface tension of the 1:1 fluid we observed that for reduced temperatures lower than 0.038 the energy needed by an ion to escape from the liquid phase is higher than in 3D, while for higher temperatures the line tension is lower than the surface tension, this implies that an ion emigrates easily from the liquid phase to the vapor phase.

The diffusion coefficient tends to increase when the temperature rises and decreases for high density due that the ions have less accesible space. For the multivalent ions the coefficient shows an oscillatory behavior at low temperatures, whose oscillations decrease in amplitude as the temperature and density increase, this seems to be directly related to the formation of clusters in the mixtures studied.

With respect to the polyelectrolyte-water system, we found that the surface tension increases by 8% in the temperature range from 350 to 450 K when comparing to the surface tension of pure water at the same thermodynamical conditions. In this temperature range the polyelectrolyte presents a considerable change in its conformation as the temperature increases.

## Trabajos derivados

- María del Rosario Eustaquio-Armenta, Gloria Arlette Méndez-Maldonado and Minerva González-Melchor, “The line tension of two dimensional ionic fluids”, *The Journal of Chemical Physics*, **144**, 134705, (2016).
- María del Rosario Eustaquio-Armenta and Minerva González-Melchor, “Self-diffusion and structure of multivalent ions in two dimensions: a molecular dynamics study”. *En preparación*, (2018).

## Reconocimientos

- The line tension of an ionic fluid, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Gloria Arlette Méndez-Maldonado y Minerva González-Melchor, 8th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluids to chemical reactions, Ciudad de México, (Diciembre 2016). Ganador como uno de los tres mejores posters presentados.
- Molecular Dynamics Simulations of Sulfonated Polymers, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, 9th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluids to chemical reactions, Ciudad de México, (Diciembre 2017) Ganador como uno de los tres mejores posters presentados.

## Estancia

- Curso: Advanced course on simulation of biomolecules.  
Como parte de la escuela de verano del Computational Collaboration Project No 5 - Conference, Workshops and meetings on molecular simulations.

Trabajo: Diffusion of multivalent ions in two dimensions,  
María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, Methods in Molecular Simulation Summer School, Lancaster University, United Kingdom, (11-19 Julio 2016).

## Asistencia a cursos o talleres

- Curso: Simulación molecular para principiantes.  
4to taller de Dinámica molecular: Algoritmos, Análisis y Aplicaciones en programas paralelos, Cuernavaca, Morelos (Agosto 2014).
- Curso: VASP y ABINIT.  
6th Meeting on Molecular Simulations from Simple Fluids to Chemical Reactions. México DF (Diciembre 2014).
- Curso: Protein-ligand simulations. Trabajo: Diffusion coefficient of ions in two dimensions, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, 7th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluids to chemical reactions, Ciudad de México, (Diciembre 2015).
- Pressure tensor of 2D ionic fluids, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, XLVII Winter Meeting on Statistical Physics, Taxco, México (Enero 2014).
- Effects of the simulation parameters on the line tension of 2D ionic fluids, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, 26th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids, Puebla, México (Julio 2014).
- Efectos de los parámetros de simulación en la tensión lineal de fluidos iónicos en dos dimensiones, Mará del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, XIV Reunión Mexicana de Físico Química Teórica, Tonalá Jalisco (Noviembre 2015).
- Coeficiente de difusión de iones bidimensionales y con asimetría en carga, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, XXXI congreso nacional de termodinámica, Durango, Durango (Septiembre 2016).
- The self-diffusion of ions in two dimensions, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, 29th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids, San Luis Potosí, México, (Junio 2017)
- Auto-difusión de iones en dos dimensiones, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, XVI Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Puebla, México, (Noviembre 2017)

- Simulaciones de dinámica molecular, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, Seminario de estudiantes del IFUAP, Puebla, México, (Marzo 2016).
- La tensión lineal de un fluido iónico, María del Rosario Eustaquio-Armenta, Minerva González-Melchor, Seminario de estudiantes del IFUAP, Puebla, México (Enero 2017).



# Contenido

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1 Conceptos generales</b>	<b>3</b>
1.1 Mecánica Clásica . . . . .	3
1.1.1 Ecuación de movimiento de Newton . . . . .	4
1.2 Mecánica Estadística . . . . .	4
1.2.1 Postulados de la Mecánica Estadística . . . . .	5
1.2.2 Ensamblés . . . . .	5
1.3 Fluidos iónicos . . . . .	6
1.3.1 Fluidos iónicos bidimensionales . . . . .	7
1.4 Polielectrolitos . . . . .	8
1.5 Modelos de agua . . . . .	8
1.5.1 Modelo SPC/E . . . . .	9
<b>2 Metodología de simulación molecular</b>	<b>12</b>
2.1 Elementos generales . . . . .	13
2.1.1 Algoritmo de dinámica molecular . . . . .	13
2.1.2 Etapas de una dinámica molecular . . . . .	13
2.2 Potencial de interacción . . . . .	15
2.2.1 Modelo primitivo suave . . . . .	16
2.3 Solución de las ecuaciones de movimiento . . . . .	16
2.3.1 Algoritmo de velocidades de Verlet . . . . .	17
2.3.2 Condiciones periódicas de frontera . . . . .	18

2.3.3	Convención de mínima imagen . . . . .	19
2.4	Dinámica molecular NVT . . . . .	20
2.4.1	Escalamiento de velocidades . . . . .	20
2.4.2	Termostato de Nosé-Hoover . . . . .	21
2.5	Tratamiento de las interacciones electrostáticas . . . . .	23
2.5.1	Energía total electrostática y método de Ewald . . . . .	23
2.5.2	Elección de los parámetros de Ewald . . . . .	25
2.6	Cantidades adimensionales y unidades de referencia para fluidos iónicos 2D . . . . .	27
2.7	Campo de fuerzas para polielectrolitos . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Propiedades de interés</b>	<b>31</b>
3.1	Coexistencia de fases . . . . .	31
3.1.1	Coexistencia líquido-vapor . . . . .	32
3.1.2	Perfil de densidad . . . . .	34
3.2	Propiedades interfaciales . . . . .	35
3.2.1	Tensión interfacial . . . . .	35
3.3	Coefficiente de difusión . . . . .	37
3.3.1	Desplazamiento cuadrático medio . . . . .	38
3.3.2	Función de autocorrelación de velocidades . . . . .	39
3.4	Propiedades de estructura promedio . . . . .	41
3.4.1	Función de distribución radial . . . . .	41
3.5	Propiedades conformacionales de polímeros . . . . .	41
<b>4</b>	<b>La interfase de un fluido iónico bidimensional</b>	<b>43</b>
4.1	Validez de las componentes del tensor de presiones $P_{\alpha\beta}$ . . . . .	43
4.2	Elección de parámetros para simular la interfase líquido-vapor . . . . .	44
4.3	Coexistencia líquido-vapor y tensión lineal del fluido iónico 1:1 en 2D . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Difusión de iones multivalentes en dos dimensiones</b>	<b>52</b>
5.1	Detalles técnicos y elección de parámetros . . . . .	52
5.2	Desplazamiento cuadrático medio . . . . .	54

---

5.3	Función de autocorrelación de velocidades . . . . .	57
5.4	Coefficiente de difusión . . . . .	62
5.4.1	Efecto de la densidad . . . . .	63
5.4.2	Efecto de la temperatura . . . . .	64
5.4.3	Efecto de la asimetría en carga . . . . .	65
5.5	Función de distribución radial . . . . .	66
5.5.1	Efecto de la temperatura . . . . .	68
5.5.2	Efecto de la densidad . . . . .	69
5.5.3	Efecto de la asimetría en carga . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Polielectrolitos en solución y en coexistencia líquido-vapor de agua</b>	<b>73</b>
6.1	Construcción de los polímeros . . . . .	73
6.2	Simulación de polímeros en solución . . . . .	76
6.3	Coexistencia líquido-vapor del polielectrolito modS220 en agua . . . . .	80
	<b>Conclusiones</b>	<b>84</b>
6.4	Perspectivas . . . . .	87
<b>A</b>	<b>Cálculo del error en la fuerza electrostática en dos dimensiones</b>	<b>88</b>
<b>B</b>	<b>Parámetros del campo de fuerzas</b>	<b>95</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>98</b>

# Introducción

## Motivación

Los arreglos experimentales de monocapas de partículas coloidales sobre sustratos líquidos, las proteínas y polímeros depositados en la interfase agua-aire, las películas de lípidos [1] y el autoensamblado de nanocristales sobre superficies de grafito [2] son ejemplos de sistemas donde una descripción bidimensional es una aproximación razonable. En estos sistemas se han observado fenómenos físicos interesantes. Por ejemplo en una monocapa de Langmuir de partículas nanométricas ocurren diferentes transiciones; a medida que la densidad superficial se incrementa se observa la secuencia *gas*, *líquido-expandido*, *líquido-condensado* y *sólido* [3].

Estas observaciones han generado un gran interés en las propiedades físicas de sistemas bidimensionales [4–6], muchas de las cuales no han sido estudiadas ampliamente. Las herramientas existentes para el estudio de sistemas bidimensionales se han incrementado considerablemente, ahora los métodos experimentales permiten el acceso a escalas nanométricas y la capacidad de cómputo ha crecido exponencialmente en los últimos años. Desde los primeros estudios de Alder y Wainwright sobre un fluido de discos duros [7] hasta estudios recientes de fluidos bidimensionales tipo Lennard-Jones y con interacciones de Coulomb, han conducido a la exploración de diferentes propiedades bajo condiciones de bidimensionalidad [8–11]. Sin embargo aún hay propiedades que deben ser estudiadas.

En este trabajo de tesis nos enfocaremos: 1) al estudio de sistemas bidimensionales de partículas cargadas y, 2) al estudio de polímeros cargados en solución en tres dimensiones. Ambos fluidos pertenecen a los denominados fluidos iónicos. Usaremos dinámica molecular como método de simulación. En el caso 1) determinaremos la tensión lineal asociada a la

interfase líquido-vapor y el coeficiente de difusión de iones multivalentes. En el caso 2) estudiaremos el efecto de la presencia de un polielectrolito sobre las propiedades de coexistencia líquido-vapor del agua y la tensión superficial.

El resto de esta tesis está organizado como sigue: en el capítulo 1 se presentarán los conceptos generales, en el capítulo 2 la metodología de simulación molecular. Las propiedades de interés se describirán en el capítulo 3. Los resultados y su discusión serán presentados en los tres capítulos subsiguientes. En el capítulo 4 describiremos la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido iónico simétrico en carga y tamaño y la tensión lineal asociada a la interfase correspondiente, siendo la tensión lineal la contribución más relevante. En el capítulo 5 presentaremos al desplazamiento cuadrático medio, la función de autocorrelación de velocidades y el coeficiente de difusión para mezclas binarias de iones multivalentes y su función de distribución radial, calculados en condiciones termodinámicas de una fase fluida. Finalmente en el capítulo 6 abordaremos el estudio de polímeros cargados. Presentaremos la tensión superficial asociada a la interfase líquido-vapor del agua y las curvas de coexistencia líquido-vapor, así como el radio de giro del polielectrolito bajo estas condiciones.

## Objetivos generales

Estudiar la tensión interfacial de fluidos iónicos en dos y tres dimensiones y determinar la coexistencia líquido-vapor usando métodos de simulación molecular.

## Objetivos específicos

- Determinar la tensión lineal asociada a la interfase líquido-vapor del fluido iónico bidimensional 1:1.
- Calcular el coeficiente de difusión para fluidos iónicos bidimensionales asimétricos en carga en función de la valencia, temperatura y densidad.
- Construir la curva de coexistencia líquido-vapor del sistema polielectrolito-agua.
- Calcular la tensión superficial asociada a la interfase líquido-vapor del sistema polielectrolito-agua.

# Capítulo 1

## Conceptos generales

### 1.1 Mecánica Clásica

En 1687 el físico y matemático inglés Sir Isaac Newton publicó los *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, donde presentó tres leyes simples y elegantes referente al movimiento de objetos interactuantes. Aunque Newton se enfocó en el movimiento de los cuerpos celestes interactuando vía fuerzas gravitacionales, la mayoría de los átomos son lo suficientemente masivos para que su movimiento sea tratado con una precisión razonable dentro del esquema clásico. Por tanto, las leyes de la Mecánica Clásica pueden aplicarse a nivel molecular [12].

Para los sistemas atómicos un tratamiento clásico está justificado por el valor de la longitud de onda térmica de De Broglie  $\Lambda$ , definida como

$$\Lambda = \left( \frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

donde  $m$  es la masa del átomo,  $\beta=1/k_B T$ ,  $k_B=1.3806\times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup> es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $\hbar = 6.6260\times 10^{-34}$  J·s es la constante de Planck. Es necesario que  $\Lambda$  sea mucho menor que  $a$ , siendo  $a$  la separación media entre átomos. El uso de esta aproximación clásica implica una simplificación importante, esto es que las contribuciones a las propiedades termodinámicas que surgen por el movimiento térmico pueden separarse de aquellas debidas a la interacción entre partículas [12].

### 1.1.1 Ecuación de movimiento de Newton

El movimiento de un objeto puede describirse cuantitativamente al especificar el vector de posición  $\mathbf{r}$  en el espacio a cualquier tiempo  $t$ . Identificando que la velocidad es la primera derivada con respecto al tiempo de la posición y la aceleración es la segunda derivada de la posición con respecto al tiempo, podemos escribir la segunda ley de Newton para la fuerza  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ , como una ecuación diferencial

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}, \quad (1.2)$$

dado que la ecuación (1.2) es una ecuación de segundo orden, para resolverla es necesario especificar dos condiciones iniciales, la posición y la velocidad [12].

Para un sistema de  $N$  partículas interactuantes, la segunda ley de Newton para la partícula  $i$  toma la forma

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.3)$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de movimiento de la partícula  $i$ . En cualquier sistema real, las fuerzas entre partículas son funciones no lineales de las posiciones de las  $N$  partículas interactuantes. Para un sistema macroscópico, donde  $N$  es del orden de  $10^{23}$  se requiere la solución del mismo número de ecuaciones. Es aquí donde la Mecánica Estadística provee la conexión necesaria entre las leyes microscópicas y las observables macroscópicas [12].

## 1.2 Mecánica Estadística

Las leyes básicas de la naturaleza están escritas en términos de ecuaciones que no podemos resolver de forma exacta excepto para casos muy especiales. Si deseamos estudiar el movimiento de más de dos cuerpos interactuantes, incluso las leyes de la mecánica newtoniana se vuelven irresolubles. La Mecánica Estadística estudia a los sistemas macroscópicos desde el punto de vista microscópico. El objetivo es entender y predecir el fenómeno macroscópico de propiedades macroscópicas tomando en cuenta las características de las moléculas individuales que componen al sistema. En el límite termodinámico  $N$  y  $V$  tienden a infinito y  $V/N$  constante [13].

Consideremos  $N$  partículas interactuantes encerradas en una caja de volumen  $V$ . Un estado microscópico del sistema está determinado por las posiciones y velocidades de

todas las partículas en un tiempo específico, la solución de las ecuaciones de movimiento permite conocer su estado futuro, al conjunto de estados se le denomina **ensamble estadístico**.

### 1.2.1 Postulados de la Mecánica Estadística

Dentro de la mecánica estadística, los postulados fundamentales [13] que conectan el punto de vista microscópico con el macroscópico son:

- **Equiprobabilidad a priori:** Los estados de un sistema aislado son igualmente probables.
- **Hipótesis ergódica:** El promedio en el ensamble de una variable  $M$  definida en términos de características microscópicas de las partículas es igual al promedio temporal de esa variable  $M$ ,  $\langle M \rangle_{ensamble} = \langle M \rangle_{tiempo}$
- **Postulado de Gibbs:** El promedio en el ensamble de una variable microscópica  $M$  corresponde a su valor termodinámico,  $\langle M \rangle_{ensamble} = M_{termo}$

Con estos postulados, podemos hacer una conexión entre la Mecánica Estadística y la termodinámica.

### 1.2.2 Ensamblés

Un ensamble es un conjunto virtual de un número enorme de sistemas termodinámicos, contruidos para ser una réplica de un estado termodinámico del sistema de interés [13]. Las propiedades macroscópicas que lo describen son variables de control termodinámicas, por ejemplo, la temperatura  $T$ , el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$ , el potencial químico  $\mu$ , entre otras. Dependiendo de las variables de control tenemos diferentes ensambles. La función de partición característica del ensamble, depende de estas variables y se relaciona con un potencial termodinámico. A continuación describiremos las características principales de algunos ensambles [13].

- **Ensamble microcanónico (NVE)**

Consideremos un conjunto de sistemas aislados, los cuales tienen  $N$  partículas en un contenedor de volumen  $V$  y energía total  $E$ . Este ensamble es conocido como

el ensamble microcanónico, el cual provee un punto de partida para obtener todos los demás ensambles. La función de partición  $\Omega(N, V, E)$  está relacionada con la entropía por medio de la ecuación (1.4). Es claro que la característica de energía  $E$  constante no es con la que se realizan los experimentos en el laboratorio, es por ello que necesitamos recurrir a otro ensamble cuya variable de control termodinámica sea más fácil de controlar. La entropía es

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (1.4)$$

donde  $\Omega$  es el número de microestados accesibles al sistema.

- **Ensamble canónico (NVT)**

Este ensamble facilita tener el control de la temperatura, lo que describe a un sistema en contacto térmico con una fuente de calor. Para pasar de un ensamble a otro usamos la transformada de Legendre [13], de esta forma la función de partición se representa por  $Q(N, V, T) = \sum_i \exp[-\beta E_i(N, V)]$ , donde  $E_i$  es la energía del  $i$ -ésimo estado. La relación con la termodinámica viene dada por la energía libre de Helmholtz  $A$ ,

$$A = -k_B \ln Q(N, V, T). \quad (1.5)$$

- **Ensamble isobárico-isotérmico (NPT)**

El volumen es otra variable de control que no siempre se mantiene constante en los experimentos, es por ello que se requiere un ensamble donde la presión se mantenga constante. En un ensamble presión  $P$  constante se requiere. La relación entre éste y la termodinámica viene dada por el potencial termodinámico energía libre de Gibbs  $G$ , que depende de las variables de control  $N, P$  y  $T$ . La relación con la función de partición  $\Delta(N, P, T) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) \exp[-\beta E] \exp[-\beta PV]$  es

$$G = -k_B T \ln \Delta(N, P, T). \quad (1.6)$$

Los ensambles presentados son los más comunes en la literatura y también son utilizados en la simulación computacional y proveen un marco de estudio de los sistemas físicos de interés.

## 1.3 Fluidos iónicos

Los fluidos iónicos contienen partículas cargadas; aniones y cationes. Podemos encontrarlos de forma natural o bien sintetizar una gran cantidad de fluidos que caen dentro de esta clasificación. Los electrolitos, las sales fundidas, los polielectrolitos, y las partículas coloidales cargadas son ejemplos de fluidos iónicos. Son estudiados con gran interés debido a sus aplicaciones como solventes ambientalmente amigables, en procesos de tratamiento de aguas residuales o bien, como electrolitos en capacitores electroquímicos [14], así como en procesos de extracción en la industria de alimentos [15]. El ADN y las soluciones de proteínas también se consideran fluidos iónicos.

Los fluidos iónicos han sido estudiados de forma teórica, experimental y por medio de simulación molecular. Teóricamente, se describen a través del *modelo primitivo*, el cual contiene interacciones electrostáticas. A pesar de su simplicidad, este modelo reproduce propiedades experimentales de sales fundidas. Se han calculado el coeficiente de difusión, la curva de coexistencia, el punto crítico y la tensión superficial de este modelo [16, 17]. Debemos hacer énfasis en que estos estudios han sido realizados en tres dimensiones.

### 1.3.1 Fluidos iónicos bidimensionales

Con respecto a los fluidos iónicos bidimensionales, existen sistemas cuyas partículas están confinadas a moverse básicamente en dos dimensiones, esto es, el movimiento en la tercera dimensión espacial es muy limitado. A estos sistemas se les llama cuasibidimensionales. Entre ellos encontramos monocapas de líquidos iónicos de temperatura ambiente, donde se observa que al disminuir la dimensionalidad, la estabilidad de las mesofases se modifica, por ejemplo, no se observa la formación de un sólido cristalino pero tampoco una fase fluida normal y propiedades como la viscosidad se afectan [18].

Las partículas cargadas atrapadas en una interfase, comúnmente agua/aire, son otro ejemplo de fluidos bidimensionales, las partículas están restringidas a moverse en dos dimensiones y se ha observado la formación de agregados [19]. En suspensiones coloidales confinadas entre dos placas paralelas se ha encontrado que las partículas de igual carga tienden a atraerse en lugar de repelerse, lo cual hace que sean sistemas fuertemente estructurados dependiendo de las fracciones de volumen empleadas [19]. A su vez, se ha mostrado que propiedades como el coeficiente de difusión dependen de la concentración de partículas [20]. Dicha dependencia también ha sido observada en monocapas de partículas de poliestireno adsorbidas en la interfase octano-agua, al incrementar la densidad superfi-

cial se observan las fases gas, líquido, hexática o sólida [21]. Al seguir incrementando la densidad, se observa la formación de aglomerados. Así podemos encontrar más ejemplos, como los polielectrolitos [22] y las cadenas de ADN en la interfase aire/agua [23], donde se ha mostrado que las moléculas de ADN pueden formar películas insolubles [24].

## 1.4 Polielectrolitos

Un polielectrolito es un polímero que se disocia en especies cargadas cuando se pone en presencia de agua. La solución consiste de macroiones y contraiones de carga opuesta para garantizar la electroneutralidad del sistema. La mayoría se generan por reacciones de policondensación, pero también se encuentran en la naturaleza: la gelatina, los polipéptidos y el ADN son algunos ejemplos. Los polielectrolitos se emplean en aplicaciones prácticas, juegan un papel fundamental en los procesos biológicos y se usan en la ciencia de materiales [25].

Para estudiar sus propiedades dinámicas y estructurales se emplean técnicas experimentales como espectroscopía infraroja ultra rápida, resonancia magnética nuclear y dispersión de neutrones. Se ha medido el peso molecular, la densidad de carga y la formación de cúmulos [26–28]. Hoy en día los polielectrolitos constituyen un área activa de investigación ya que hay aspectos que aún son controversiales [25].

La dinámica molecular nos provee de información detallada que contribuye al entendimiento de las propiedades de los polímeros, así como a describir su comportamiento en simulaciones con agua explícita. Se han realizado investigaciones en multicapas de polielectrolitos, polielectrolitos en superficies cargadas y en soluciones acuosas, la influencia de los contraiones en la solvatación del ADN en agua [29], así como de los efectos del solvente sobre la conformación de los polielectrolitos [30].

## 1.5 Modelos de agua

El agua es un fluido común y a la vez vital, con un papel central en diversos fenómenos físicos y para la vida. Puede encontrarse de manera natural en cualquiera de sus tres estados, sólido, líquido y gaseoso. En la literatura existen diversos modelos con los cuales se busca una descripción de sus propiedades. La molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos por un enlace covalente, lo cual se expresa en la fórmula química  $H_2O$ . Su estructura molecular consiste en una formación

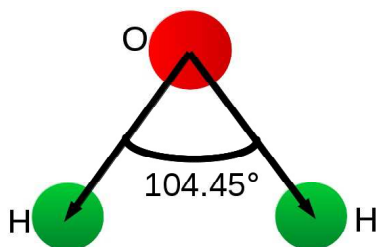


Figura 1.1: Estructura molecular del agua. (Imagen adaptado de [31])

tetraédrica mostrada en la figura (1.1), el ángulo  $\theta$  formado por los átomos H-O-H es de  $104.45^\circ$  y la distancia media  $r_{OH}$  de separación entre el átomo de oxígeno con hidrógeno es de  $0.957\text{\AA}$  [32].

A pesar de su simpleza química, el agua tiene un comportamiento complejo. Han surgido diferentes modelos para reproducir sus propiedades experimentales logrando así un entendimiento más completo. Cada modelo se desarrolla para reproducir propiedades físicas objetivo (por ejemplo, la densidad anómala, funciones de distribución radial o parámetros críticos). Los parámetros del modelo son obtenidos por medio de simulaciones cuánticas o por mapeo de propiedades experimentales. El mejor modelo de agua será aquel que reproduce un número mayor de propiedades físicas. Dentro de los modelos existentes encontramos aquellos que son rígidos (donde las distancias de enlace y ángulos se mantienen fijos), los flexibles, polarizables y los no polarizables. Existen modelos que describen una molécula de agua con tres, cuatro o cinco sitios, esto es, la carga total de la molécula se distribuye entre ellos. Una implicación es que el costo computacional del modelo aumenta. En la figura (1.2) se muestran algunos modelos de agua con fines de ilustración. El modelo TIP4P/2005 produce los valores experimentales de la tensión superficial en acuerdo cuantitativo en el intervalo de temperatura del punto triple a la temperatura crítica [33].

En esta tesis trabajaremos con el modelo SPC/E, el cual será descrito a continuación.

### 1.5.1 Modelo SPC/E

Este modelo fue desarrollado por Berendsen y colaboradores en 1987, se presenta como una mejora del modelo SPC, por sus siglas en inglés *Simple Point Charge* (carga puntual simple). El modelo *Extended Simple Point Charge* o SPC/E por sus siglas en inglés, es un modelo tetraédrico que consiste de tres sitios cargados, es rígido [34]. Tiene

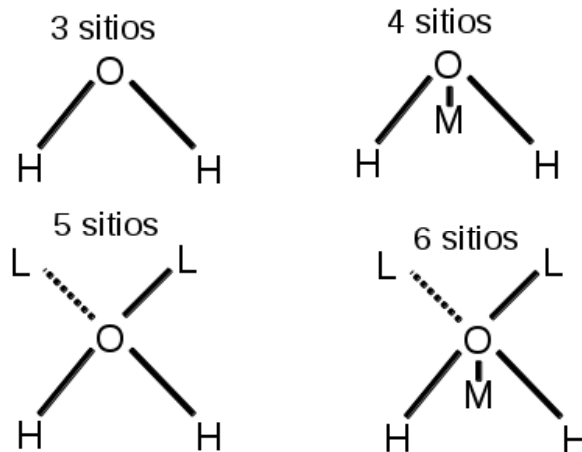


Figura 1.2: Modelos de agua propuestos en la literatura [33]. Se usan diferentes geometrías para modelar el comportamiento del agua (imagen adaptada de [35]). Los átomos de hidrógeno y oxígeno se representan con  $H$  y  $O$ , respectivamente. El átomo  $M$  contiene la carga del oxígeno en lugar de  $O$ . Los pares iónicos  $L$  comparten la carga del  $O$ , los cuales no se enlazan ni comparten carga con otros átomos.

una corrección a la polarización, logrando así una mejora en la densidad, cuyo valor es  $0.998 \text{ g/cm}^3$  a 300 K y 1 bar, mientras que su valor experimental  $0.995 \text{ g/cm}^3$  [34]

La interacción entre dos moléculas de agua  $A$  y  $B$  viene dada por un potencial de Coulomb más un término Lennard-Jones a través de la ecuación [36]

$$u_{AB}(r_{OO}) = 4\epsilon_{OO} \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \in A, j \in B}^{atomos} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1.7)$$

donde  $r_{OO}$  es la distancia oxígeno-oxígeno,  $q_i$  es la carga eléctrica del sitio  $i$  y  $q_j$  es la carga eléctrica del sitio  $j$ ,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\sigma_{OO}$  es el diámetro de un átomo de oxígeno, y  $\epsilon_{OO}$  es el pozo de potencial de la interacción Lennard-Jones [37]. Los parámetros de este modelo se muestran en la tabla (1.1).

A temperaturas alrededor de 277.15 K el modelo subestima la densidad y para temperaturas supercríticas el modelo la sobreestima. Con respecto al punto crítico, el modelo SPC/E proporciona una temperatura crítica 639 K [33] cercana al valor experimental  $T_c^{exp} = 642 \text{ K}$  mientras que subestima la densidad crítica igual a  $0.295 \text{ g/cm}^3$  [40] y experimentalmente  $\rho_c^{exp} = 0.32 \text{ g/cm}^3$  [38]. Con respecto a la coexistencia de fases, el modelo falla donde la fase sólida se ve involucrada [39], mientras que para la coexistencia líquido-

Parámetro	Valor
$\sigma$	3.166 Å
$\epsilon_{OO}$	0.650 $kJmol^{-1}$
$r_{OH}$	1.00 Å
$\theta_{HOH}$	109.47 °
$q_H$	+0.4238e
$q_O$	-0.8476e

Tabla 1.1: Parámetros del modelo de agua SPC/E [34].

vapor el modelo produce una curva en buen acuerdo con la experimental en el intervalo de temperatura de 350 a 600 K y en densidades de 0 a 1 g/cm<sup>3</sup> [40]. El modelo SPC/E también reproduce el coeficiente de difusión  $D$ , por ejemplo, a 300 K y presión de 1 bar se obtiene  $2.5 \times 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$  y el valor experimental es de  $2.4 \times 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$  a las mismas condiciones termodinámicas [34]. Con respecto a la tensión superficial su valor se subestima por alrededor del 10% [33]. Usaremos el modelo SPC/E para los estudios de polielectrolitos en fase líquida y en coexistencia líquido-vapor de agua.

## Capítulo 2

# Metodología de simulación molecular

Las leyes básicas de la naturaleza tales y como las conocemos, están expresadas en términos de ecuaciones de las cuales pocas pueden ser resueltas de manera analítica para un sistema de muchos cuerpos. Para resolver tales ecuaciones, suelen introducirse aproximaciones, modelos simples del sistema de interés, o bien, la implementación de métodos numéricos o simulación computacional. Este último método comenzó como una herramienta para explotar las máquinas de cómputo electrónicas que se habían desarrollado durante y después de la segunda guerra mundial [41].

La simulación molecular provee una ventana hacia los detalles microscópicos del sistema de interés, los cuales no necesariamente son accesibles por medio de un experimento, por ejemplo, las posiciones de las partículas que lo componen en función del tiempo. Existen diferentes métodos de simulación molecular que nos permiten llevar a cabo el cálculo de las propiedades de un fluido, tales como la ecuación de estado, coeficientes de transporte, funciones de correlación, entre otras.

La dinámica molecular tiene como objetivo generar la solución de las ecuaciones de movimiento clásicas de átomos y moléculas para así obtener la evolución temporal del sistema. Esto nos permite el cálculo de propiedades promedio, las cuales pueden ser dependientes del tiempo como las funciones de correlación temporales. A continuación, se describirán los elementos involucrados en esta metodología.

## 2.1 Elementos generales

Cuando realizamos estudios experimentales en un sistema real, llevamos a cabo experimentos con ciertas variables de control, como lo son el volumen, la temperatura, la presión entre otras, se miden las propiedades de interés por medio de algún instrumento. Dichas mediciones se realizan un cierto número de veces para obtener un valor promedio y su correspondiente error estadístico.

### 2.1.1 Algoritmo de dinámica molecular

Un programa de dinámica molecular funciona de la siguiente manera: a partir de un archivo de entrada se leen las condiciones iniciales del sistema, tales como temperatura, densidad, número de partículas, paso de integración  $\Delta t$ , posiciones y velocidades de las partículas en un tiempo inicial  $t_i$ . Después se realiza el cálculo de la fuerza entre pares de partículas, de donde se obtienen nuevas posiciones y velocidades a un tiempo posterior  $t_i + \Delta t$  y entonces se realiza el cálculo de las propiedades en ese instante de tiempo. Con las posiciones y velocidades resultantes, volvemos a calcular las fuerzas y generamos una nueva configuración del sistema, calculando nuevamente las propiedades de interés. Este ciclo se repetirá por un cierto número de pasos, mismo que dependerá de la etapa de simulación en la que nos encontremos. Un esquema del algoritmo de dinámica molecular se muestra en la figura (2.1).

### 2.1.2 Etapas de una dinámica molecular

1. **Condiciones iniciales:** En esta etapa se establecen las condiciones en las cuales se realizará la simulación tales como lo son la temperatura, densidad, presión y tiempo. Hay propiedades que requieren un mayor tiempo de simulación para obtener una buena estadística y subsecuentemente un mejor promedio estadístico, por ejemplo la tensión superficial. Así mismo se elige el modelo de interacción entre partículas que mejor caracterice a nuestro sistema.

Asignamos posiciones y velocidades iniciales a las partículas dentro de la celda de simulación con algún criterio que evite los traslapes, por ejemplo colocándolas al azar o bien en un arreglo cristalino. Las velocidades pueden ser colocadas iguales a cero, o bien, siguiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann, que para la componente  $x$

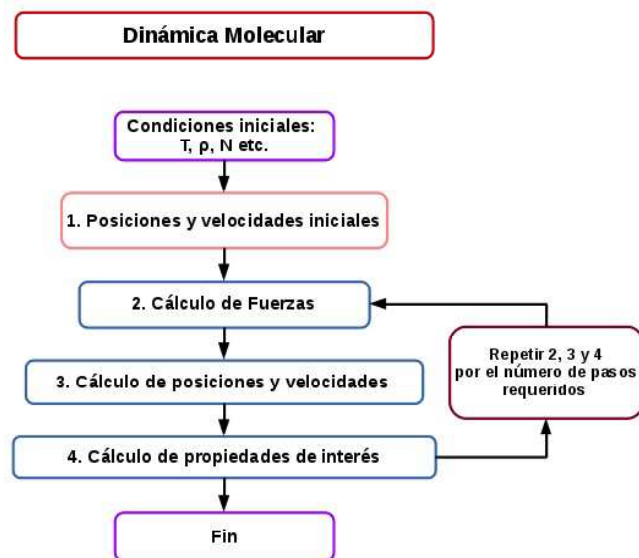


Figura 2.1: Algoritmo de dinámica molecular, los pasos 2, 3 y 4 se repiten por un número  $X$  de pasos para posteriormente obtener valores promedio estadísticos de las propiedades de interés.

de la velocidad,  $v_x$ , de partículas de masa  $m$  a temperatura  $T$ , la distribución es [12]

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_B T}. \quad (2.1)$$

Dentro de una simulación de dinámica molecular, el ensamble natural es el ensamble microcanónico NVE. Para trabajar en el ensamble NVT o en el NPT debemos hacer uso de termostatos o barostatos.

En esta tesis realizaremos simulaciones en el ensamble NVT para estudiar fluidos iónicos en dos dimensiones y en la parte de polielectrolitos usaremos los ensambles NVT y NPT. Los termostatos y barostatos utilizados en las simulaciones serán detallados más adelante.

2. **Periodo de Equilibrio:** Las posiciones y velocidades iniciales no corresponden necesariamente a una configuración de equilibrio consistente con las variables de control termodinámicas asignadas. Sin embargo, al colocar las variables termodinámicas y permitir que el sistema evolucione, éste alcanzará una configuración de equilibrio. En esta etapa las propiedades de interés tendrán valores que oscilarán considerablemente

en los primeros cientos o miles de pasos de simulación.

Al concluir la etapa el sistema se lleva a un estado de equilibrio termodinámico, donde la temperatura, la presión, la energía cinética, etc. oscilan en torno a un valor promedio con desviación estándar pequeña  $1 \times 10^{-4}$  con respecto al valor promedio es un valor aceptable. Entonces podemos pasar a la siguiente etapa de simulación. El tiempo que tome alcanzar este estado dependerá del sistema de interés, del número de partículas y de las condiciones termodinámicas. Por ejemplo, para un sistema de 600 partículas el periodo de equilibrio se alcanza en aproximadamente 50 000 pasos de integración, pero para una simulación del orden de millones de partículas, este tiempo será del orden de  $10^6$  pasos de integración [42].

- 3. Periodo de producción:** Una vez que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico, el sistema se simula por un tiempo considerablemente más largo que el periodo de equilibrio, de esta forma se logra un muestreo más amplio del espacio de configuraciones y se obtienen las propiedades con una mejor estadística. La pregunta inmediata es ¿cuánto tiempo más deberá simularse el sistema?. La respuesta no es simple, ya que dependerá una vez más del sistema, pero también de la propiedad que se desea calcular. Por ejemplo, para las densidades de coexistencia líquido-vapor, tenemos que una etapa de producción de 5 bloques de 500 000 pasos parece suficiente para obtener un promedio estadístico confiable; sin embargo, en el caso de la tensión lineal, una corrida de este tamaño no es suficiente para asegurar una buena estimación del valor promedio de esta propiedad.

Es por ello, que debemos simular el sistema el tiempo necesario para asegurar que las propiedades estén bien representadas estadísticamente. Una vez que la simulación ha concluido podemos calcular las propiedades promedio.

## 2.2 Potencial de interacción

Como se mencionó en la sección anterior, una elección importante para describir al sistema es el potencial de interacción entre partículas. La calidad del modelo se mide en términos del número de propiedades experimentales que puede reproducir cuando se simula una sustancia real en un intervalo amplio de condiciones termodinámicas. Existen diferentes tipos de potencial los cuales se implementan dependiendo de la complejidad de la molécula con la cual se trabajará. Dichos potenciales pueden ser de largo o corto alcance.

Recordemos que el objeto de estudio de esta tesis son los fluidos iónicos cuya característica principal es que contienen iones, es decir, las interacciones de Coulomb están presentes. En el caso de fluidos iónicos bidimensionales usaremos el *modelo primitivo suave* (SPM), el cual es capaz de producir una separación líquido-vapor en dos dimensiones [11], lo que nos permitirá calcular la tensión lineal y otras propiedades de una fase homognea. Mientras que para los polielectrolitos se usará un potencial más complejo. A continuación describiremos los modelos.

### 2.2.1 Modelo primitivo suave

Este modelo de interacción consiste en la suma de un término de repulsión de corto alcance más la interacción de Coulomb. Consideremos una mezcla de esferas suaves de diámetro  $\sigma$ , la mitad con carga positiva  $Z_+|e|$  y la otra mitad con carga negativa  $Z_-|e|$ ,  $Z_+$  y  $Z_-$  son las valencias de los iones positivos y negativos, respectivamente, y  $|e|$  es el valor absoluto de la carga del electrón. La ecuación que describe al modelo SPM está dada por

$$u_{ij}(r) = A_s \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n + \frac{1}{4\pi\epsilon_s\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r}, \quad (2.2)$$

donde  $n$  es un exponente que define la “dureza” de la parte repulsiva del potencial,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del medio donde se encuentran inmersos los iones,  $A_s$  una constante definida tal que  $u_{+-} = 0$ , es decir  $A_s = \frac{|Z_i Z_j| e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s\sigma}$ . Este modelo es una función continua de la distancia  $r$ , las simulaciones de dinámica molecular con este potencial se realizan sin necesidad de contemplar discontinuidades, lo que implicaría un mayor costo computacional [41]. El valor asignado a  $n$  es 225, para tener una parte repulsiva lo suficientemente dura para asemejar al *modelo primitivo restringido* (RPM) pero con un potencial continuo [17].

## 2.3 Solución de las ecuaciones de movimiento

Para resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento, requerimos un algoritmo de integración. En este sentido la elección de un buen algoritmo es crucial. A primera vista, el hecho de que un algoritmo sea rápido podría parecer importante, sin embargo la exactitud del algoritmo es mucho más relevante. La eficiencia del algoritmo está ligada al tamaño del paso de integración, entre más grande sea dicho paso, el número de veces que

tendrán que ser evaluadas las fuerzas será menor. Cabe mencionar, que el cálculo de las fuerzas es lo más costoso en toda simulación de dinámica molecular [41]. Otro criterio importante es la conservación de la energía en una simulación NVE y finalmente, recordemos que las ecuaciones de movimiento de Newton son reversibles en el tiempo, por lo tanto, nuestro algoritmo también debe serlo.

Utilizaremos algoritmos basados en el llamado método de diferencias finitas [12]. En este esquema, usaremos una serie de Taylor, de tal manera que la posición de una partícula al tiempo  $t + \Delta t$  se expresa en términos de su posición, velocidad y aceleración en el tiempo  $t$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t), \quad (2.3)$$

donde todos los términos de orden mayor a  $\Delta t^2$  han sido despreciados.

### 2.3.1 Algoritmo de velocidades de Verlet

Este algoritmo considera explícitamente la evolución temporal de las posiciones y velocidades. Partimos de la ecuación (2.3)

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t). \quad (2.4)$$

en el último término se ha sustituido la aceleración por la fuerza usando la segunda ley de Newton. Notemos que también podemos partir de  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  y  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$ , calculamos  $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$  y retrocedemos en el tiempo a  $\mathbf{r}_i(t)$  de acuerdo a

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t + \Delta t). \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación (2.3) para  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  en la ecuación (2.5) y resolviendo para  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$  nos lleva a la siguiente expresión

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)]. \quad (2.6)$$

Por tanto las ecuaciones (2.4) y (2.6) son utilizadas para evolucionar las posiciones y velocidades simultáneamente. Las nuevas posiciones y velocidades son calculadas con un error del orden de  $\Delta t^4$ . Este algoritmo conserva la energía y es reversible en el tiempo [43].

El paso de integración  $\Delta t$  juega un papel importante en la elección del algoritmo de integración. Un  $\Delta t$  muy pequeño conlleva a un muestreo lento del espacio fase. Si el paso

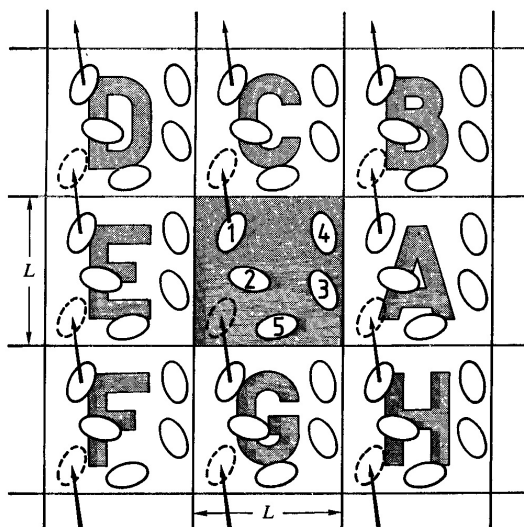


Figura 2.2: Esquema de las condiciones de frontera periódicas. Para mayor claridad se muestra el esquema en dos dimensiones. (Imagen tomada de [41])

de integración es muy grande los átomos pueden llegar a ocupar las mismas coordenadas espaciales, no se conservaría la energía total o el momento lineal o pueden presentarse fallos en el programa. Si  $t_0$  es el tiempo que le toma a una partícula desplazarse una distancia comparable a su diámetro,  $\Delta t$  es elegido de tal forma que  $\Delta t \ll t_0$ .

Hasta ahora, hemos tratado con la solución de las ecuaciones de movimiento de una partícula  $i$  dentro de nuestro sistema de interés, pero recordemos que aún nos faltan  $N - 1$  por calcular. Las simulaciones de dinámica molecular se llevan a cabo típicamente con un número entre  $1000 \leq N \leq 100\,000$  partículas dado que el tamaño del sistema está limitado a las capacidades de la computadora donde se realizará el cálculo y a las características del código. El tiempo que nos lleva evaluar las fuerzas o la energía potencial es proporcional a  $N^2$  [41].

### 2.3.2 Condiciones periódicas de frontera

Consideremos una caja de simulación cúbica, donde colocaremos a las  $N$  partículas interactuantes. Tendremos que las moléculas cercanas a la superficie experimentarían fuerzas diferentes a las de las moléculas en el centro de la celda de simulación. Este problema puede resolverse al implementar las condiciones periódicas de frontera [41]. La caja de simulación

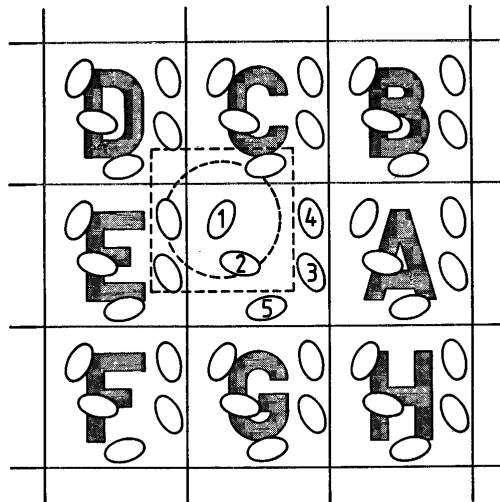


Figura 2.3: Convención de mínima imagen. Por simplicidad es mostrada para un sistema bidimensional. (Imagen tomada de [41])

se replica a través del espacio para formar un sistema infinito como se muestra en la figura (2.2). En el transcurso de la simulación, si una partícula deja la celda central, su imagen periódica entrará a través de la cara opuesta. Debido a que no hay paredes en la frontera de la caja central, no hay partículas superficiales. Al entrar y salir partículas por igual dentro de la celda central, la densidad de número se conserva. La programación de estas condiciones permite que no sea necesario almacenar todas las coordenadas de las partículas imagen (un número infinito), sólo las de la celda central.

El uso de condiciones periódicas tiene poco efecto en las propiedades termodinámicas y estructurales cuando se simula una fase fluida, sin embargo, si el tamaño del sistema es muy pequeño o se realiza un estudio de coexistencia de fases pueden presentarse efectos no deseados [11,17,41,44], por lo cual siempre es recomendable verificarlo realizando simulaciones con diferente número de partículas.

### 2.3.3 Convención de mínima imagen

Al replicar el sistema en todas direcciones, hemos logrado que los efectos de superficie desaparezcan, sin embargo, hemos mencionado que el sistema se replica infinitamente en todas direcciones por lo que, dado el potencial de interacción entre partículas, para cal-

cular la energía tendremos que calcular un número infinito de términos. Si el potencial de interacción es de corto alcance, podemos aplicar la llamada convención de mínima imagen [41]. En caso de que el potencial sea de largo alcance, debemos aplicar un procedimiento adicional, el cual será descrito más adelante.

Consideremos a la partícula 1 dentro de la celda central, introducimos una distancia  $R_c$  y las partículas dentro de esta distancia (representada como un círculo en la figura (2.3)) interactuarán con la partícula 1. Las partículas que se encuentren más allá de esta distancia no serán consideradas para el cálculo de interacciones. Cuando  $R_c \leq L/2$ , siendo  $L$  la longitud de la celda, a este criterio le llamamos la convención de mínima imagen, por lo que el cálculo de la energía potencial considerando aditividad a pares involucra  $\frac{1}{2}N(N-1)$  términos. La distancia  $R_c$  es llamada el radio de corte.

Si  $R_c > L$  corremos el riesgo de calcular la interacción entre la partícula 1 y sus imágenes, lo cual no es físicamente correcto. Si por el contrario tenemos un valor muy pequeño del radio de corte, subestimaremos interacciones lo que podría afectar las propiedades calculadas. En el caso de celdas de simulación no cúbicas, el valor de  $R_c$  viene dado por la mitad de la longitud del lado más corto de la celda. Posteriormente,  $R_c$  puede ser optimizado de tal manera que sea lo suficientemente grande para que las propiedades calculadas no dependan de su valor, pero suficientemente pequeño para agilizar el tiempo de cómputo dentro de la simulación.

## 2.4 Dinámica molecular NVT

En dinámica molecular existen diferentes métodos para mantener la temperatura constante. Algunos de ellos son más complejos que otros. En esta tesis usaremos dos métodos que producen curvas de coexistencia líquido-vapor y tensión interfacial que en la práctica son indistinguibles unas de otras [45]. El primero es el escalamiento de velocidades que será empleado en la primera parte, mientras que en la aplicación a polielectrolitos usaremos el termostato de Nosé-Hoover [42].

### 2.4.1 Escalamiento de velocidades

Este método es el más simple para mantener la temperatura constante. Consiste en ajustar la temperatura instantánea  $T_t$  a la temperatura deseada  $T_D$  vía un escalamiento de todas las velocidades por un factor  $(T_t/T_D)^{1/2}$ . La energía cinética promedio por partícula

se calcula por medio de la expresión

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2N} \langle \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 \rangle. \quad (2.7)$$

Por otra parte, en la teoría cinética de los gases tenemos que por equipartición de la energía se cumple que

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.8)$$

Igualando las ecuaciones (2.7) y (2.8), para un tiempo  $t$  la temperatura instantánea  $T_t$

$$T_t = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (2.9)$$

De esta forma las nuevas velocidades  $v_i^{nueva}$  pueden obtenerse como

$$v_i^{nueva} = v_i \sqrt{\frac{T_D}{T_A}} \quad (2.10)$$

La temperatura del sistema no debe incluir las contribuciones de la energía cinética del centro de masa, esto puede llevar a estados no físicos del sistema, es por ello que el momento lineal total del sistema debe permanecer nulo durante la simulación [45].

### 2.4.2 Termostato de Nosé-Hoover

La aproximación en este termostato está basada en el uso de un lagrangiano extendido, es decir, un lagrangiano que contiene posiciones y velocidades asociadas al termostato. La idea es considerar un baño térmico como parte integral del sistema, para lograrlo, Nosé introdujo una coordenada  $s$  adicional en el lagrangiano clásico de un sistema de  $N$  cuerpos. Las variables reales y virtuales están relacionadas como sigue [42]

$$r' = r \quad (2.11)$$

$$p' = p/s \quad (2.12)$$

$$s' = s \quad (2.13)$$

$$\Delta t' = \Delta t/s, \quad (2.14)$$

de la ecuación (2.14)  $s$  puede interpretarse como un factor de escala del paso de tiempo. Aunque las coordenadas atómicas son idénticas en ambos sistemas, las velocidades extendidas son amplificadas por un factor  $s'^{-1}$  comparadas con las velocidades del sistema real, esto es

$$\dot{r}' = s'^{-1} \dot{r} \quad (2.15)$$

$$\dot{s}' = s'^{-1} \dot{s}. \quad (2.16)$$

El lagrangiano para el sistema extendido se escribe como

$$\mathcal{L}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s'^2 \dot{\mathbf{r}}'_i{}^2 - u(\mathbf{r}') + \frac{Q}{2} \dot{s}'^2 - g k_B T_0 \ln s' \quad (2.17)$$

donde  $Q$  es una masa efectiva asociada a  $s$  y  $g$  es igual al número de grados de libertad  $N_{df}$  si se trabaja en el sistema real o  $N_{df} + 1$  para el sistema virtual. Los primeros dos términos del lagrangiano representan la energía cinética menos la energía potencial del sistema real. Los términos adicionales son la energía cinética de  $s$  y el potencial, el cual es elegido de tal forma que el algoritmo produzca un ensamble canónico. De esta forma las ecuaciones de movimiento de Nosé son

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}'_i &= \frac{\mathbf{F}'_i}{m_i s'^2} - \frac{2\dot{s}'\dot{\mathbf{r}}'_i}{s'}, \\ \ddot{s}' &= \frac{1}{Q s'} \left( \sum_i m_i s'^2 \dot{\mathbf{r}}'_i{}^2 - g\beta \right). \end{aligned}$$

Estas ecuaciones muestrean un ensamble microcanónico en el sistema extendido  $(\mathbf{r}', \mathbf{p}', \mathbf{t}')$ . Sin embargo, la energía del sistema real no permanece constante. Las fluctuaciones de  $s$  se asocian a una transferencia de calor entre el sistema y el baño térmico, el cual regula la temperatura. Puede mostrarse que las ecuaciones de movimiento muestrean un ensamble canónico en el sistema real [46].

Las ecuaciones de Nosé son deterministas y reversibles en el tiempo. Sin embargo, debido a que se describe la evolución temporal de la variable  $s$  por medio de una ecuación de segundo orden, el calor puede fluir dentro y fuera del sistema de forma oscilatoria, implicando que se produzcan fluctuaciones casi periódicas en la temperatura. Las ecuaciones de movimiento de Nosé pueden reformularse en términos de las variables reales, de las ecuaciones (2.16) podemos obtener la transformación del sistema extendido al sistema real a través de [46]

$$\begin{aligned} \dot{s} &= s' \dot{s}' \quad , \quad \ddot{s} = s'^2 \dot{s}' + s' \dot{s}'^2 \\ \dot{\mathbf{r}} &= s' \dot{\mathbf{r}}' \quad , \quad \ddot{\mathbf{r}} = s'^2 \dot{\mathbf{r}}' + s' \dot{\mathbf{r}}'^2 \end{aligned}$$

Definimos  $f = \dot{s}/s$ , las ecuaciones de movimiento pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - f \mathbf{r}_i, \\ \dot{f} &= \frac{-k_B N_{df} T_t}{Q} \left( \frac{g}{N_{df}} \frac{T_D}{T_t} - 1 \right). \end{aligned}$$

Valores muy grandes de  $Q$  pueden llevar a un pobre control de la temperatura, y la distribución canónica solo se obtendrá después de tiempos de simulación muy grandes. Por otra parte, valores muy pequeños pueden causar oscilaciones con alta frecuencia en la temperatura. Una elección intuitiva de la fuerza de acoplamiento viene dada por

$$\dot{f} = \frac{1}{\tau_{NH}} \left( \frac{g}{N_{df}} \frac{T_D}{T_t} - 1 \right) \quad (2.18)$$

con el tiempo efectivo de relajación

$$\tau_{NH}^2 = \frac{Q}{N_{df} k_B T_D}. \quad (2.19)$$

El tiempo de relajación puede estimarse cuando se calcula la frecuencia de las oscilaciones para pequeñas desviaciones  $\delta s'$  del promedio  $\langle s' \rangle$  [46].

## 2.5 Tratamiento de las interacciones electrostáticas

Una característica importante en este estudio, es la presencia de partículas cargadas (iones), cuya interacción se representa con el potencial de Coulomb. Recordemos que este término es una interacción de largo alcance, por lo cual si queremos usar un radio de corte como en la convención de mínima imagen, perderemos demasiada información. Supongamos que deseamos obtener un valor del potencial electrostático del orden de  $1 \times 10^{-4}$  para una distancia  $R_c$ . Al estimar  $R_c$  tenemos que  $R_c \sim 10^6 \sigma$ , el cual es un valor poco útil en la práctica, ya que recordemos que el valor máximo que puede tomar  $R_c$  está relacionado con la mitad de la longitud de la celda de simulación, este valor implicaría una celda de simulación muy grande y por tanto un número de partículas enorme para conducir una simulación molecular a las condiciones de interés.

Es por ello que se han desarrollado otros métodos para el tratamiento de las interacciones electrostáticas, como lo es el método de sumas de Ewald [42], el cual es aceptado como el mejor para el tratamiento de este tipo de interacciones. A continuación se describirá el método de Ewald que será aplicado tanto para los sistemas en tres y en dos dimensiones.

### 2.5.1 Energía total electrostática y método de Ewald

Al adoptar las condiciones periódicas de frontera obtendremos un sistema periódico. Sea  $N$  el número de partículas o iones dentro de la celda de simulación unitaria cúbica de lado  $L$ , suponemos que el sistema es eléctricamente neutro, esto es que  $\sum_i^N q_i = 0$ , siendo  $q_i$

la carga de la partícula  $i$ , hay partículas con carga positiva y negativa. La energía potencial electrostática del sistema viene dada por

$$U^e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\mathbf{n}}' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.20)$$

de donde  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ ,  $n_x, n_y, n_z = 0, \mp 1, \mp 2, \dots, \mp \infty$  y  $\sum'$  significa que los términos con  $i = j$  se omiten cuando  $\mathbf{n} = 0$ . Notemos que la suma en la ecuación (2.20) contiene un número infinito de términos por que los números  $n_x, n_y$  y  $n_z$  son infinitos y su valor depende del orden en que se suman los términos [41]. Consideramos cargas puntuales sobre las partículas. En el método de Ewald cada carga puntual es rodeada por una distribución de carga de la misma magnitud pero con signo opuesto, cuyo efecto deberá restarse para recuperar el sistema original. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura (2.4). Tenemos una carga puntual  $q_i(1)$  rodeada por una densidad de carga apantallante de carga  $-q_i(-1)$  y finalmente una densidad de carga compensatoria  $+q_i(1)$ .

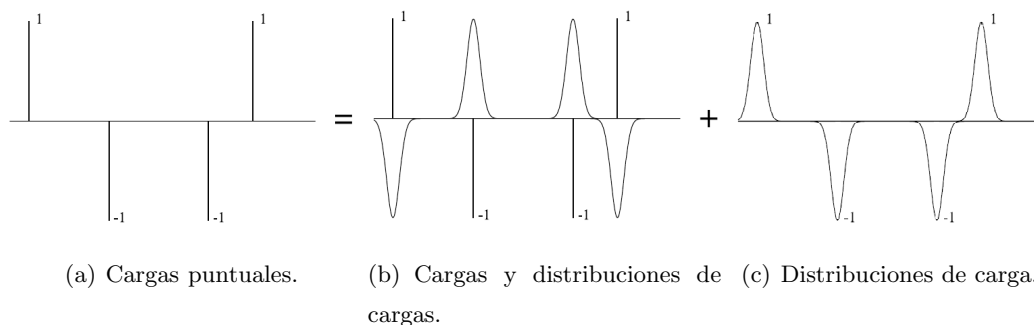


Figura 2.4: Representación esquemática del método de Ewald, un conjunto de cargas puntuales son apantalladas por densidades de carga de signo opuesto, a su vez, se suman densidades de carga para compensar las que rodean a cada ion y se recupere el sistema original (Imagen adaptada de [48]).

La distribución de carga compensatoria para un ion  $i$  es una función periódica que varía suavemente en el tiempo. Tal función puede representarse por una serie de Fourier rápidamente convergente. Por lo que la interacción  $1/r$  queda dividida como [49]

$$\frac{1}{r} = \frac{R(r)}{r} - \frac{1 - R(r)}{r} \quad (2.21)$$

Una elección usual es  $R(r) = \text{erfc}(\kappa r)$ , donde  $\kappa$  tiene unidades de  $1/\text{longitud}$  y  $\text{erfc}(x)$  es la función error complementario. En el esquema de Ewald en tres dimensiones la ener-

gía electrostática tiene tres contribuciones [48]: una en el espacio real, otra en el espacio recíproco y finalmente un término de autoenergía, cuyas expresiones son

$$\begin{aligned}
 U_{3D}^{elec} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \left\{ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty}{}' \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \right. \\
 &+ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{\infty} Q(k) S(\mathbf{k}) S(-\mathbf{k}) \\
 &\left. - \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \right\} \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

donde  $Q(k) = \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2}$ ,  $S(\mathbf{k}) = \sum_i q_i e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$  y  $\mathbf{k}$  es un vector en tres dimensiones en el espacio recíproco. Para dos dimensiones la energía electrostática se expresa como [44]

$$\begin{aligned}
 U_{2D}^{elec} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \left\{ \sum_i \sum_j \sum_{\mathbf{n}}{}' \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{a}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{a}|} \right. \\
 &+ \frac{\pi}{A} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(G/2\kappa)}{G} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
 &\left. - \sum_{i=1}^N \frac{\kappa q_i^2}{\sqrt{\pi}} \right\} \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{a} = (n_x L_x, n_y L_y)$  es el vector de traslación, nuevamente los  $n_\alpha$  toman valores enteros,  $\mathbf{G} = (2\pi)(n_x/L_x, n_y/L_y)$  es un vector recíproco de magnitud  $G = |\mathbf{G}|$ ,  $A$  es el área  $L_x L_y$ , y  $L_x, L_y$  son las longitudes de la celda de simulación. La suma primada indica que cuando  $\mathbf{a} = 0$ , el término  $i = j$  debe excluirse.

De esta forma, se calculan las interacciones electrostáticas dentro de la simulación. La elección de los parámetros que controlan la convergencia de las sumas en el espacio real y recíproco se han discutido en la literatura [48, 50]. Para 3D se recomiendan valores  $n^{m\acute{a}x}=5$  para simular sistemas homogéneos. Cuando se simulan estados de coexistencia de fases el número de vectores en la dirección más larga debe ser mayor, de tal manera que la densidad de puntos del espacio recíproco sea homogénea [51].

### 2.5.2 Elección de los parámetros de Ewald

Para 2D no hay un análisis sistemático de como elegir los parámetros en particular cuando se estudia la coexistencia líquido-vapor y se calcula la tensión interfacial. En esta

tesis realizamos un cálculo análogo al desarrollado por Kolafa y Perram para el caso 3D [50]. Como hemos descrito anteriormente, el modelo primitivo suave tiene dos contribuciones, una de corto y otra de largo alcance. La convención de mínima imagen será empleada en la parte de corto alcance y el método de las sumas de Ewald será empleado para la parte electrostática. Tres parámetros a elegir son  $R_c$ ,  $\mathbf{n}^{máx} = (n_x^{máx}, n_y^{máx})$  y  $\kappa$ . El primero se relaciona con el truncamiento de la interacción de corto alcance, los  $n_x^{máx}, n_y^{máx}$  con el número máximo de vectores en la red recíproca y el último con la razón de la convergencia de la parte real. Los valores de estos tres parámetros deben ser elegidos de tal forma que obtengamos propiedades promedio que no dependan de ellos y el costo computacional sea el menor posible.

Una forma de elegir dichos parámetros es como lo propuso Kolafa y Perram para fluidos tridimensionales [50]. En este procedimiento, consideraron los radios de corte  $R_c$  y  $G_c$  para calcular las fuerzas reales y recíprocas obtenidas del gradiente del potencial  $U^e$  dado por la ecuación (2.23). Los errores debidos al truncamiento fueron estimados en términos de la desviación estándar de estas fuerzas  $\delta F_{real}$  y  $\delta F_{reci}$  con respecto a su valor exacto. La función error complementario se aproximó a una función exponencial para demandar un valor aceptable del error numérico asociado al cálculo de las fuerzas en 3D. Kolafa y Perram obtuvieron

$$\delta F_{real}^{3D} \approx 2|q_i|(Q_0/R_c L^3)^{1/2} \exp(-\kappa^2 c^2), \quad (2.24)$$

$$\delta F_{reci}^{3D} \approx |q_i| \kappa L^{-1} \pi^{-1} (8Q_0/G_c)^{1/2} \exp[-(\pi G_c/\kappa L)^2], \quad (2.25)$$

donde  $Q_0 = \sum_{i=1}^N q_i^2$ ,  $G_c$  es la magnitud del vector de corte  $\mathbf{G}_c = 2\pi(n_\alpha^{máx}/L_\alpha)$  y  $\alpha = x, y, z$  en tres dimensiones. Realizando un procedimiento análogo al desarrollado en [50], obtuvimos las expresiones para el caso en dos dimensiones [44]. Este procedimiento será detallado en el Apéndice A de esta tesis. Las ecuaciones obtenidas son

$$\delta F_{real}^{2D} \approx |q_i| \left( \frac{Q_0}{A} \right)^{1/2} \left[ \frac{2}{R_c^2} + \frac{2}{\kappa^2 R_c^4} + \frac{1}{2\kappa R_c^6} \right]^{1/2} \exp(-\kappa^2 R_c^2) \quad (2.26)$$

$$\delta F_{reci}^{2D} \approx \frac{|q_i|}{A^{3/2}} (8Q_0\pi^3)^{1/2} \kappa \exp(-G_c^2/4\kappa^2) \quad (2.27)$$

donde  $A=L_x \cdot L_y$  y  $Q_0 = \sum_{i=1}^N q_i^2$ . Aproximando los términos dominantes de las ecuaciones (2.24), (2.25), (2.26) y (2.27) a  $\exp(-\pi^2)$ , es decir, a valores del orden de  $5 \times 10^{-5}$  en ambas fuerzas tenemos que la relación entre los parámetros en tres dimensiones es  $\kappa R_c = \pi$  y

$G_c = \kappa L$ , mientras que en dos dimensiones tenemos  $R_c \kappa = \pi$  y  $G_c/2\kappa = \pi$ . Al dar el valor de dos de ellos, el tercero queda determinado. Debemos lograr un equilibrio entre los vectores recíprocos y  $\kappa$  con lo que conseguiremos que las propiedades no dependan de ellos y que el costo computacional sea razonable. Los valores recomendados para los sistemas 2D estudiados en esta tesis serán detallados en los capítulos 4 y 5.

## 2.6 Cantidades adimensionales y unidades de referencia para fluidos iónicos 2D

Dentro de los códigos es conveniente realizar los cálculos en unidades reducidas o bien, unidades adimensionales. Esto trae diferentes ventajas, tales como la simplificación de las ecuaciones de movimiento, la posibilidad de escalar los resultados para diferentes sistemas que pueden ser descritos por el mismo modelo [41].

Las unidades de referencia son cantidades características del sistema. Para el modelo primitivo suave 2D las unidades de referencia son el diámetro  $\sigma$  de la partícula, la energía de referencia  $E_{ref}$  y el tiempo de referencia  $t_0 = (m\sigma^2/E_{ref})^{1/2}$ . En términos de éstas la distancia, la energía y el tiempo se expresan como

$$\begin{aligned} r &= r^* \sigma \\ u &= u^* E_{ref} \\ t &= t^* t_0 \end{aligned}$$

donde las cantidades marcadas con \* son adimensionales. Para llevar acabo las simulaciones, supondremos que las partículas tienen la misma masa  $m_i$  y el mismo diámetro  $\sigma$ , la energía de referencia es elegida con el valor absoluto de la energía en el mínimo del potencial entre iones de carga opuesta  $E_{ref} = u_{+-}(r_{min})$  y  $r_{min} = n^{1/n-1} \sigma_{+-}$  [17]. Al evaluar en la ecuación (2.2) obtenemos que  $E_{ref} = |f(n)|e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_s\sigma)$  con  $f(n) = n^{n/(1-n)} - n^{1/(1-n)}$ . Con este conjunto de unidades, las cantidades físicas adimensionales son

- *Temperatura:*  $T^* = \frac{k_B T}{E_{ref}}$
- *Presión:*  $P^* = \frac{P\sigma^2}{E_{ref}}$
- *Densidad:*  $\rho^* = \rho\sigma^2$
- *Tensión lineal:*  $\gamma^* = \frac{\gamma\sigma}{E_{ref}}$

- *Coefficiente de difusión*:  $D^* = \frac{Dt}{\sigma^2}$ .

El potencial de interacción queda escrito como

$$u_{ij}^*(r^*) = \frac{1}{|f(n)|} \left\{ |Z_+ Z_-| \left( \frac{1}{r^*} \right)^n + \frac{Z_i Z_j}{r^*} \right\} \quad (2.28)$$

Para adimensionar el potencial de interacción, se usará como energía de referencia la energía del caso simétrico 1:1. De esta manera todas las propiedades serán medidas en la misma escala, lo que facilitará la interpretación de resultados y la comparación de las propiedades de interés entre los diferentes sistemas simulados en el estudio de fluidos iónicos 2D.

## 2.7 Campo de fuerzas para polielectrolitos

En el contexto de dinámica molecular, un campo de fuerzas (o en inglés *force field*) es el modelo de la energía potencial total del sistema y el conjunto de parámetros que describen los diferentes tipos de interacción. En el caso de los polielectrolitos, además de las interacciones electrostáticas, de enlace, de ángulo y de torsión [52] existen las interacciones de van der Waals. Las funciones que describen estas interacciones pueden dividirse en tres clases [52],

1. *No-enlace*: Ejemplos de este tipo de interacciones son Lennard-Jones y Coulomb. Las interacciones de no enlace o en inglés *non-bonded*, suponen que la interacción es entre pares de átomos y que solo depende de la distancia interatómica.
2. *Enlace*: Estiramiento de enlace covalente, doblado de ángulos, diedros impropios y diedros propios son ejemplos de este tipo de interacciones. Utilizados principalmente para mantener unidos a los átomos que componen las moléculas.
3. *Restricciones*: de posición, ángulo, distancia, orientación y diedros. Se usa para imponer restricciones en el movimiento de los átomos así como para incluir información de datos experimentales.

El campo de fuerzas utilizado en esta tesis será el GROMOS con el conjunto de parámetros 43A1 [53]. A continuación los describiremos brevemente. La expresión para la energía potencial  $V_{FF}$  viene dada por

$$V_{FF} = V_{enlace} + V_{ángulo} + V_{torsión} + V_{impropio} + V_{VDW} + V_{Electrostático} \quad (2.29)$$

donde los cuatro primeros términos corresponden a las interacciones tipo enlace y los dos últimos a las interacciones de no-enlace. Las interacciones tipo enlace vienen dadas por las siguientes expresiones [54],

$$V_{enlace} = \sum_{enlaces} \frac{1}{4} K_r [r - r_0]^2, \quad (2.30)$$

$$V_{ángulo} = \sum_{ángulos} \frac{1}{2} K_\theta [\theta - \theta_0]^2, \quad (2.31)$$

$$V_{torsión} = \sum_{torsión} K_\phi [1 + \cos(m\phi - \delta)], \quad (2.32)$$

$$V_{impropio} = \sum_{impropios} \frac{1}{2} K_\xi [\xi - \xi_0]^2. \quad (2.33)$$

donde  $r$  es la distancia entre dos átomos,  $\theta$  el ángulo formado entre tres átomos,  $\phi$  es el ángulo entre dos planos formados por un conjunto de cuatro átomos enlazados consecutivos teniendo a dos en común,  $\delta$  es un ángulo de fase que cambia las posiciones de los máximos y mínimos y  $\xi$  es un ángulo entre dos planos formados por tres átomos centrados alrededor de un cuarto.  $K_b, K_\theta, K_\delta, K_\xi$  son constantes de fuerza y  $r_0, \theta_0$  y  $\xi_0$  son parámetros definidos por el campo de fuerzas. La ecuación (2.33) se vuelve más importante entre más compleja sea la molécula.

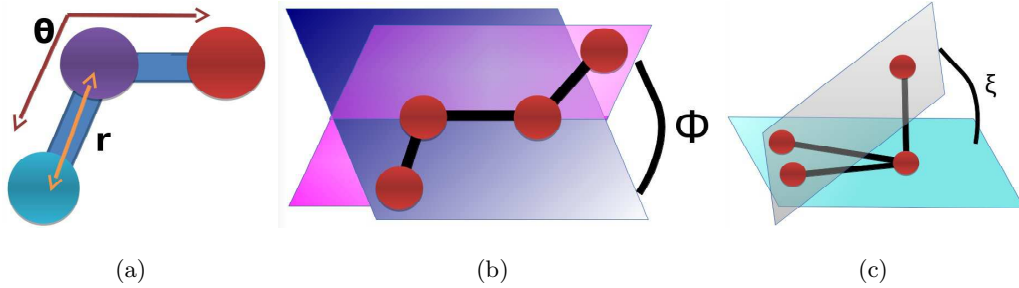


Figura 2.5: Representación esquemática de los a) enlaces y ángulos, b) torsiones y c) ángulos impropios

Los dos últimos términos de la ecuación (2.29) se escriben como

$$V_{VDW} = \sum_{pares\ no\ enlazados} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.34)$$

$$V_{Electrostático} = \sum_{pares\ no\ enlazados} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.35)$$

dónde  $\sigma$  es el diámetro de los átomos y  $\varepsilon$  es la profundidad del pozo de potencial de la ecuación (2.34) y  $q_i, q_j$  vienen dados por el campo de fuerzas. Los parámetros son obtenidos por diferentes vías, usando mediciones experimentales o bien por medio de simulaciones mecánico-cuánticas. El valor de los parámetros cambiará dependiendo de los átomos que se encuentren enlazados, por ejemplo, si un carbono se encuentra unido a un oxígeno pero dicho oxígeno se encuentra en un grupo carboxilo el valor de  $b_0 = 0.125$  nm y  $K_b = 13.4 \times 10^6$  kJmol<sup>-1</sup>nm<sup>-4</sup>, pero si el oxígeno se encuentra en un grupo carbonilo  $b_0 = 0.123$  nm y  $K_b = 16.6 \times 10^6$  kJmol<sup>-1</sup>nm<sup>-4</sup> [54]. Un ejemplo de los parámetros empleados para la simulación de la molécula de agua se muestran en la tabla 1.1 de la sección 1.5, otros más son mostrados en el Apéndice B.

## Capítulo 3

# Propiedades de interés

En este capítulo describiremos las propiedades de interés de los sistemas bajo consideración en esta tesis: los fluidos iónicos bidimensionales y los polielectrolitos en solución.

### 3.1 Coexistencia de fases

La materia puede encontrarse en diferentes estados, entre los más comunes se encuentran el sólido, el líquido y el gas. Consideremos un gas de partículas idénticas que se encuentra en un volumen  $V$ . En este estado las partículas del gas raramente colisionan. Si comprimimos el gas a una temperatura dada, de tal forma que la presión y la densidad aumenten el gas se convierte en líquido, tendremos una *transición de fase*. Aunque estas transiciones son fenómenos del día a día, sus detalles microscópicos son fascinantes y son un tema vigente de investigación [12]. La primera manifestación macroscópica de una transición líquido-vapor es un cambio discontinuo en el volumen. A nivel microscópico, las interacciones interatómicas dan lugar a correlaciones de largo alcance, debidas a la condensación de las partículas del gas. Si el sistema se sigue comprimiendo, se formarán estructuras localmente arregladas parecidas a un sólido y ocurrirá una transición líquido-sólido. Tal transición es acompañada por un cambio discontinuo en la densidad, aunque el cambio no es tan drámico como en la transición gas-líquido. Otras propiedades también cambian durante las transiciones por ejemplo, la función de distribución radial, el coeficiente de difusión entre otras. Una gráfica representativa de estos cambios es un *diagrama de fases*. En un diagrama de fases las líneas que separan a las diferentes fases, se llaman *curvas de coexistencia*.

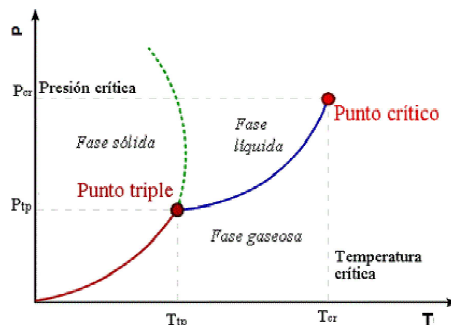


Figura 3.1: Diagrama de fases típico de un fluido simple en el plano presión-temperatura. Imagen adaptada de [12].

En la figura (3.1) se muestra esquemáticamente un diagrama de fases en el plano presión-temperatura de un fluido monocomponente. Podemos observar tres líneas que corresponden a las curvas de coexistencia, la línea a trazos es la *curva de fusión* donde coexisten sólido y líquido, la *curva de sublimación* mostrada en rojo, que inicia en el cero absoluto y termina en el punto triple (donde coexisten las tres fases líquido-vapor-sólido), es donde coexisten sólido y vapor. Y finalmente la *curva de vaporización* que se representa con una línea azul y está delimitada por el punto triple y el punto crítico, es donde coexisten líquido y vapor. Es en esta última curva donde centraremos nuestra atención para el caso de fluidos iónicos bidimensionales.

### 3.1.1 Coexistencia líquido-vapor

La curva de vaporización muestra los puntos en donde ocurre una coexistencia líquido-vapor. Si nos alejamos de ella, el sistema se encontrará en una fase líquida o gas. La temperatura determina si el sistema puede o no exhibir la coexistencia de tal manera que el estado pertenezca a la curva de coexistencia líquido-vapor. Si la temperatura es muy alta, el sistema no puede existir como un líquido a cualquier presión. La temperatura en la que termina la curva de vaporización es denotada con  $T_c$ . Esta transición es de primer orden, dado que está acompañada de un calor latente (el sistema absorbe o cede energía durante la transformación) y existe un cambio en la densidad (o equivalentemente, un cambio en el volumen). Un fenómeno diferente ocurre para  $T > T_c$ , es decir arriba del punto crítico donde no hay discontinuidades. Este es un ejemplo de una transición de fase continua o de segundo orden [12].

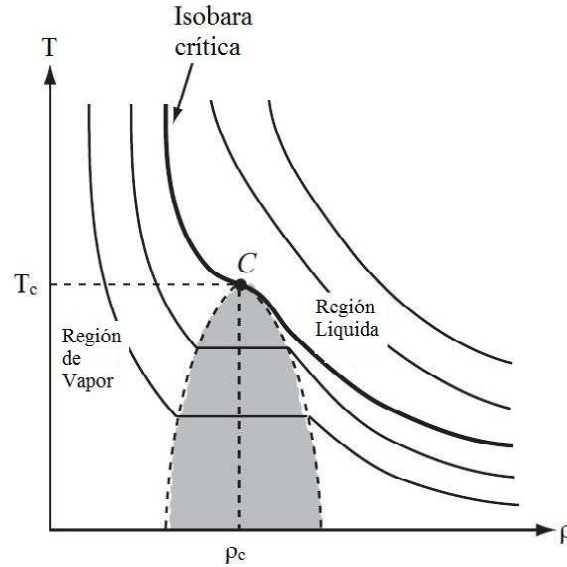


Figura 3.2: Diagrama de fases típico de un fluido simple en el plano temperatura-densidad,  $C$  denota el punto crítico (Imagen adaptada de [12]).

En la figura (3.2) se muestra la curva de coexistencia líquido-vapor de un fluido monoatómico simple. La región sombreada corresponde a la región de coexistencia donde el sistema presenta la existencia simultánea de dos fases. La curva de la izquierda corresponde a la densidad de vapor y la curva de la derecha es la densidad de líquido. El punto  $C$  corresponde al punto crítico. Sobre este punto no hay distinción entre líquido y vapor.

Para describir la coexistencia líquido vapor dentro de la simulación molecular, usaremos el método de la interfase explícita [51], el cual ha mostrado producir curvas de coexistencia líquido-vapor en acuerdo con datos experimentales cuando se aplica al estudio de sustancias reales en tres dimensiones [55]. En este método construimos una celda de simulación rectangular cuyos lados cumplen que  $L_x > L_y$  como se muestra en la figura (3.3), ya que requerimos que el sistema se separe en dos regiones de vapor y una región central que corresponde al líquido. Colocamos a las partículas en la celda ya sea en una región central rodeada de vacío o distribuidas en toda la celda. Al conducir la simulación a condiciones termodinámicas apropiadas de temperatura y densidad, el sistema exhibirá una separación de fases y exhibirá una región con alta densidad y dos con baja densidad como se muestra en la figura (3.3). Estas regiones son asociadas a la región de líquido y a dos regiones de vapor, respectivamente. La curva de coexistencia líquido-vapor puede

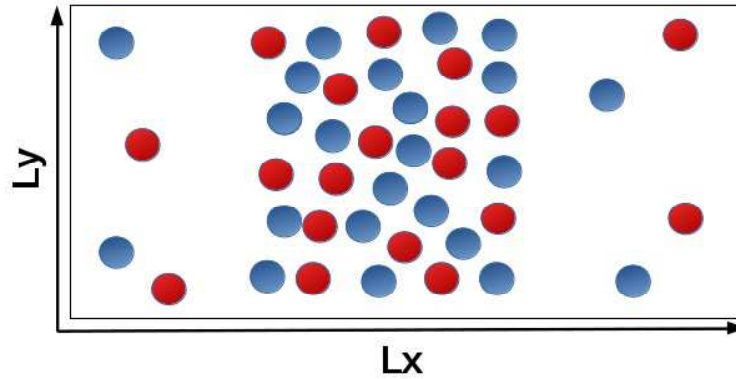


Figura 3.3: Celda de simulación rectangular. En ella se observan dos regiones de baja densidad que corresponden al vapor y una región de alta densidad que corresponde al líquido.

construirse realizando simulaciones a diferentes temperaturas. De esta manera se calculan las densidades de líquido y vapor para una temperatura dada y posteriormente se construye la gráfica de densidades en función de la temperatura.

### 3.1.2 Perfil de densidad

Un perfil de densidad se define como el número promedio de partículas por unidad de área en el caso de los sistemas bidimensionales, y por unidad de volumen para los sistemas tridimensionales [41]. Consideremos una celda de simulación rectangular de lados  $L_x > L_y$ . Dividimos la celda de simulación a lo largo de la dirección normal a la interfase, las divisiones son de ancho  $\Delta l_\alpha$  y se hace un conteo del número de partículas por división. La densidad local de partículas atribuida a la posición  $x$  se calcula a través de la relación

$$\rho(l_\alpha) = \frac{N_\alpha}{L_\beta \Delta l_\alpha} \quad (3.1)$$

donde  $N_\alpha$  es el número de partículas en el área  $L_\beta \Delta l_\alpha$  y  $\alpha, \beta$  son  $x, y, z$  si se trata de un sistema 3D o simplemente  $x, y$  en caso de un sistema 2D. Un perfil de densidad típico de una sustancia cuya fase líquida coexiste con su vapor se muestra en la figura (3.4).

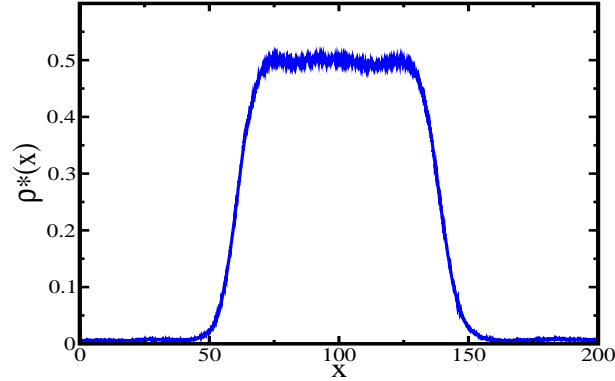


Figura 3.4: Perfil de densidad de un líquido coexistiendo con su vapor. La región central corresponde al líquido y las dos regiones extremas corresponden al vapor.

## 3.2 Propiedades interfaciales

### 3.2.1 Tensión interfacial

Calcularemos la tensión superficial y su análogo en dos dimensiones a la cual nos referiremos como tensión lineal. La tensión es asociada a la interfase líquido-vapor. Para calcularla utilizaremos la definición mecánica la cual requiere conocer las componentes del tensor de presiones. En tres dimensiones la presión se define como la fuerza que actúa sobre una superficie, en dos dimensiones interpretaremos a la presión como la fuerza  $\mathbf{F}$  que actúa sobre una línea. Debido a que un fluido en coexistencia líquido-vapor no posee una densidad homogénea, la presión tampoco es una cantidad independiente de la posición y se describe por medio de un tensor  $\mathbf{P}$  de segundo rango con nueve componentes en 3D y cuatro componentes en 2D. Para una interfase plana la condición de equilibrio hidrostático requiere que el tensor sea diagonal [56]

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

En un fluido de partículas esféricas cada componente  $P_{\alpha\beta}$ , con  $\alpha, \beta = x, y, z$  tiene dos contribuciones, una debida al momento lineal de las partículas (contribución cinética) y una contribución configuracional que surge de las fuerzas que actúan entre ellas, esto es,

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_i^N m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta + \frac{1}{V} \sum_{j>1}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{F}_{ij})_\beta \quad (3.3)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda de simulación (en dos dimensiones es el área  $A$ ),  $m_i$  y  $\mathbf{v}_i$  son la masa y velocidad de la partícula  $i$ , respectivamente, y  $N$  es el número total de partículas.  $(\mathbf{F}_{ij})_\beta$  es la proyección  $\beta$  de la fuerza entre un par de partículas  $i$  y  $j$  separadas una distancia  $\mathbf{r}_{ij}$  la cual está dada por la expresión

$$(\mathbf{F}_{ij})_\beta = - \left[ \frac{du(r)}{dr} \right] \frac{(\mathbf{r}_{ij})_\beta}{r}. \quad (3.4)$$

Cada componente  $P_{\alpha\beta}$  es escrita en 4 términos

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{cine} + P_{\alpha\beta}^{suave} + P_{\alpha\beta}^{real} + P_{\alpha\beta}^{preci} \quad (3.5)$$

donde  $P_{\alpha\beta}^{cine}$  es la contribución debida a la energía cinética,  $P_{\alpha\beta}^{suave}$  es debida al término suave del SPM y  $P_{\alpha\beta}^{real}$ ,  $P_{\alpha\beta}^{preci}$  surgen por el método de Ewald aplicado a la interacción de Coulomb. Con las componentes diagonales,  $P_{\alpha\alpha}$ , del tensor de presiones calculamos la tensión superficial  $\gamma^{3D}$ , la cual se expresa como

$$\gamma^{3D} = \frac{1}{2} L_z [\langle P_N \rangle - \langle P_T \rangle], \quad (3.6)$$

donde el factor 1/2 se debe a que en el método de la interfase explícita hay dos interfases,  $P_N$  y  $P_T$  son las componentes normal y tangencial a la interfase, respectivamente, las cuales están definidas como

$$P_T = [\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle] / 2, \quad (3.7)$$

$$P_N = \langle P_{zz} \rangle. \quad (3.8)$$

Para el caso de la tensión lineal, la expresión viene dada por

$$\gamma^{2D} = \frac{L_x}{2} [\langle P_{xx} \rangle - \langle P_{yy} \rangle]. \quad (3.9)$$

Las contribuciones al tensor de presiones en el caso 3D para fluidos con interacciones electrostáticas se encuentran reportadas en la literatura y han sido aplicadas a diferentes modelos para el cálculo de la tensión superficial [12, 51]. Sin embargo, para el caso en dos dimensiones este no era un paso tan inmediato. Para fluidos iónicos bidimensionales era

necesario contar con expresiones para las componentes del tensor de presiones  $P_{\alpha\beta}^{2D}$ , en particular para la contribución debida a las interacciones electrostáticas. Estas expresiones fueron derivadas en el IFUAP por la Dra. Minerva González, mismas que constituyen el punto de partida para este trabajo de tesis. Las expresiones fueron programadas e incluidas en el código de simulación empleado. Las diferentes contribuciones a  $P_{\alpha\beta}^{2D}$  se escriben como

$$P_{\alpha\beta}^{cine} = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta, \quad \text{donde } \alpha, \beta = x, y, \quad (3.10)$$

$$P_{\alpha\beta}^{suave} = \frac{1}{A} \sum_i \sum_j \left[ -A_s n \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{n-1} \left( -\frac{\sigma_{ij}}{r^2} \right) \right] \frac{(\vec{r}_{ij})_\alpha (\vec{r}_{ij})_\beta}{r}, \quad (3.11)$$

$$P_{\alpha\beta}^{real} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{A} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r^3} \left[ \frac{2\kappa r e^{-\kappa^2 r^2}}{\sqrt{\pi}} + \text{erfc}(\kappa r) \right] (\vec{r}_{ij})_\alpha (\vec{r}_{ij})_\beta, \quad (3.12)$$

$$P_{\alpha\beta}^{reci} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\pi}{A^2} \left\{ \sum_{\vec{G} \neq 0} Q(|\vec{G}|) |S(\vec{G})|^2 \delta_{\alpha\beta} - \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{1}{G^2} \left( \frac{1}{G} \text{erfc}(G/2\kappa) + \frac{1}{\sqrt{\pi}\kappa} e^{-(G/2\kappa)^2} \right) |S(\vec{G})|^2 G_\alpha G_\beta \right\}, \quad (3.13)$$

donde la ecuación (3.10) es la contribución cinética, la ecuación (3.11) es la contribución de corto alcance suave o repulsiva y las ecuaciones (3.12) y (3.13) son contribuciones debidas a las interacciones electrostáticas, originadas por  $U_{2D}^{elec}$ , dada por la ecuación (2.23) del capítulo 2.

### 3.3 Coeficiente de difusión

A diferencia de un estado de coexistencia líquido-vapor, cuando tenemos una fase fluida la densidad es homogénea y la presión es un escalar. En estas circunstancias es interesante estudiar propiedades de bulto, entre las cuales tenemos a los coeficientes de transporte. Experimentalmente el proceso de difusión es descrito por medio de la Ley de Fick. En este proceso, la masa es transportada de una región a otra como resultado del movimiento molecular aleatorio, como se muestra macroscópicamente en la figura (3.5). Esta ley relaciona el flujo, el cual es la densidad de masa por la velocidad del fluido, con el

gradiente de concentración, la constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión, cuyas unidades son de  $longitud^2/tiempo$ . Teóricamente, el proceso difusivo debido a un gradiente de concentración es descrito por la ecuación de continuidad de masa, la cual refleja la conservación de esta cantidad. Usando la ley de Fick y la ecuación de continuidad para la masa, se obtiene la ecuación de difusión cuya solución depende de la geometría de la partícula difusiva y de las condiciones iniciales y de frontera del sistema. Este cálculo no es necesariamente simple y tiene un grado de complejidad alto para partículas interactuantes.

En esta tesis calcularemos el coeficiente de difusión por medio de la dinámica molecular. Utilizaremos dos formas independientes para su obtención, la primera forma es por medio del desplazamiento cuadrático medio y la segunda a través de la función de autocorrelación de velocidades [13].



Figura 3.5: Proceso difusivo debido a un gradiente de concentración de masa, una gota de tinta es colocada en un recipiente con agua, con el paso del tiempo y debido al movimiento molecular la tinta se distribuye en todo el recipiente (Imagen tomada de [57]).

### 3.3.1 Desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio usa las posiciones de los iones, y se calcula con la distancia cuadrática media. Esta relación se escribe como

$$\Delta r(t)^2 = \langle |\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle \quad (3.14)$$

donde  $t_0$  es el tiempo inicial y  $t_0 + t$  un tiempo posterior, los  $\langle \dots \rangle$  significan promedio de ensamble. El comportamiento de  $\Delta r(t)^2$  varía dependiendo del intervalo de tiempo en el que nos encontremos. A tiempos cortos, el ión no ha interactuado con sus iones vecinos, por lo que se mueve a una velocidad constante y la distancia que viaja será proporcional al

tiempo, por lo que  $\Delta r(t)^2 \approx t^2$ . A tiempos largos el ión sigue un camino aleatorio debido a las colisiones con sus vecinos y  $\Delta r(t)^2 \approx t$ . En este último régimen, la pendiente del desplazamiento cuadrático medio es proporcional al coeficiente de difusión. Para calcularlo, usaremos la relación de Einstein [58], la cual establece que el coeficiente de difusión es,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t)|^2 \rangle}{2d t}, \quad (3.15)$$

donde  $d$  es la dimensión del sistema. Debido a que el desplazamiento cuadrático medio es una propiedad promedio de una partícula, lo calculamos para cada ión en el sistema y promediamos sobre el número total de ellos. Una gráfica esquemática de  $\Delta r(t)^2$  se muestra en la figura (3.6).

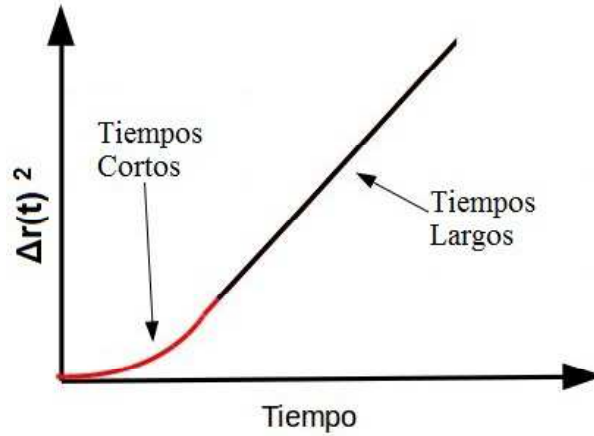


Figura 3.6: Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo. En rojo se ha marcado el comportamiento a tiempos cortos y en negro el comportamiento a tiempos largos.

### 3.3.2 Función de autocorrelación de velocidades

Una función de correlación  $C(A, B)$  es una función estadística entre dos variables  $(A, B)$ , donde cada variable es una función dependiente de la distancia espacial, del tiempo o de ambas [43]. Si las variables  $A$  y  $B$  representan la misma cantidad, a la función  $C$  se le conoce como función de autocorrelación  $C(A, A)$ . Este tipo de funciones son indicadores de la dependencia entre las variables. En particular, la función de autocorrelación de velocidades (VACF) mide la correlación entre la velocidad de una partícula en el tiempo inicial  $t_0$  y un tiempo posterior  $t$ ,

$$VACF(t) = \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle. \quad (3.16)$$

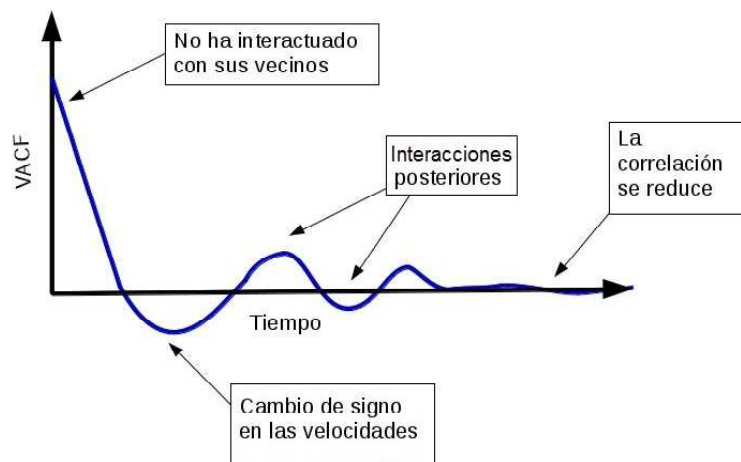


Figura 3.7: Autocorrelación de velocidades en función del tiempo.

Esta función revela información acerca del movimiento microscópico fundamental de las partículas en el fluido. Una curva típica de VACF muestra una tendencia decreciente a tiempos cortos, lo que indica que los iones aún no han interactuado, cuando los iones comienzan a interactuar se presenta un pozo o primer mínimo, el cual indica un cambio de dirección en la velocidad y finalmente una oscilación amortiguada decayendo a cero, indicando que las velocidades a estos tiempos no están correlacionadas, o en otras palabras, que el ión ha perdido la memoria de su velocidad inicial. Una gráfica típica se muestra en la figura (3.7).

El cálculo del coeficiente de difusión  $D$  se logra por medio de la relación de *Green-Kubo* [43], la cual en general, relaciona a la integral de las funciones de correlación dependientes del tiempo con los coeficientes de transporte. En nuestro caso la VACF se relaciona al coeficiente de difusión, por medio de la expresión

$$D = \frac{1}{d} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle, \quad (3.17)$$

donde  $d$  es la dimensión del sistema bajo consideración.

## 3.4 Propiedades de estructura promedio

### 3.4.1 Función de distribución radial

En un fluido homogéneo, la función de distribución radial  $g_{ab}(r)$  proporciona la probabilidad de encontrar una partícula de tipo  $a$ , separada una distancia  $r$  de una partícula de tipo  $b$  [12]. Para definir  $g_{ab}(r)$ , integramos la función de distribución configuracional sobre la posición de todas las partículas excepto dos, incorporando los factores de normalización apropiados. Una definición equivalente utiliza un promedio de ensamble sobre pares:

$$g_{ab}(r) = \rho^{-2} \langle \sum_a \sum_{a \neq b} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ab}) \rangle. \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) puede usarse en la evaluación de  $g_{ab}(r)$  por medio de simulación molecular. En la práctica, la función delta es reemplazada con una función que no es cero en un intervalo de separaciones pequeño y se contruye un histograma para todas las separaciones dentro del intervalo. Para tres dimensiones,  $g_{ab}$  en  $r$  se calcula a través de

$$g_{ab}^{3D}(r) = \frac{\Delta N_{ab}}{\frac{4}{3}\pi\rho_b[R^3 - r^3]}, \quad (3.19)$$

donde  $\rho_b$  es la densidad partículas de tipo  $b$ ,  $N_{ab}$  es el número de veces que la distancia entre  $a$  y  $b$  está entre  $r$  y  $R = r + dr$ . En el caso de dos dimensiones la expresión es

$$g_{ab}^{2D}(r) = \frac{\Delta N_{ab}}{\pi\rho_b[R^2 - r^2]}. \quad (3.20)$$

La función de distribución radial es relevante porque se relaciona con otras cantidades, como lo es el factor de estructura; además, permite el cálculo de diferentes propiedades termodinámicas, como la energía y la presión. También se puede interpretar como el factor que relaciona a la densidad de bulto  $\rho$ , con la densidad local  $\rho(r)$ , siendo  $r$  la distancia relativa entre pares de partículas, esto es  $\rho(r) = g(r)\rho$  [13].

## 3.5 Propiedades conformacionales de polímeros

Los polímeros en solución suelen adoptar diferentes formas dependiendo del tipo de polímero y del solvente así como de las condiciones termodinámicas. El radio de giro  $R_g$  es un parámetro importante para la descripción de la conformación de los polímeros. La magnitud de  $R_g$  provee una idea del tamaño promedio del polímero. Esta propiedad

es definida como el promedio del cuadrado de la distancia entre los monómeros en una conformación dada y el centro de masa del polímero;

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{cm})^2 \right\rangle, \quad (3.21)$$

donde  $\mathbf{R}_{cm} = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i / M$  es la posición del centro de masa del polímero,  $m_i$  es la masa del monómero  $i$  y  $M$  es la masa del polímero. El radio de giro se muestra esquemáticamente en la figura (3.8).

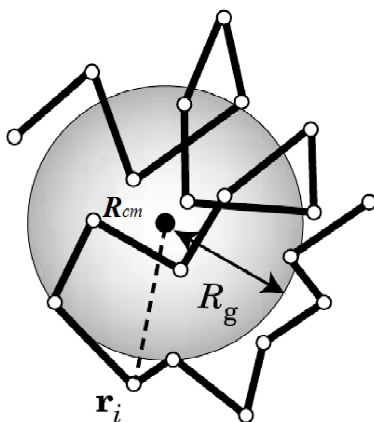


Figura 3.8: Centro de masa  $\mathbf{R}_{cm}$  y el radio de giro  $\mathbf{R}_g$ . Imagen adaptada de [25].

La importancia del radio de giro, radica en que es una propiedad que puede obtenerse por medio de técnicas experimentales, por ejemplo, con la espectroscopía de despolarización de fluorescencia resuelta en el tiempo [59] y usando simulaciones de dinámica molecular.

## Capítulo 4

# La interfase de un fluido iónico bidimensional

En este capítulo presentamos los resultados de la interfase líquido-vapor (LV) del fluido iónico 2D. En la sección 4.1 se validan las expresiones de las contribuciones del tensor de presiones para su uso en el cálculo de la tensión lineal. En la sección 4.2 argumentamos sobre la elección de los parámetros para simular la interfase líquido-vapor. Finalmente en la sección 4.3 mostramos la curva de coexistencia LV y la tensión lineal asociada a la interfase.

### 4.1 Validez de las componentes del tensor de presiones $P_{\alpha\beta}$

Las ecuaciones (3.10), (3.11), (3.12) y (3.13) fueron programadas e incluidas en un código de simulación molecular. Si bien tales expresiones son las adecuadas para describir un sistema en coexistencia líquido-vapor, para un fluido homogéneo deben proporcionar la presión correspondiente, conocida como presión de bulto. Analíticamente la presión escalar asociada a la fase homogénea se escribe como [11]

$$\langle P_{bulto} \rangle = \frac{1}{2}(\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle), \quad (4.1)$$

donde  $\langle P_{xx} \rangle$  y  $\langle P_{yy} \rangle$  son las componentes de la diagonal del tensor de presiones dadas por la ecuación (3.3) del capítulo 3. Para comprobarlo llevaremos a cabo una simulación del fluido iónico 2D simétrico en carga y tamaño a condiciones  $\rho^* = 0.6$  y  $T^* = 0.05$ . El modelo primitivo restringido en dos dimensiones (RPM 2D) a las mismas condiciones termodinámicas fue estudiado por Weis y Levesque [8], la presión es  $\langle P^* \rangle = 0.026$ , mientras que para el SPM

2D la presión correspondiente es  $\langle P^* \rangle = 0.029$  [11]. La simulación se realizó con 512 iones, el radio de corte fue  $R_c^* = 10$ , los parámetros de Ewald fueron  $\kappa^* = 0.12$  y  $n_x^{máx} = n_y^{máx} = 5$ . Para el control de la temperatura las referencias [8,11] utilizaron el termostato de cadenas de Nosé-Hoover, para el SPM 2D utilizamos el método de reescalamiento de velocidades, el cual ha mostrado producir resultados similares a Nosé-Hoover [45]. Obtuvimos las componentes diagonales del tensor de presiones, cuyos valores son

$$\begin{aligned}\langle P_{xx}^* \rangle &= 0.0295 \pm 8.79 \times 10^{-4} \\ \langle P_{yy}^* \rangle &= 0.0293 \pm 1.15 \times 10^{-3}.\end{aligned}$$

Observamos una diferencia del 13% entre el valor reportado por Weis y Levesque [8] y el resultante de nuestra simulación. Esta diferencia se puede atribuir a que los modelos de potencial implementados no son estrictamente iguales en ambos casos. Si bien el valor de  $n=225$  fue elegido para que el SPM se asemeje al RPM, la suavidad del potencial SPM persiste, el modelo SPM es ligeramente más atractivo [11].

En la figura (4.1) se presentan las funciones de distribución radial calculadas entre pares de cationes y pares catión-anión. Observamos que las  $g_{++}$  son iguales a las presentadas por Weis y Levesque [8]. Mientras que para  $g_{+-}$  el máximo que se encuentra a la distancia de contacto en la curva reportada por Weis y Levesque es mayor al calculado en esta tesis. Estas diferencias pueden atribuirse a dos factores: primero, como mencionamos los modelos no son estrictamente iguales y segundo Weis y Levesque [8] usan el método de Monte Carlo y la presión se calcula usando una extrapolación para calcular la contribución de esfera dura, mientras que en nuestro caso la contribución de corto alcance, es calculada directamente de la simulación.

Con estos resultados validamos las expresiones de las componentes del tensor de presiones, puesto que estas conducen a resultados y a estados físicos fiables y podemos reproducir en buena medida resultados de la literatura.

## 4.2 Elección de parámetros para simular la interfase líquido-vapor

En el estudio de la coexistencia líquido-vapor en sistemas en tres dimensiones se ha mostrado que el tamaño del área interfacial puede influenciar los valores de la tensión

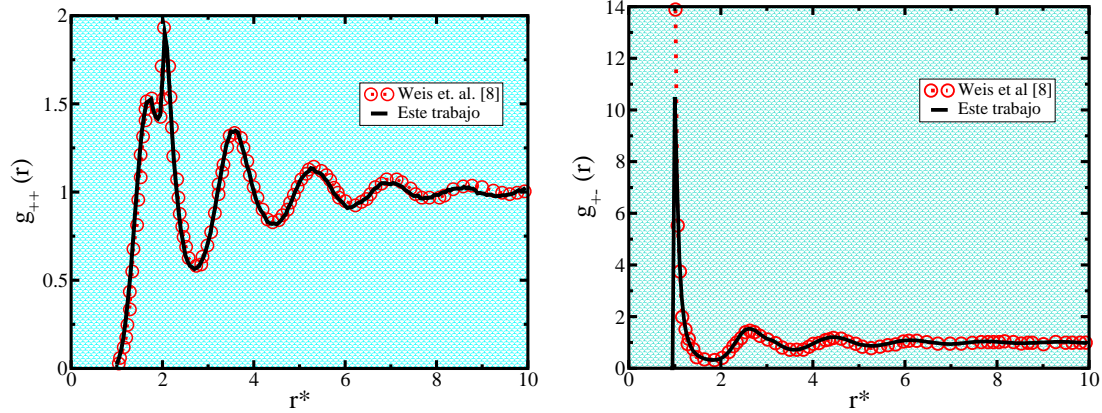


Figura 4.1: Izquierda: función de distribución radial catión-catión para el fluido iónico bidimensional 1:1 a  $T^*=0.05$  y  $\rho^*=0.6$ . Derecha: función de distribución radial catión-anión. Las curvas en líneas continuas fueron obtenidas en este trabajo, los círculos corresponden a las funciones  $g(r)$  calculadas por Weis y Levesque [8].

superficial [17], lo que podría conducir a un comportamiento no lineal de la tensión en función de la temperatura e incluso se pueden obtener valores negativos [17]. Este comportamiento de la tensión no es físicamente aceptable en una interfase líquido-vapor, dado que la tensión superficial se anula al destruirse la interfase en la temperatura crítica. Por tanto debemos encontrar una longitud interfacial  $L_y^*$  lo suficientemente grande para evitar estos efectos pero lo suficientemente pequeña para que el cálculo de la tensión sea realizable en un tiempo razonable. En 2005 González-Melchor y colaboradores estudiaron el efecto del área interfacial en la tensión superficial de fluidos iónicos 3D [17]. Reportaron que para un área interfacial de aproximadamente  $50\sigma^2$  el comportamiento anómalo de la tensión se hace presente, pero al aumentar el área a valores mayores o iguales a  $100\sigma^2$  dicho efecto ya no se observa [17].

Una vez que determinemos la longitud interfacial  $L_y^*$  que evite este comportamiento anómalo de la tensión, podemos optimizar el valor del radio de corte  $R_c^*$  y el número máximo de vectores recíprocos a incluir en el cálculo de las interacciones electrostáticas definido por los valores  $n_x^{máx}$ ,  $n_y^{máx}$  y el valor del parámetro  $\kappa^*$ .

En el capítulo 2 se hizo mención a una relación entre los parámetros para el cálculo de las interacciones electrostáticas y el radio de corte  $R_c^*$ . El valor máximo de  $R_c^*$  queda determinado por la condición de mínima imagen, es decir puede tomar un valor menor o

igual a  $L_y^*/2$  [42]. Para encontrar la longitud  $L_y^*$ , realizamos simulaciones con una celda cuyo lado  $L_x^*$  se mantuvo fijo en 200 y  $L_y^*$  tomó valores entre 20 y 60, consideramos  $N = 1000$  iones y el paso de integración fue  $dt^* = 0.002$ . Llevamos a cabo corridas de 200 bloques de  $2 \times 10^5$  pasos por bloque, consideramos dos temperaturas  $T^* = 0.036$  y  $0.039$ , el radio de corte fue elegido igual a  $L_y^*/2$  y el número máximo de vectores recíprocos  $n_x^{máx}$ ,  $n_y^{máx}$  fueron 40,5 respectivamente y  $\kappa=0.12$  como en [11].

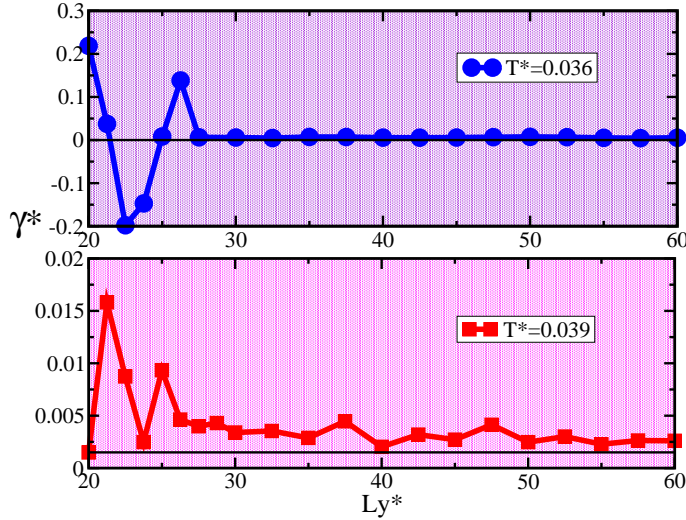


Figura 4.2: Tensión lineal  $\gamma^*$  en función de  $L_y^*$ . A partir de  $L_y^* = 50$ ,  $\gamma^*$  exhibe oscilaciones más pequeñas.

En la figura (4.2) mostramos la tensión lineal  $\gamma^*$  en función de  $L_y^*$  a temperaturas 0.036 y 0.039. Para ambas temperaturas se presenta una oscilación pronunciada para valores de  $L_y^*$  pequeños e incluso la tensión lineal toma valores negativos para  $T^*=0.036$ , estos valores negativos implicarían que la mezcla no se comporta como un fluido iónico en una coexistencia líquido-vapor, sino como un líquido en coexistencia con otro [60]. Al aumentar la longitud interfacial a valores  $L_y^* \geq 30$ , las oscilaciones en la tensión disminuyen considerablemente. Ambas temperaturas muestran un valor estable de la tensión lineal para longitudes  $L_y^* \geq 50$ , a la cual llamaremos longitud interfacial óptima y nos permitirá simular sistemas con 2000 y 4000 iones.

Adicional al análisis de la longitud interfacial, realizamos simulaciones para determinar la dependencia de la tensión lineal con el radio de corte. Los sistemas simulados contienen 2000 y 4000 iones, el intervalo de temperatura fue de  $T^* = 0.036$  a 0.040. Para  $N = 2000$  se estudiaron radios de corte de  $R_c^* = 10, 25$  y 30. El valor de la longitud inter-

facial fue  $L_y^* \geq 50$ ,  $L_x^*$  se mantuvo fijo e igual a 200. Para el caso de  $N = 4000$  los lados de la celda de simulación fueron  $L_y^* = 100$ ,  $L_x^* = 400$  y se estudiaron dos radios de corte,  $R_c^* = 25$  y 30.

En la figura (4.3) graficamos la tensión lineal en función de la temperatura para diferentes radios de corte. Para  $T^* = 0.036$  y  $R_c^* = 10$  se observa que  $\gamma^*$  es negativa, mientras que para los radios de corte 25 y 30, se observa un valor positivo. Al visualizar las configuraciones típicas de las simulaciones, notamos que para  $R_c^* = 10$  el sistema exhibe coexistencia tipo sólido-vapor, donde la región más densa muestra una estructura cuadrada simple, mientras que para  $R_c^* = 25$  se observa coexistencia líquido-vapor, por lo que no se esperaría que  $R_c^* = 10$  produzca valores confiables de  $\gamma^*$  dado que la coexistencia de fases es influenciada por este valor de radio de corte. Atribuimos esta dependencia a un truncamiento importante en el cálculo de interacciones cuando se usan radios de corte  $R_c^* \approx 10$ . Este hecho es notable y característico de los sistemas 2D. Para el resto de los estados simulados este efecto no se observa más.

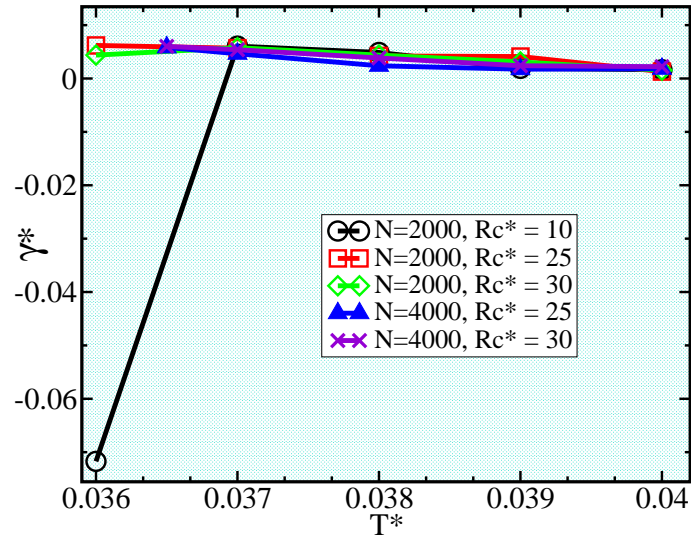


Figura 4.3: Tensión lineal en función de la temperatura para diferentes radios de corte. Para  $T^* = 0.036$  y  $R_c^* = 10$ , la tensión toma un valor negativo. Al incrementar el radio de corte, este efecto no se observa más.

Para resolver esta inconsistencia en el comportamiento de  $\gamma^*$  como un primer intento decidimos usar la propuesta de Kolafa y Perram para sistemas 3D [50]. Ellos sugieren expresiones que relacionan a  $\kappa^*$ ,  $R_c^*$ ,  $n_x^{máx}$  y  $n_y^{máx}$  dadas por  $\kappa R_c = \pi$  y  $G_c = \kappa L$ , donde

$\mathbf{G}_c = 2\pi(n_\alpha^{max}/L_\alpha)$  y  $\alpha = x, y, z$ . Al fijar un valor, los otros dos quedan determinados. Sin embargo, notemos que estas expresiones fueron derivadas para sistemas 3D en una fase homogénea.

Siguiendo la propuesta de Kolafa y Perram para obtener expresiones que sean útiles para los fluidos iónicos 2D realizamos la derivación que se presenta en el apéndice A, ecuaciones (A.20) y (A.37). **Las expresiones son útiles para elegir los parámetros, optimizar el tiempo de simulación y evitar artificios en las propiedades calculadas. Estas expresiones no se encontraban en la literatura, por lo que fueron reportadas en [44]. Esta es una propuesta sistemática para estimar  $R_c^*$ ,  $\kappa^*$  y los  $n^{max}$  tanto para fluidos en coexistencia de fases y en fase homogénea en 2D, representan una aportación original de esta tesis.**

Aplicando las ecuaciones (A.20) y (A.37) y realizando un análisis sistemático con diferentes valores de  $\kappa^*$ ,  $R_c^*$ ,  $n_x^{max}$  y  $n_y^{max}$  determinamos que el conjunto de parámetros óptimos para realizar las simulaciones es  $L_y^* = 60$ ,  $R_c^* = 25$ ,  $\kappa^* = 0.12$ ,  $n_y^{max} = 5$  y  $n_x^{max} = 40$ . Calculamos el error asociado a las contribuciones de la fuerza real y recíproca con estos valores usando las ecuaciones (2.26) y (2.27). Obtuvimos que  $\delta F_{real} \sim 1 \times 10^{-6}$  y un valor aún más pequeño para  $\delta F_{reci}$ .

### 4.3 Coexistencia líquido-vapor y tensión lineal del fluido iónico 1:1 en 2D

Usando el conjunto óptimo de parámetros descrito en la sección anterior, estudiamos la coexistencia líquido-vapor del fluido iónico bidimensional 1:1. Las densidades resultantes están en acuerdo con las reportadas en [11]. El intervalo de temperaturas donde se presenta la coexistencia LV en 2D es de 0.037 a 0.040. Observamos que la ventana de coexistencia del caso 2D es menor al caso 3D, la cual está reportada en la literatura en un intervalo de  $T^* = 0.025$  a 0.046 [17]. La figura (4.4) muestra los perfiles de densidad para diferentes temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, la densidad de líquido disminuye, mientras que la densidad de vapor aumenta en ambas regiones.

En la figura (4.5) se presenta la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido iónico bidimensional 1:1. Esta curva fue presentada por Maldonado y colaboradores en 2012 [11]. Para calcularla consideraron 2000 iones colocados en una celda de simulación rectangular de dimensiones  $L_x^* = 200$ ,  $L_y^* = 50$  y usaron un radio de corte  $R_c^* = 10$ . Observamos que el

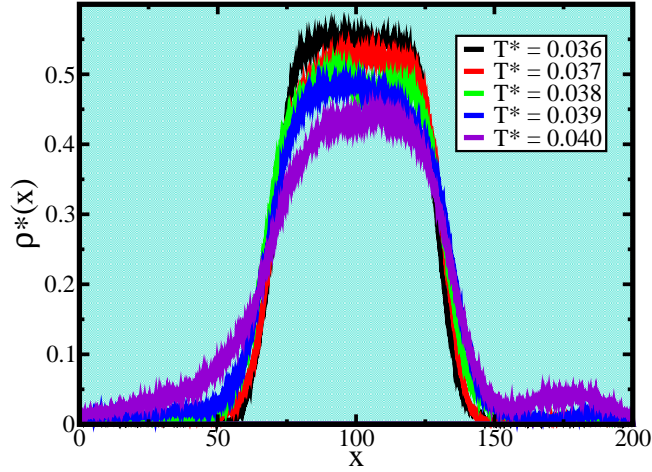


Figura 4.4: Perfiles de densidad obtenidos para el modelo primitivo suave en dos dimensiones, donde  $N=2000$ ,  $L_y=60$  y el conjunto de parámetros óptimo:  $L_y^* = 60$ ,  $R_c^* = 25$ ,  $\kappa^* = 0.12$ ,  $n_y^{m\acute{a}x} = 5$  y  $n_x^{m\acute{a}x} = 40$ .

radio de corte  $R_c^*=10$  no parece afectar considerablemente las densidades de coexistencia ya que estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos con radios de corte mayores. Sin embargo, como ya hemos mencionado, este valor no sera el adecuado para calcular la tensión lineal.

En la figura (4.6) mostramos las curvas de la tensión lineal como función de la temperatura para 2000 y 4000 iones. Estos resultados se obtuvieron con el conjunto de parámetros optimizado. Los valores de  $\gamma^*$  calculados usando 2000 iones concuerdan con aquellos obtenidos usando 4000 iones dentro del error estadistico del orden de  $10^{-5}$ . Conforme la temperatura aumenta  $\gamma^*$  disminuye, lo cual está en acuerdo con el hecho físico de que al acercarnos a la temperatura crítica, la interfase se destruye y la tensión interfacial tiende a cero.

La tensión lineal decae monótonamente conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento está en acuerdo con el encontrado en [17] para fluidos iónicos en 3D. Podemos afirmar que el comportamiento físico de la tensión no cambia al pasar de 3D a 2D. Sin embargo, podemos observar en el inset de la figura (4.6) que al graficar la tensión lineal del SPM en 3D y en 2D, además de la reducción del intervalo en la temperatura en 2D, se observa que  $\gamma_{2D}^*$  es mayor que  $\gamma_{3D}^*$  para la temperatura de 0.037, cruza la curva de  $\gamma_{3D}^*$  en 0.038 y para 0.040  $\gamma_{2D}^*$  es menor que  $\gamma_{3D}^*$ . Esto es interesante dado que para

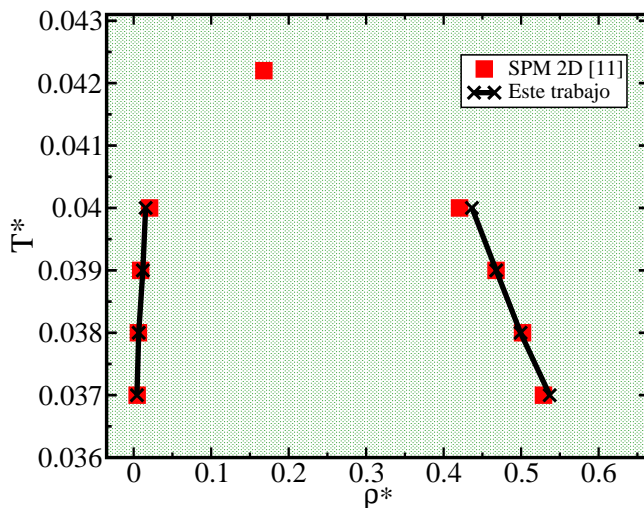


Figura 4.5: Curva de coexistencia líquido-vapor del fluido iónico bidimensional 1:1. Los cuadrados son resultados de la referencia [11], la curva con cruces fue obtenida en este trabajo, usando los parámetros  $L_y^* = 60$ ,  $R_c^* = 25$ ,  $\kappa^* = 0.12$ ,  $n_y^{máx} = 5$  y  $n_x^{máx} = 40$ .

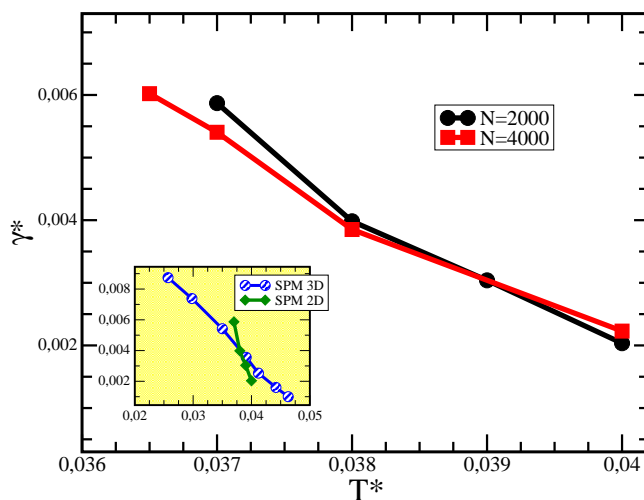


Figura 4.6: Tensión lineal en función de la temperatura calculada para  $N=2000$  y  $N=4000$  iones. La tensión lineal decrece monótonamente en función de la temperatura. Inset: comparación de la tensión del SPM en 2D y 3D para el fluido iónico 1:1. Los datos del SPM 3D fueron tomados de la referencia [17].

temperaturas alrededor de 0.038 el SPM 3D y el 2D comparten el mismo valor de tensión interfacial. Este cambio en el comportamiento de  $\gamma^*$  podría atribuirse a que la interfase en 2D es muy rugosa y continuamente se forman cavidades dentro del líquido lo que complica el cálculo de la tensión lineal [44]. Esto aunado a la falta de una tercera dimensión espacial, hace que los iones requieran de una mayor energía para emigrar de la fase líquida a la fase vapor.

Debemos remarcar que el cálculo de la tensión lineal es costoso computacionalmente hablando, debido a que se requieren radios de corte del orden de la mitad de la celda de simulación a comparación de los radios de corte usados en el caso 3D, donde un valor de  $5\sigma$  es suficiente para obtener valores de tensión superficial independientes de  $R_c^*$ .

En resumen, calculamos los perfiles de densidad, la curva de coexistencia líquido-vapor y la tensión lineal de un fluido iónico bidimensional monovalente. Los resultados presentados no dependen de los parámetros utilizados en su cálculo y están libres de artificios. Encontramos que la tensión tiene un comportamiento decreciente y monótono conforme la temperatura aumenta, y en contraste a los sistemas 3D, se reduce el intervalo de temperaturas donde hay coexistencia de fases líquido-vapor, el cual es de 0.037 a 0.040, esto puede deberse a la reducción de la dimensionalidad del sistema. Al comparar la tensión del SPM en dos y tres dimensiones, notamos un cruce en la temperatura 0.038.

## Capítulo 5

# Difusión de iones multivalentes en dos dimensiones

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de fluidos iónicos bidimensionales en una fase fluida, cuyo objetivo principal es el cálculo del coeficiente de difusión de iones multivalentes. También se calcula la función de distribución radial, la cual es la propiedad estructural más representativa de un líquido. Los resultados se discuten en términos de la temperatura, la densidad y la asimetría en carga de los iones. En la sección 5.1 presentamos los detalles técnicos y los parámetros usados para este estudio. En las secciones 5.2, 5.3 y 5.4 mostramos los resultados del desplazamiento cuadrático medio (MSD, por sus siglas en inglés), la función de autocorrelación de velocidades (VACF, por sus siglas en inglés) y el coeficiente de difusión  $D$ , respectivamente. Finalmente, en la sección 5.5 se presenta la función de distribución radial calculada para las diferentes mezclas.

### 5.1 Detalles técnicos y elección de parámetros

Para estudiar la difusión de iones, utilizamos mezclas binarias compuestas de  $N_+$  cationes y  $N_-$  aniones del mismo tamaño. Realizamos simulaciones con número de partículas  $N$ , área  $A$  y temperatura  $T$  constantes. La asimetría en la carga de los iones en una mezcla es denotada como  $|Z_+| : |Z_-|$ , donde  $Z_-$  mantiene un valor fijo igual a -1 y  $Z_+$  toma valores en el intervalo +1 a +36. Para mantener la electroneutralidad de las mezclas se elige el número de partículas  $N_+$  mientras que  $N_-$  queda determinado por la ecuación  $N_+Z_+ + N_-Z_- = 0$ . Los sistemas resultantes tienen un número total de iones entre  $N = 512$

y 2220. Como se mencionó en la sección 2.6, para llevar a cabo este estudio usamos como energía de referencia la del sistema simétrico en carga y tamaño, esto es,  $E_{ref} = A|f(n)|$ , donde  $A = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_s\sigma$  y  $f(n) = n^{n/(1-n)} - n^{1/(1-n)}$ . De esta manera podemos comparar los resultados entre las diferentes asimetrías. En el transcurso de la simulación podemos distinguir a qué especie corresponde cada partícula en el sistema. Las propiedades que se presentan en este capítulo se calculan distinguiendo entre cationes y aniones. También se calculan sin distinguir su especie; cuando esta sea la situación denotaremos los resultados con la etiqueta “ión”.

Para calcular el coeficiente de difusión emplearemos las funciones de correlación temporales MSD y VACF. Para el cálculo de las funciones de correlación usamos las configuraciones de posiciones y velocidades generadas durante la dinámica, donde el tiempo se discretiza en pasos de tiempo  $\Delta t$ .

Los parámetros relevantes son el número de orígenes  $it_0$ , que definirá cuantos puntos de origen se almacenarán, el número máximo de orígenes  $t_{0m\acute{a}x}$ , la frecuencia  $n_{samp}$  con la que se realiza el cálculo y el tiempo de observación máximo que viene dado por  $t_{m\acute{a}x} = n_{samp} * t_{0m\acute{a}x} * it_0 * \Delta t$ . El tiempo  $t_{m\acute{a}x}$  es el intervalo de tiempo donde realizaremos el cálculo. Inicialmente se lleva a cabo una simulación larga para determinar cuanta información debe desecharse antes de asegurar que nos encontramos en el régimen de tiempos largos como lo requiere la relación de Einstein dada por la ecuación (3.14) para el cálculo de  $D^*$  a través del MSD. De esta manera realizamos pruebas en las que se fijó  $it_0 = 1$ ,  $t_{0m\acute{a}x} = 3000$ ,  $\Delta t = 0.002$  y  $n_{samp}$  tuvo valores de 100 y 500 para las diferentes mezclas. En la figura (5.1) mostramos los resultados del cálculo del MSD para la mezcla 36:1 para el catión, anión e ión. Como puede observarse, para el valor donde  $n_{samp} = 100$ , el  $t_{m\acute{a}x}$  es 600, mientras que si  $n_{samp} = 500$ ,  $t_{m\acute{a}x} = 3000$ . Podemos notar que la pendiente de la curva correspondiente al catión es mucho menor en comparación con la de los aniones e iones. Sin embargo al elegir  $n_{samp} = 500$  este comportamiento ya se observa en menor medida, lo que sugiere una dependencia con el tiempo.

Para verificar que se ha alcanzado el régimen de tiempos largos, procederemos como se sugiere en la referencia [61], y graficamos el MSD en la escala log-log para los dos casos de  $n_{samp}$ . Las gráficas se presentan en la figura (5.2). A simple vista se observa un comportamiento lineal para ambos casos. Sin embargo, si graficamos una línea recta y una cuadrática para visualizar si las curvas de MSD presentan un comportamiento lineal, notamos que para  $n_{samp} = 100$  las tres curvas se encuentran alejadas de la curva lineal, e incluso ión y anión un poco más cerca de la cuadrática. Para el caso de  $n_{samp} = 500$ ,

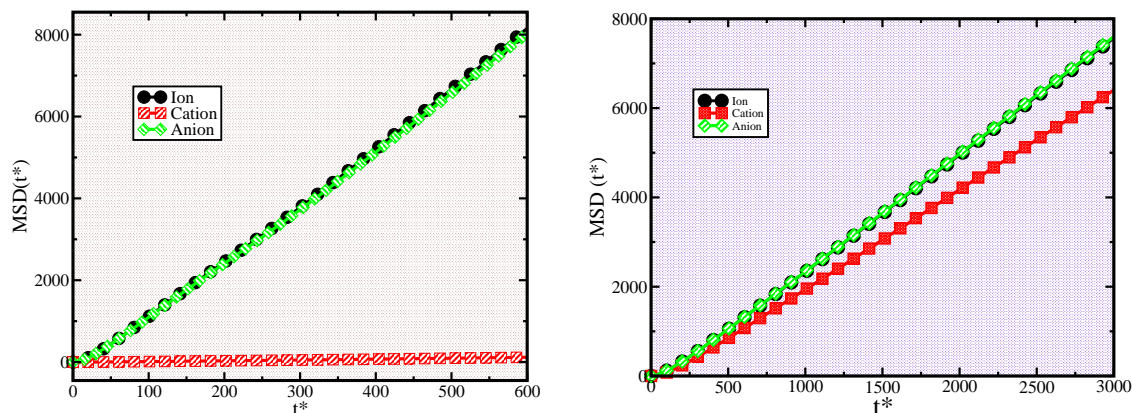


Figura 5.1: Desplazamiento cuadrático medio de los iones de la mezcla binaria 36:1. Izquierda: MSD con  $n_{samp} = 100$ , Derecha: MSD con  $n_{samp} = 500$ . Las curvas fueron calculadas con  $T^*$  y  $\rho^* = 0.05$ .

las tres curvas están en mejor acuerdo con el régimen lineal y alejadas de la cuadrática, por esta razón usaremos  $n_{samp}$  igual a 500. El cálculo de la función de autocorrelación de velocidades, la cual se realiza de manera simultánea, usa los mismos parámetros que el MSD. Para mejorar la estadística de las propiedades realizamos simulaciones con 5 trayectorias independientes de 20 millones de pasos de integración. El MSD y la VACF se calculan en cada trayectoria con los parámetros descritos previamente. Las 5 curvas se promedian para tener la curva promedio, de la cual se calcula el coeficiente de difusión.

## 5.2 Desplazamiento cuadrático medio

### Mezcla simétrica en carga 1:1

El comportamiento del MSD en el sistema simétrico 1:1 cuando distinguimos la especie del ión y cuando la ignoramos, debe ser el mismo. En la figura (5.3) mostramos el MSD para el catión, el anión y para cualquier ión en la mezcla a temperaturas  $T^* = 0.05$  y  $0.5$ . Notamos que para una temperatura dada, las tres curvas coinciden indicando que el cálculo del MSD distinguiendo las especies de la mezcla está programado correctamente.

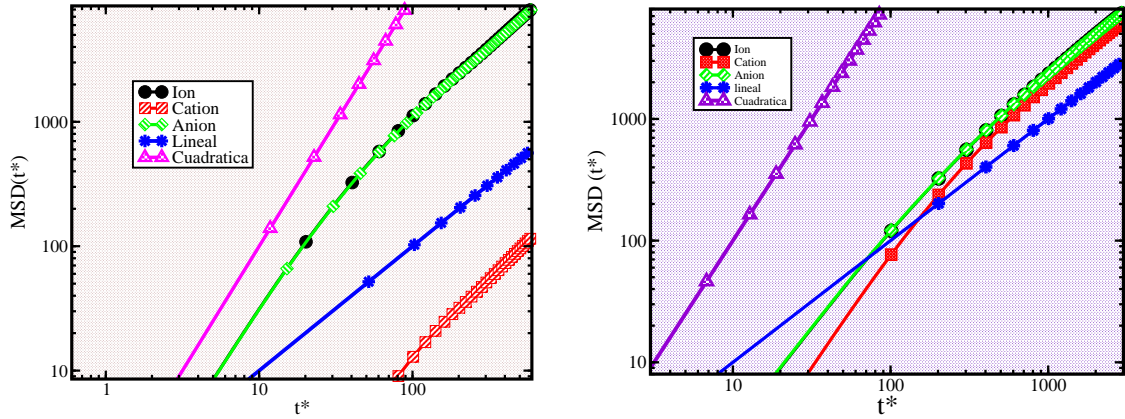


Figura 5.2: Desplazamiento cuadrático medio de los iones de la mezcla binaria 36:1 en la escala logaritmo-logaritmo. Izquierda: MSD con  $n_{samp} = 100$ . Derecha:  $n_{samp} = 500$ . Ambas curvas fueron calculadas con  $T^*$  y  $\rho^* = 0.05$ . Las curvas lineal y cuadrática ayudan a visualizar el comportamiento del MSD y verificar si el régimen lineal se ha alcanzado, como se sigue en la referencia [61].

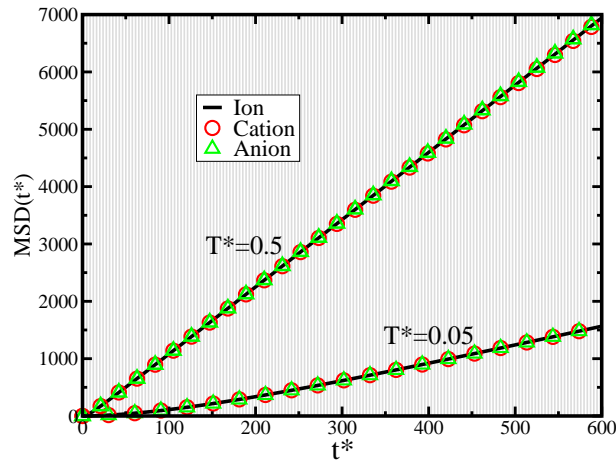


Figura 5.3: Desplazamiento cuadrático medio MSD de los iones en la mezcla binaria 1:1, se presentan las curvas para los iones, cationes y aniones a  $\rho^* = 0.05$  a dos temperaturas  $T^* = 0.05, 0.5$ .

### Dependencia con la temperatura y con la densidad

La figura (5.4) muestra el comportamiento del MSD al variar la temperatura y la densidad. En la gráfica (a) se muestra el MSD para densidad fija  $\rho^* = 0.05$  a diferentes

temperaturas. Para  $T^* = 0.05$  el MSD cambia lentamente a comparación de  $T^* = 0.5$ , ya que la magnitud del MSD es aproximadamente 5 veces mayor comparada con el MSD a  $T^* = 0.05$ . Esto se debe a que al aumentar la temperatura estamos incrementando la energía cinética de los iones, lo que a su vez aumenta su movilidad. Un comportamiento similar se muestra en la gráfica (b), donde la densidad se mantuvo fija en  $\rho^* = 0.3$ . En la gráfica (c) se muestra al MSD para la temperatura más baja  $T^* = 0.05$ , a diferentes densidades. Notemos que entre mayor es la densidad, el desplazamiento cuadrático medio de los iones se reduce, lo cual tiene sentido debido a que están más próximos entre sí. La gráfica (d) muestra el MSD para  $T^* = 0.5$ , su comportamiento es similar al descrito en (c), sin embargo su intensidad se incrementó en aproximadamente 4 veces en comparación con el MSD a  $T^* = 0.05$ .

### Mezclas asimétricas en carga

Se estudiaron mezclas con asimetría en la carga de los iones usando  $Z_- = -1$  y  $Z_+ = 1, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 15, 19, 24, 36$ . El MSD para las mezclas 4:1 y 12:1 a  $\rho^* = 0.05$  y  $T^* = 0.05$  se presenta en la figura (5.5), calculado para cationes, aniones y sin distinguir la especie (iones). El MSD de los aniones es similar al de los iones. Sin embargo, el MSD de los cationes es considerablemente menor en comparación con el de los aniones. Al examinar configuraciones típicas de las mezclas, como las que se muestran en la figura (5.7) observamos la formación de cúmulos, donde los aniones rodean a un catión central para formar cúmulos que, dependiendo de las condiciones de densidad y temperatura, pueden ser o no electroneutros y cuya geometría puede variar. A la densidad y temperatura más bajas  $T^* = 0.05$  y  $\rho^* = 0.05$  se observan formaciones de cadenas de cúmulos, las cuales tienden a romperse a medida que la temperatura se va incrementando. En este proceso se liberan aniones, lo que da lugar a la presencia de lo que llamamos “iones libres”. Por otra parte, al aumentar la densidad observamos que las cadenas comienzan a conectarse o “polimerizar” formando regiones condensadas. En contraste, al incrementar la temperatura estas regiones densas disminuyen su tamaño, se distribuyen en toda el área y los cúmulos que aún persisten ya no son completamente neutros. La figura (5.6) muestra estos efectos para la mezcla 3:1 a la densidad  $\rho^* = 0.5$  y  $T^* = 0.5$ .

Podemos concluir, que el desplazamiento cuadrático medio incrementa su magnitud cuando la temperatura aumenta y la densidad se mantiene fija, por otra parte, si mantenemos fija la temperatura y aumentamos la densidad observamos que la magnitud

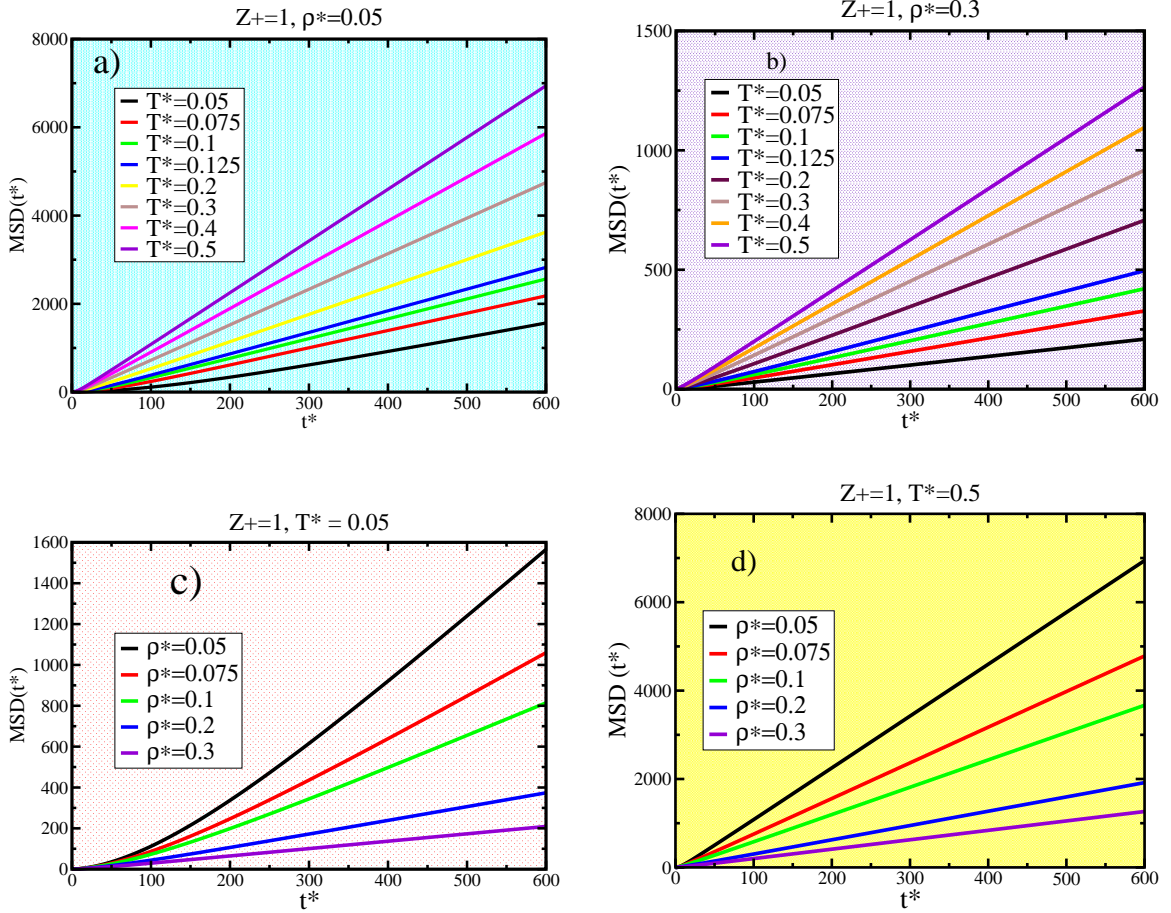


Figura 5.4: MSD para la mezcla 1:1, (a)  $\rho^* = 0.05$  a diferentes temperaturas, (b)  $\rho^* = 0.3$  a diferentes temperaturas, (c)  $T^* = 0.05$  a diferentes densidades, (d)  $T^* = 0.5$  a diferentes densidades.

del MSD disminuye. Esto se observa para los iones, aniones y cationes, siendo estos últimos los más afectados debido a que al moverse deben arrastrar a su nube de contraiones. La figura (5.7) muestra el efecto de la temperatura sobre los cúmulos de iones.

### 5.3 Función de autocorrelación de velocidades

#### Mezcla simétrica en carga 1:1

La figura (5.8) muestra la función de autocorrelación de velocidades (VACF) calculada para iones, aniones y cationes en la mezcla 1:1 a condiciones  $\rho^* = 0.05$  y dos temper-

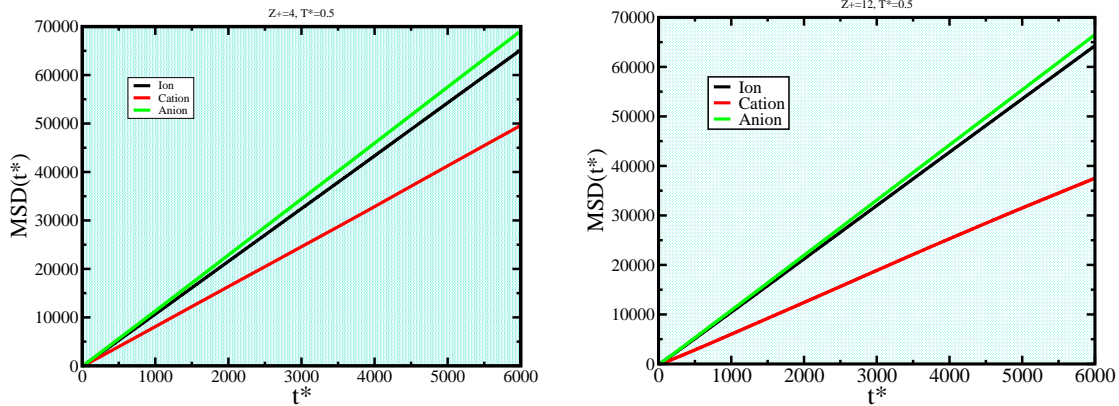


Figura 5.5: Izquierda: MSD para la mezcla 4:1 a  $\rho^* = 0.05$  y  $T^* = 0.5$ . Derecha: MSD para la mezcla 12:1 a las mismas condiciones termodinámicas. Se presentan los MSD's de cationes, aniones y sin distinguir su especie (ión).

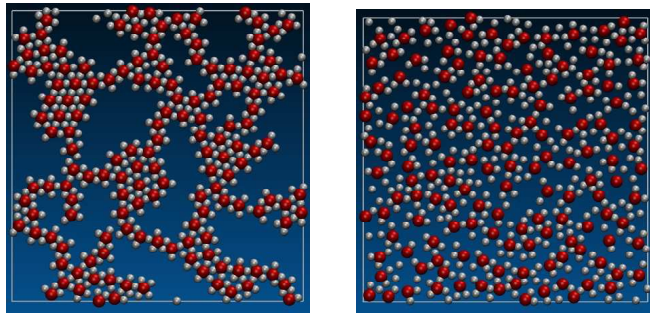


Figura 5.6: Configuraciones típicas de la mezcla 3:1 con  $\rho^* = 0.5$ . Izquierda:  $T^* = 0.05$ . Derecha:  $T^* = 0.5$

aturas:  $T^* = 0.05$  y  $0.5$ . Una vez más, para la mezcla 1:1 no se observa diferencia alguna entre las tres curvas debido a la simetría en la carga de los iones. Sin embargo, observamos que la curva para menor temperatura muestra un mínimo y un máximo a tiempos menores a  $10\delta t^*$ . Mientras que a  $T^* = 0.5$  la VACF decae uniformemente. Al examinar las configuraciones típicas de la mezcla, encontramos que a la temperatura más baja hay presencia de cadenas de iones, que van alternando aniones y cationes. En contraste, a la temperatura más alta estas cadenas no están presentes y los iones se encuentran ocupando toda el área. Atribuimos la presencia del mínimo y del máximo a la formación de cadenas observada a  $T^* = 0.05$ .

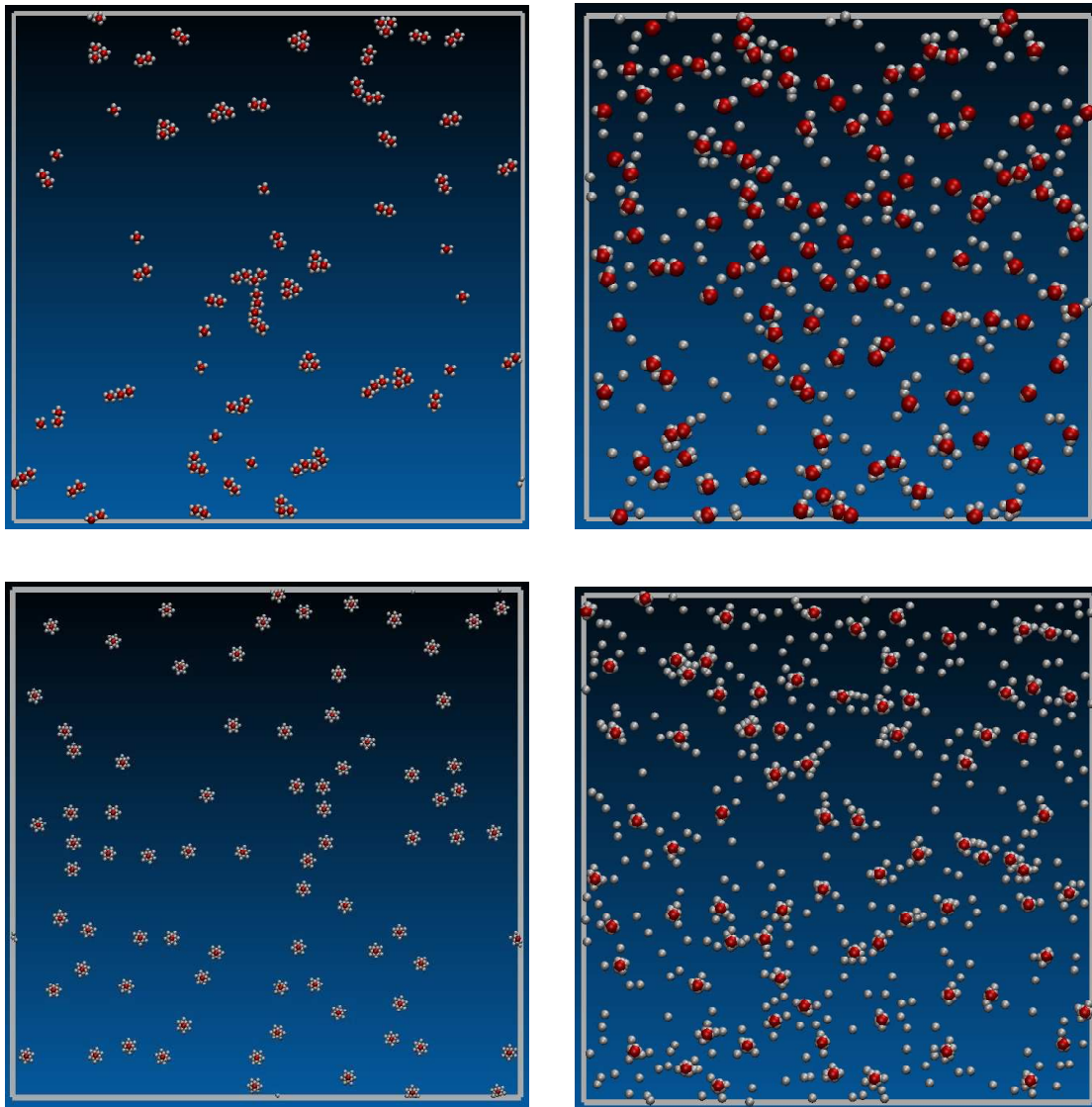


Figura 5.7: Arriba: Configuraciones típicas de la mezcla 4:1 a  $T^* = 0.05$  (izquierda) y  $T^* = 0.5$  (derecha), ambas a densidad  $\rho^* = 0.05$ , Abajo: Configuraciones típicas de la mezcla 12:1 para  $T^* = 0.05$  (izquierda) y  $T^* = 0.5$  (derecha), ambas a densidad  $\rho^* = 0.05$ . Para ambas asimetrías se observa que al aumentar la temperatura (columna derecha), los aniones ya no forman capas cerradas alrededor del catión y surge la presencia de “iones libres”.

### Mezclas asimétricas en carga

Las VACF's de las mezclas asimétricas en carga exhiben un comportamiento diferente a las VACF del caso simétrico. Como argumentaremos, este comportamiento depende

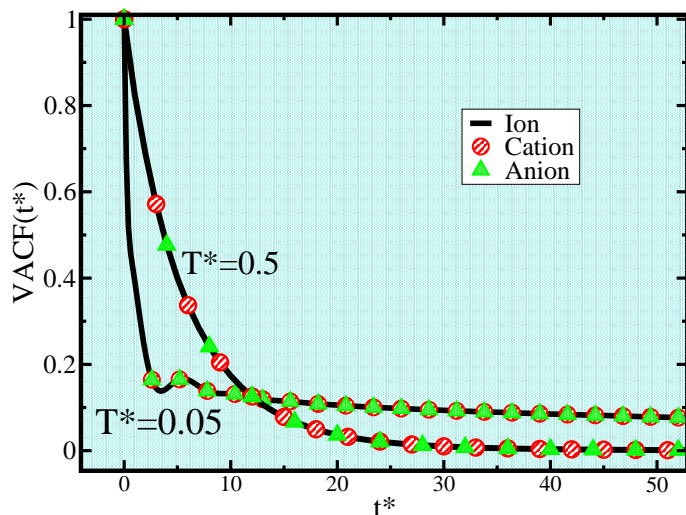


Figura 5.8: Función de autocorrelación de velocidades de los iones de la mezcla simétrica 1:1, para  $\rho^* = 0.05$  y dos temperaturas  $T^* = 0.05, 0.5$ . Las VACF son iguales para ión, catión y anión.

de las estructuras o cúmulos que se forman en el sistema. De un análisis detallado y concentrándonos en la VACF de los iones podemos clasificar su comportamiento en tres tipos:

**Caso 1 Oscilación.** Se caracteriza por tener mínimos y máximos al decaer la VACF. Este suele presentarse en las mezclas con tendencia a formar cadenas, a las densidades y temperaturas más bajas. La figura (5.9) muestra las gráficas de las asimetrías 4:1, 15:1 y 24:1 donde se observa este comportamiento.

**Caso 2 Decaimiento sin oscilación.** Este caso tiene como característica principal el que no se presentan oscilaciones en la VACF, la cual simplemente decaerá. Este comportamiento se observa para las mezclas a densidades y temperaturas altas, donde los cúmulos ya no están claramente definidos o están completamente destruidos. En la figura (5.10) se muestran las gráficas resultantes para las asimetrías 3:1, 9:1 y 12:1, donde la escala de tiempo se ha magnificado para propósitos de visualizar la ausencia de máximos o mínimos.

**Caso 3 Oscilaciones dobles.** Este tipo de comportamiento en VACF se ha observado en la asimetría 6:1. La VACF decae presentando oscilaciones las cuales son mostradas en los insets de la figura (5.11). Al seguir decayendo se observan unas segundas oscilaciones visibles a tiempos más grandes que las primeras. Al observar las configuraciones típicas de

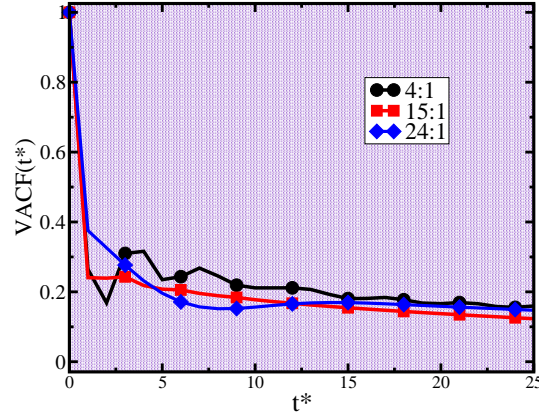


Figura 5.9: VACF de los iones en las mezclas 4:1, 15:1 y 24:1 para  $\rho^* = 0.05$  y  $T^* = 0.05$ . Observamos una oscilación con máximos y mínimos conforme decae la función.

esta mezcla, observamos que a estas condiciones los cúmulos de partículas están parcialmente formados y hay presencia de “iones libres”. Creemos que las primeras oscilaciones están relacionadas con la destrucción de los cúmulos de iones. Las gráficas resultantes para este caso se muestran en la figura (5.11), para temperatura fija y densidad variable y para el caso contrario. Se muestran los resultados considerando la temperatura y densidad más bajas ( $T^* = 0.05$  y  $\rho^* = 0.05$ ).

Notemos que el comportamiento de la función de autocorrelación de velocidades se ve afectado por la formación de cúmulos de iones en las diferentes mezclas estudiadas. Dependiendo de las condiciones termodinámicas, estas formaciones pueden o no estar presentes. Conforme la densidad aumenta y la temperatura se mantiene fija, estas formaciones persisten, lo que provoca que la VACF muestre un comportamiento oscilatorio. En contraste, al aumentar la temperatura los cúmulos se destruyen y la VACF decae monótonamente. Sin embargo, una observación interesante es que para las asimetrías más altas tales como 24:1 y 36:1, las oscilaciones están presentes debido a que a pesar del incremento en la temperatura, los cúmulos siguen parcialmente formados.

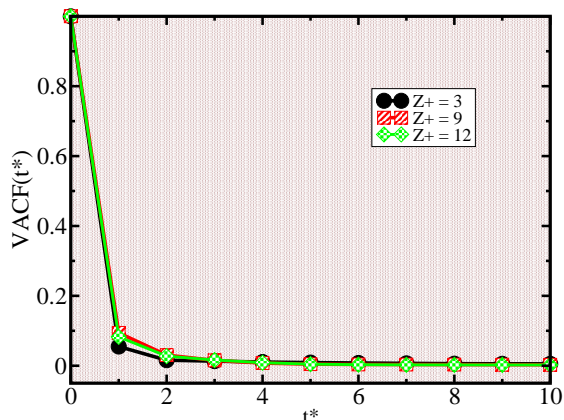


Figura 5.10: VACF de los iones en las mezclas 3:1, 9:1 y 12:1 para  $\rho^*$  y  $T^* = 0.5$ . La VACF decae monótonamente.

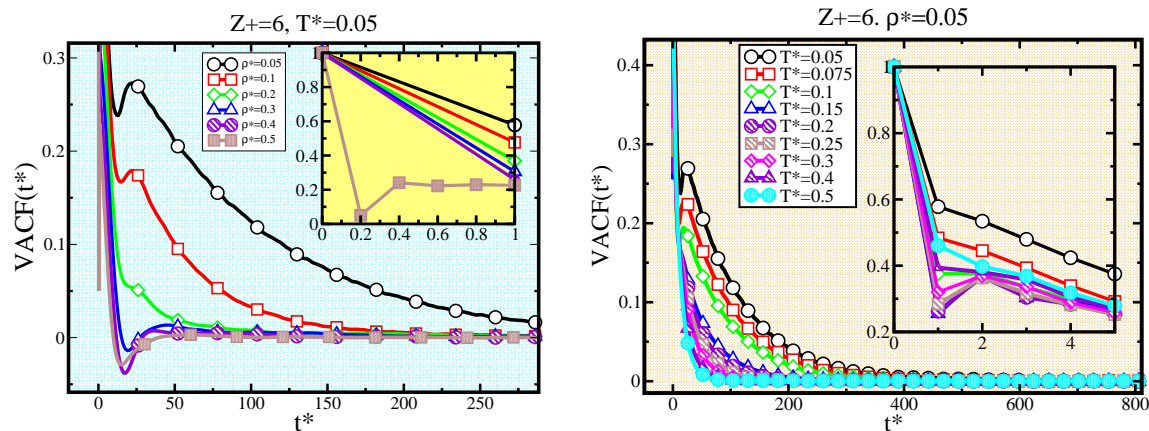


Figura 5.11: VACF de los iones en la mezcla 6:1. Izquierda: para diferentes densidades con  $T^* = 0.05$ , a medida que la densidad aumenta las oscilaciones dobles se manifiestan. Derecha: para diferentes temperaturas con  $\rho^* = 0.05$ , a medida que la temperatura aumenta las oscilaciones dobles se hacen más notorias.

## 5.4 Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión se obtiene por medio del MSD y de la VACF. Realizamos un promedio de las curvas del MSD que arroja la simulación en 5 trayectorias independientes; con la curva promedio resultante realizamos una regresión lineal para obtener la pendiente. El valor obtenido fue dividido entre 4 como lo indica la ecuación (3.15) considerando dimensión

2. Esto último arroja el valor del coeficiente  $D$ . Con respecto a la VACF, la curva y su integral fueron calculadas directamente durante la simulación, lo que proporciona un valor de  $D$  en cada trayectoria; los diferentes valores fueron recopilados y promediados para obtener el valor final.

Los resultados del coeficiente de difusión para las diferentes mezclas, calculado vía el MSD y la VACF se muestran en la tabla (5.1) para iones, cationes y aniones. La diferencia entre los valores obtenidos por medio de ambos métodos es de alrededor de 1.3%, con lo que observamos un buen acuerdo entre ambos valores.

$Z_+$	$D_{MSD}^*$			$D_{VACF}^*$		
	Ión	Catión	Anión	Ión	Catión	Anión
1	0.850	0.844	0.856	0.884	0.880	0.888
3	2.155	2.161	2.160	2.275	2.273	2.273
4	1.607	1.610	1.606	1.638	1.657	1.633
6	1.674	1.674	1.674	1.706	1.712	1.711
8	1.274	1.297	1.270	1.289	1.322	1.284
9	1.592	1.563	1.566	1.660	1.616	1.621
12	2.078	2.084	2.083	2.168	2.178	2.178
19	1.582	1.382	1.593	1.591	1.366	1.603
24	0.892	0.943	0.941	0.931	0.981	0.979
36	0.655	0.559	0.658	0.690	0.595	0.693

Tabla 5.1: Valores del coeficiente de difusión  $D^*$  para iones, cationes y aniones obtenidos a través del MSD y la VACF a  $T^*$  y  $\rho^* = 0.05$ .

### 5.4.1 Efecto de la densidad

Calculamos el coeficiente de difusión  $D^*$  en función de la densidad  $\rho^*$ . La figura (5.12) muestra las gráficas para las mezclas 1:1 y 24:1. Cada curva representa una temperatura diferente. Encontramos que  $D^*$  disminuye conforme la densidad aumenta. Es decir, los iones se mueven más rápido entre menor es la densidad. Este comportamiento se mantiene incluso a temperaturas altas. Mientras que para densidad fija; el coeficiente de

difusión es mayor entre mayor es la temperatura. A densidades altas,  $D^*$  parece tender a un valor límite, particularmente cuando la asimetría es alta, como se observa con la 24:1. Esto ocurre para todas las asimetrías consideradas en este estudio. Para la densidad más alta  $\rho^* = 0.5$  la decomposición de los cúmulos es más lenta y aún en  $T^* = 0.5$  los cúmulos se observan formados.

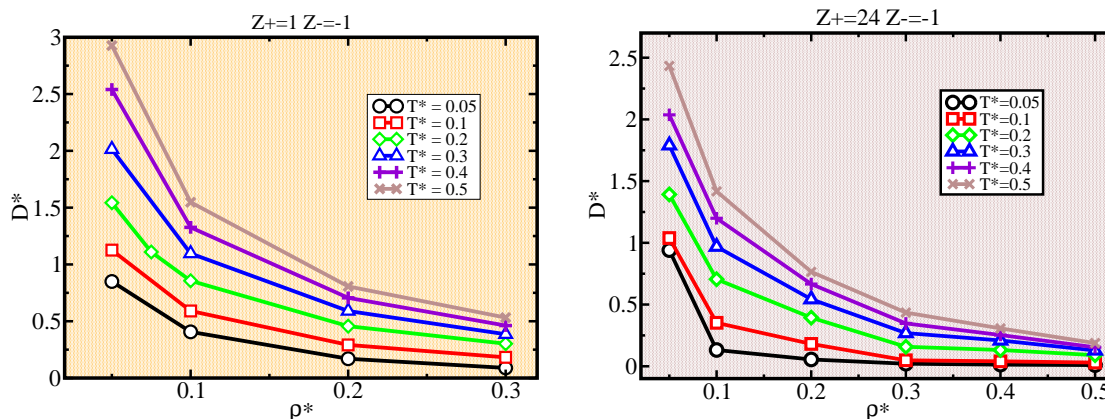


Figura 5.12: Izquierda: Coeficiente de difusión  $D^*$  de la mezcla 1:1 para diferentes temperaturas y densidades. Derecha: Coeficiente de difusión  $D^*$  de la asimetría 24:1 a las mismas condiciones termodinámicas.

#### 5.4.2 Efecto de la temperatura

A continuación mostramos el coeficiente de difusión de los iones en función de la temperatura. La figura (5.13) muestra los resultados obtenidos. A la izquierda, se muestran los resultados de la mezcla simétrica 1:1. Cada curva corresponde a una densidad diferente y  $D^*$  tiene un comportamiento creciente a medida que la temperatura aumenta. A la derecha en la figura (5.13) se muestra  $D^*$  calculado con  $\rho^* = 0.05$  para las diferentes mezclas. Notemos que para las asimetrías  $Z_+ = 3, 4, 6$  y 12 no se observa un comportamiento monótono creciente. Al inspeccionar las configuraciones, notamos que todas muestran la formación de cúmulos neutros y al aumentar la temperatura los cúmulos comienzan a destruirse. A la temperatura más alta simulada  $T^* = 0.5$  los cúmulos no están definidos, se observan incompletos y no se preservan neutros.

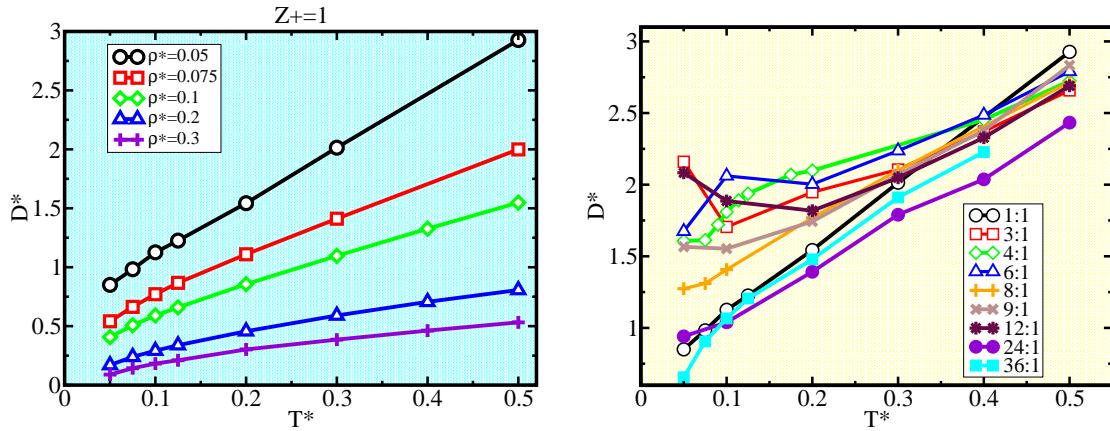


Figura 5.13: Izquierda:  $D^*$  para diferentes temperaturas y densidades para la mezcla simétrica 1:1. Derecha:  $D^*$  para las mezclas con asimetría en carga a  $\rho^* = 0.05$  y diferentes temperaturas.

### 5.4.3 Efecto de la asimetría en carga

Con respecto al comportamiento de  $D^*$  en función de la valencia del catión no encontramos un comportamiento sistemático. Las gráficas para diferentes densidades y temperaturas se muestran en las figuras (5.14) y (5.15). En ellas observamos que para  $\rho^* = 0.05$  a temperaturas menores a 0.3 se exhibe un comportamiento oscilatorio, para  $T^* \geq 0.3$  se observa que la amplitud de las oscilaciones disminuye considerablemente. Las configuraciones típicas de las mezclas 3:1, 12:1 y 24:1 se muestran en la figura (5.16). En ellas podemos observar que a  $T^* = 0.05$  las tres mezclas exhiben configuraciones diferentes; la mezcla 3:1 muestra la formación de cadenas y regiones condensadas, la mezcla 12:1 presenta cúmulos de iones completamente neutros y en la mezcla 24:1 apreciamos cúmulos e iones libres. Esto significa que los cúmulos no son neutros. A medida que la temperatura aumenta, los cúmulos se van desintegrando para el caso de 3:1 y 12:1. Sin embargo, los cúmulos aún se observan parcialmente formados para la mezcla 24:1. Este comportamiento se repite para diferentes densidades. Como se ha visto en los casos anteriores la formación de cúmulos afecta el valor del coeficiente de difusión, por lo que atribuimos a estas formaciones la presencia de las oscilaciones en el comportamiento de  $D^*$ .

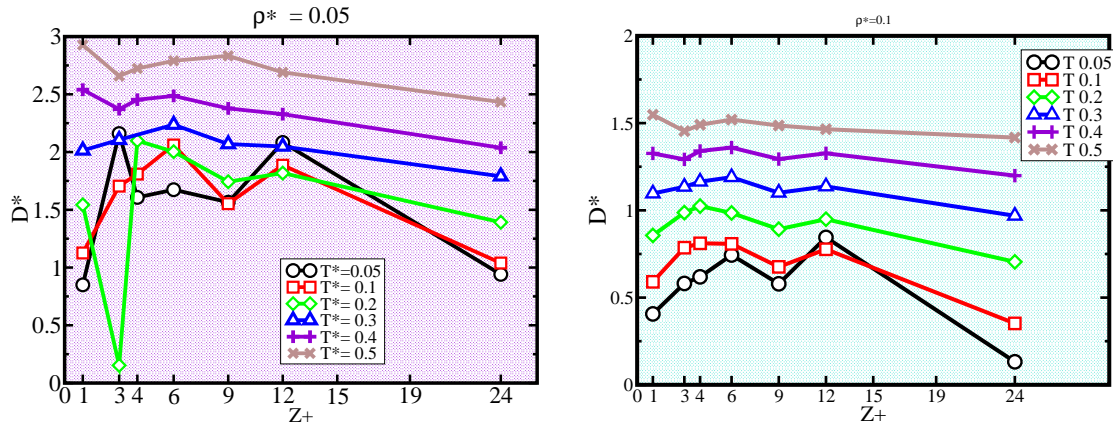


Figura 5.14: Izquierda:  $D^*$  en función de la valencia del catión para la densidad  $\rho^* = 0.05$ , a diferentes temperaturas. Derecha:  $D^*$  en función de la valencia del catión para la densidad  $\rho^* = 0.1$ , a las temperaturas indicadas.

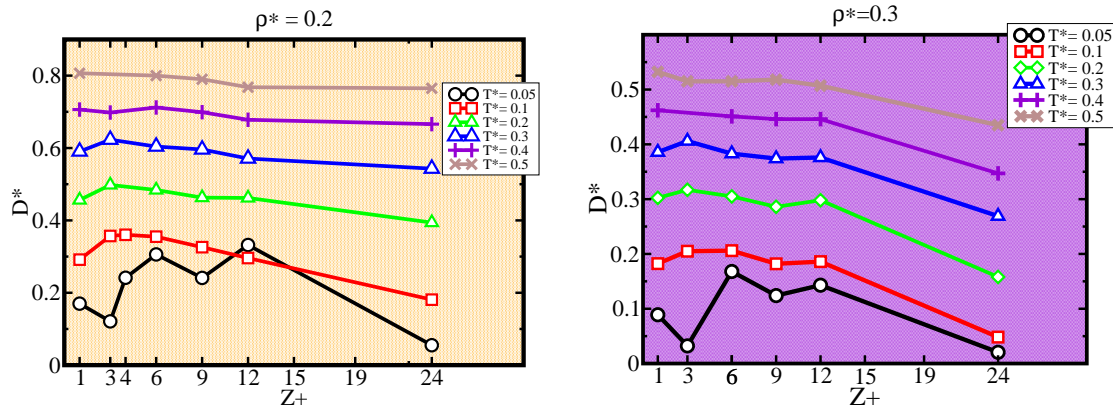


Figura 5.15: Izquierda:  $D^*$  en función de la valencia del catión para la densidad  $\rho^* = 0.2$ , a diferentes temperaturas. Derecha:  $D^*$  en función de la valencia del catión para la densidad  $\rho^* = 0.3$  a las temperaturas indicadas.

## 5.5 Función de distribución radial

A la par del cálculo del coeficiente de difusión, obtuvimos las funciones de distribución radial  $g(r)$  entre pares de iones para diferentes densidades y temperaturas.

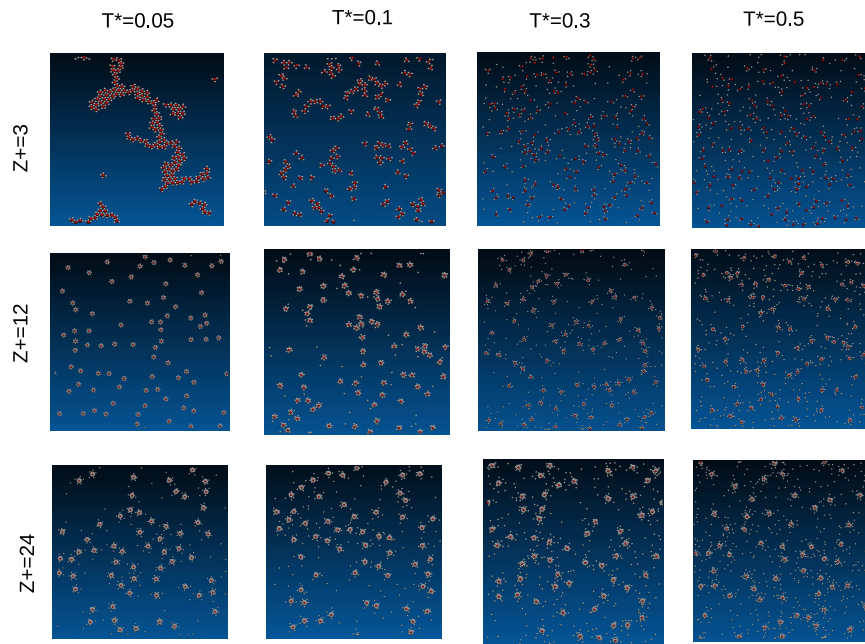


Figura 5.16: Configuraciones típicas de las mezclas 3:1, 12:1 y 24:1 para  $\rho^* = 0.05$

### Mezcla simétrica en carga 1:1

Las figuras (5.17) y (5.18) muestran las  $g(r)$  para los pares catión-catión y catión-anión para la mezcla 1:1 a diferentes temperaturas y diferentes densidades. En la figura (5.17) se aprecia que al aumentar la temperatura la probabilidad de encontrar un catión cerca de otro o de un anión disminuye, lo cual está conectado con el hecho físico de que al aumentar su temperatura la energía cinética de los iones aumenta y los cúmulos o formaciones que llegaron a presentarse comienzan a destruirse. En la figura (5.18) observamos que al aumentar la densidad la probabilidad de encontrar un catión o un anión tomando a un catión como referencia disminuye. Esta observación es contradictoria si pensamos que cuando la densidad se incrementa los iones tienden a estar más cerca y por tanto la probabilidad debería aumentar. Sin embargo, recordemos que los cúmulos y otras estructuras (dímeros y cadenas en la mezcla 1:1) están presentes y seguirán presentes a menos que se aumente la temperatura y hay mucha área libre a bajas densidades. Así que cuando la densidad aumenta los iones se distribuyen más uniformemente, y están, en promedio, más separados entre sí, haciendo que la probabilidad disminuya.

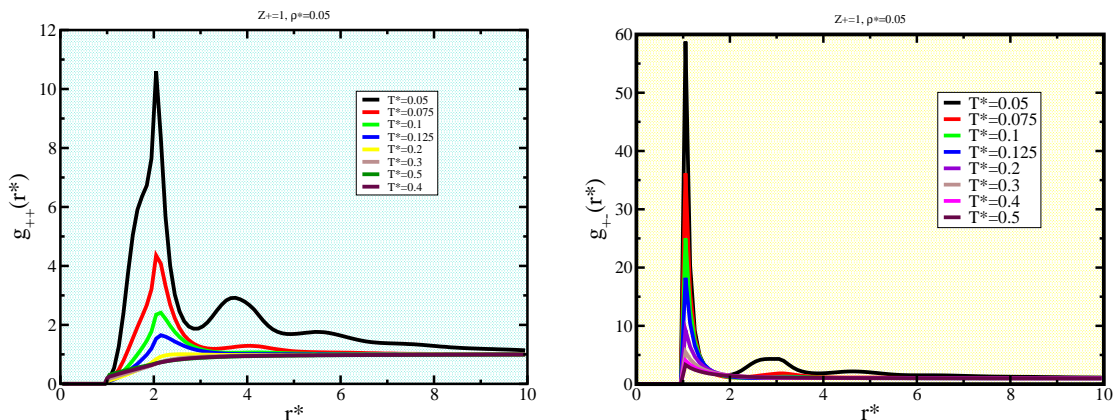


Figura 5.17: Funciones de distribución radial de la mezcla simétrica 1:1. Izquierda:  $g_{++}(r)$  para el par catión-catión. Derecha:  $g_{+-}(r)$  para el par catión-anión. Se muestran los resultados para diferentes temperaturas a densidad fija  $\rho^* = 0.05$ .

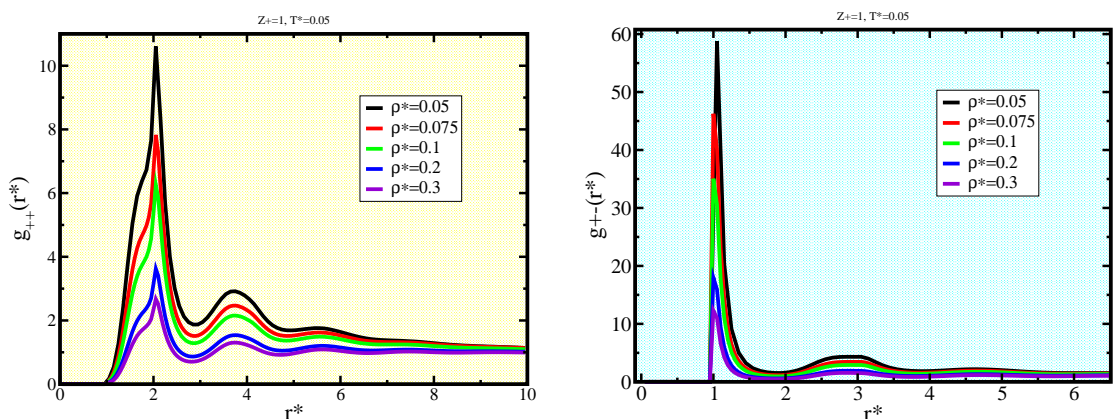


Figura 5.18: Funciones de distribución radial de la mezcla simétrica 1:1. Izquierda:  $g_{++}(r)$  para el par catión-catión. Derecha:  $g_{+-}(r)$  para el par catión-anión. Se muestran los resultados para diferentes densidades y a temperatura fija  $T^* = 0.05$ .

## Mezclas asimétricas en carga

### 5.5.1 Efecto de la temperatura

El comportamiento de las funciones de distribución radial encontrado para la mezcla simétrica 1:1 también se observa para las mezclas asimétricas. Para ilustrarlo, en la figura (5.19) aparecen las curvas correspondientes a la asimetría 9:1 para diferentes tem-

peraturas considerando  $\rho^* = 0.05$ . En ellas podemos observar las curvas  $g_{++}(r)$ ,  $g_{--}(r)$  y  $g_{+-}(r)$ , correspondientes a los pares catión-catión, anión-anión y catión-anión, respectivamente. En la gráfica a la izquierda observamos que para  $g_{++}(r)$  la probabilidad de encontrar al par ++ disminuye de  $T^*=0.05$  a 0.1, para luego volver a incrementarse en  $T^*=0.2$  y hasta 0.5. Al observar las configuraciones correspondientes a las temperaturas de 0.05 a 0.1, mostradas en la figura (5.20) podemos ver que los cúmulos de partículas comienzan a desintegrarse. Esto hace que los cationes comiencen a interactuar más fuertemente entre ellos debido a su interacción electrostática repulsiva y comiencen a separarse. Sin embargo, para las temperaturas siguientes el aumento de iones libres hace que los cationes que se rodean de capas incompletas de aniones comiencen a moverse aún más interactuando con más frecuencia entre ellos, aumentando la probabilidad de encontrar un catión alrededor de otro. Con respecto a  $g_{--}(r)$  mostrada en la gráfica en el centro de la figura (5.19), encontramos que la probabilidad de encontrar al par anión-anión disminuye al aumentar la temperatura lo cual se explica considerando que la presencia de aniones libres se incrementa. Esto se confirma al observar las configuraciones en la figura (5.20). Finalmente para  $g_{+-}(r)$  mostrada a la derecha en la figura (5.19), observamos que al aumentar la temperatura, la probabilidad de encontrar al par catión-anión se incrementa.

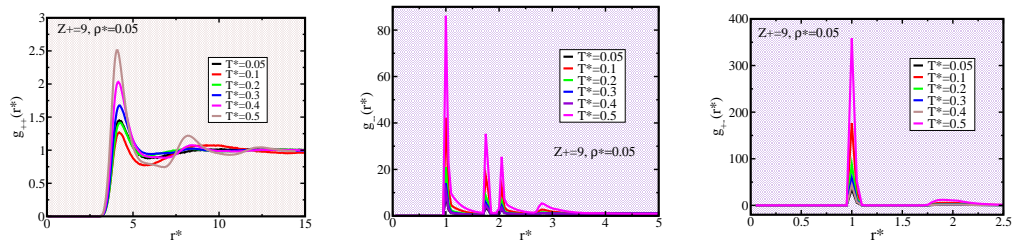


Figura 5.19: Funciones de distribución radial para la mezcla 9:1. Izquierda:  $g_{++}(r)$  para el par catión-catión. Centro:  $g_{--}(r)$  para el par anión-anión. Derecha:  $g_{+-}(r)$  para el par catión-anión. Se muestran resultados a diferentes temperaturas con  $\rho^* = 0.05$ .

### 5.5.2 Efecto de la densidad

Ahora analizaremos el efecto de la densidad manteniendo la temperatura fija. En la figura (5.21) se muestran las funciones de distribución radial para la mezcla 9:1 con  $T^*=0.05$  a diferentes densidades. Observamos de la  $g_{++}(r)$  que la probabilidad de encontrar el par catión-catión se incrementa conforme la densidad aumenta excepto para

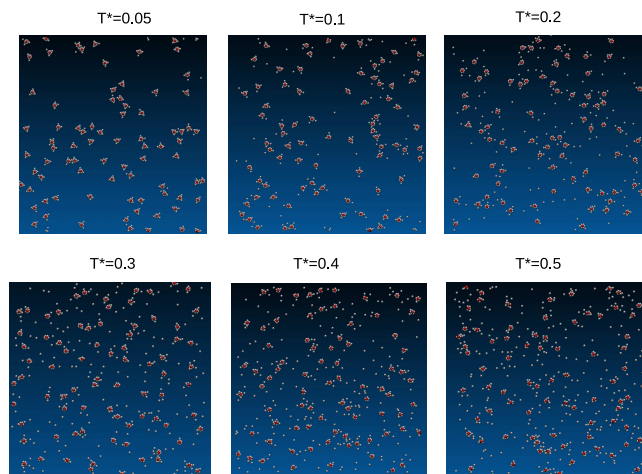


Figura 5.20: Configuraciones típicas de la mezcla 9:1 para diferentes temperaturas y  $\rho^* = 0.05$ .

$\rho^* = 0.1$  y  $0.2$ . En las configuraciones típicas de esta mezcla, mostradas en la figura (5.22), observamos que al incrementar la densidad los cationes tienden a estar más y más juntos, por lo que el aumento de la probabilidad es razonable. Por otra parte, al observar la  $g_{--}(r)$ , notamos que la probabilidad de encontrar al par anión-anión disminuye conforme la densidad aumenta, esto resulta contraintuitivo, justo como en el caso 1:1. Notemos que también el segundo, tercer y cuartos máximo también disminuyen. Para explicar esto, observemos con detenimiento las configuraciones de la figura (5.22). Podemos notar que los cúmulos siguen formados en todas las densidades estudiadas; sin embargo ahora hay aniones compartidos produciendo un efecto de deslocalización y por tanto la probabilidad de encontrar un par anión-anión es menor dada la formación de cadenas de cúmulos. Finalmente con respecto a  $g_{+-}(r)$  observamos que la probabilidad de encontrar al par +- disminuye a medida que la densidad aumenta. La formación de cadenas de cúmulos provoca este comportamiento.

### 5.5.3 Efecto de la asimetría en carga

En la figura (5.23) se muestran las funciones de distribución radial calculadas con  $\rho^*$  y  $T^*$  igual a 0.3 considerando diferentes asimetrías en carga de los iones. Para la función  $g_{++}(r)$ , notamos que a medida que la asimetría se incrementa, el primer máximo se recorre e incluso aumenta su valor. Al observar las configuraciones típicas de estas

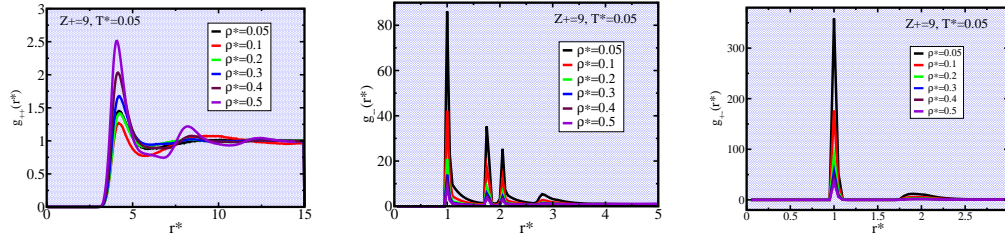


Figura 5.21: Funciones de distribución radial de la mezcla 9:1. Izquierda:  $g_{++}(r)$  para el par catión-catión. Centro:  $g_{--}(r)$  para el par anión-anión. Derecha:  $g_{+-}(r)$  para el par catión-anión. Se muestran los resultados para diferentes densidades a  $T^* = 0.05$  fija.

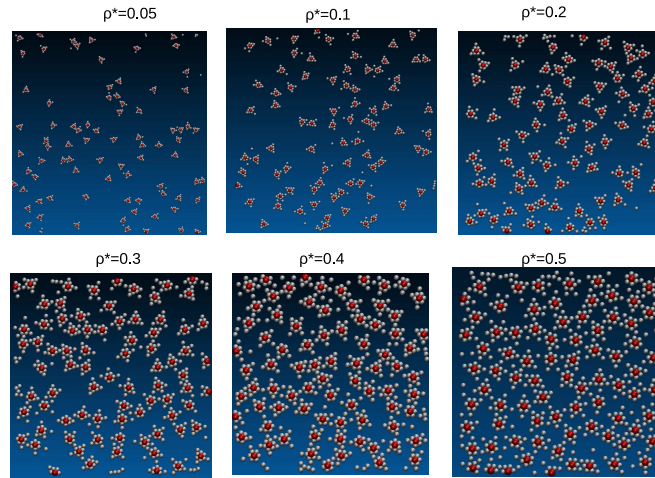


Figura 5.22: Configuraciones típicas de la mezcla 9:1 para diferentes densidades manteniendo la temperatura fija en  $T^* = 0.05$ .

mezclas, notamos que el tamaño de los cúmulos aumenta a medida que la asimetría en carga es mayor. En el caso de la función  $g_{--}(r)$  encontramos que el número de máximos en la función se incrementa reflejando la presencia de las diferentes capas de aniones en un cúmulo y la proximidad anión-anión cuando dos cúmulos se encuentran próximos. Para la función  $g_{+-}(r)$ , observamos que para la asimetría  $Z_+ = 24$  la altura del segundo máximo es considerablemente mayor, para las asimetrías menores, este se muestra de menor intensidad, y refleja directamente las capas de aniones alrededor de un catión.

Hemos calculado el desplazamiento cuadrático medio, la función de autocorrelación de velocidades, el coeficiente de difusión y la función de distribución radial de fluidos iónicos

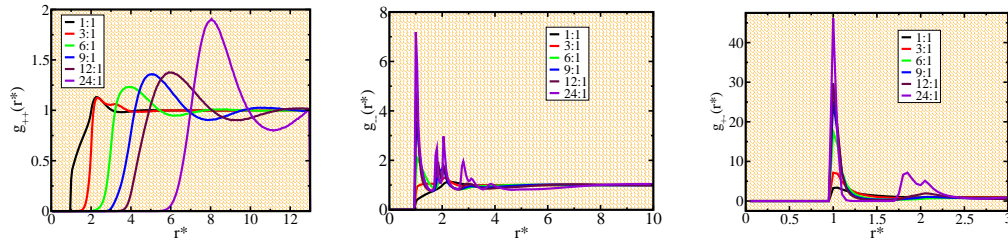


Figura 5.23: Funciones de dostribución radial para diferentes asimetrías calculadas con  $\rho^*$  y  $T^*$  igual a 0.3. Izquierda:  $g_{++}(r)$  para el par catión-catión. Centro:  $g_{--}(r)$  para el par anión-anion. Derecha:  $g_{+-}(r)$  para el par catión-anión.

bidimensionales asimétricos en carga y tamaño. Para el MSD encontramos que a medida que la temperatura aumenta se desplazan más los iones, cationes y aniones se incrementa. Mientras que al incrementar la densidad su desplazamiento es menor. En el caso de la VACF encontramos tres comportamientos diferentes que dependen de la formación de cúmulos en el fluido y se manifiestan debido a la asimetría en carga existente entre los aniones y cationes. Con respecto al coeficiente de difusión encontramos un comportamiento decreciente en función de la densidad, y un comportamiento ascendente en función de la temperatura. En cuanto a la dependencia del coeficiente con la valencia del catión, encontramos un comportamiento oscilatorio conforme la valencia aumenta a las temperaturas más bajas. Este comportamiento no se observa mas al incrementar la asimetría en la carga. Esto se debe a la presencia de los cúmulos los cuales tienden a destruirse conforme la temperatura se incrementa. Finalmente, para la función de distribución radial encontramos un comportamiento aparentemente contraituitivo al graficarla para diferentes densidades, el cual implica que la probabilidad de encontrar un catión o un anión cerca de otro catión disminuye conforme crece la densidad. Asociamos este comportamiento a la presencia de iones compartidos, lo que conduce a la formación de cadenas tal y como sucede en el sistema simétrico en carga.

## Capítulo 6

# Polielectrolitos en solución y en coexistencia líquido-vapor de agua

En este capítulo presentamos los resultados de un polielectrolito inmerso en agua. Se calculan el radio de giro, el coeficiente de difusión, la curva de coexistencia líquido-vapor y la tensión superficial del sistema polielectrolito-agua. En la sección 6.1 se presentan los detalles de la construcción del polielectrolito y algunas propiedades del modelo de agua obtenidos en esta tesis. En la sección 6.2 mostramos los resultados de polielectrolitos en una fase homogénea. La curva de coexistencia líquido-vapor y la tensión superficial del sistema polielectrolito-agua se presentan en la sección 6.3.

### 6.1 Construcción de los polímeros

Después de una búsqueda en la literatura, encontramos que entre los campos de fuerza más usados para la simulación de polielectrolitos se encuentran GROMOS (GRONingen MOlecular Simulation), OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) y AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) [30, 62, 63]. En simulaciones que usan agua explícita un modelo frecuentemente usado es el modelo SPC/E [64]. Este produce el coeficiente de difusión, la función de distribución radial de agua líquida, la curva de coexistencia líquido-vapor y la tensión superficial, en acuerdo razonable con datos experimentales [64].

El polielectrolito estudiado en esta tesis es un polielectrolito sulfonado, denominado mod-S220 [30] que tiene un monómero compuesto por un anillo fenil y un grupo SO<sub>3</sub>

fijo en la tercera posición del anillo. La estructura química de este monómero se muestra en la parte izquierda de la figura (6.1). Un segundo polielectrolito estudiado es el Poliestireno sulfonado (NaPSS). En la figura (6.2) mostramos la estructura del monómero. A diferencia del modS220, el NaPSS tiene cadenas laterales.

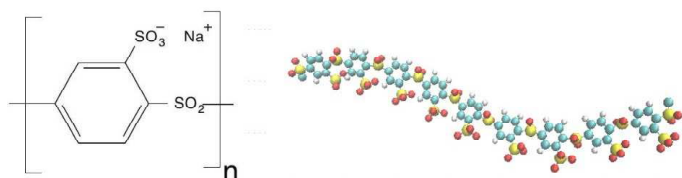


Figura 6.1: Izquierda: estructura química del polielectrolito modS220. Derecha: estructura construida para su simulación.

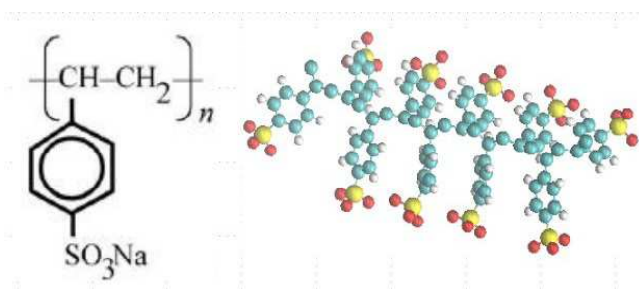


Figura 6.2: Izquierda: estructura química del polielectrolito NaPSS. Derecha: estructura construida para la simulación.

Para construir los polímeros utilizamos el programa Pymol [65], el cual nos permite generar un monómero agregando átomo por átomo, así como crear los enlaces entre ellos. Para el modS220 generamos un polímero de 9 monómeros y para el NaPSS consideramos 10 monómeros. Las estructuras finales se muestran en la parte derecha de las figuras (6.1) y (6.2), respectivamente. En la construcción de los polímeros obtenemos la información de los átomos, enlaces y ángulos que definen a cada estructura. Posteriormente procedemos a generar los archivos que contienen a los parámetros del campo de fuerzas. Usamos el programa PRODRG [66], en el cual se introduce la estructura del polímero deseado y el programa realiza una parametrización basada en grupos de carga, tipos de átomos, enlaces, etc., y proporciona los archivos necesarios para ser incluidos dentro de la simulación.

Este procedimiento involucra una serie de pasos que deben ser verificados para garantizar la construcción correcta de la topología de las moléculas y de la asignación

de la carga eléctrica atribuida a cada átomo [67]. Para realizar la dinámica molecular de los polímeros empleamos el paquete de simulación GROMACS [52] versiones 4.6.3 y 5.0.4. Dentro de los campos de fuerzas programados en GROMACS se tiene el campo de fuerzas usado en este trabajo de tesis, el GROMOS43A1 [53]. Esta elección implica que los parámetros de las ecuaciones (2.30) a (2.33) serán tomados de este conjunto de parámetros.

### Propiedades del modelo de agua SPC/E

Los parámetros del modelo de agua SPC/E están incluidos de forma nativa en GROMACS, por lo que puede usarse directamente en la simulación. A continuación, presentamos la función de distribución radial y el coeficiente de difusión, obtenidos de una simulación de agua pura realizada en esta tesis. Consideramos 4691 moléculas de agua en una celda de simulación cúbica a condiciones NVT a temperatura de 300 K y densidad  $998 \text{ Kg/m}^{-3}$ . En la figura (6.3) mostramos la función de distribución radial del par de átomos oxígeno-oxígeno (O-O), calculada experimentalmente y la obtenida en nuestra simulación. Se puede apreciar un buen acuerdo entre ambas curvas. El coeficiente de difusión obtenido en este trabajo es  $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , mientras que el reportado experimentalmente es de  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [68], así que ambos valores están en buen acuerdo.

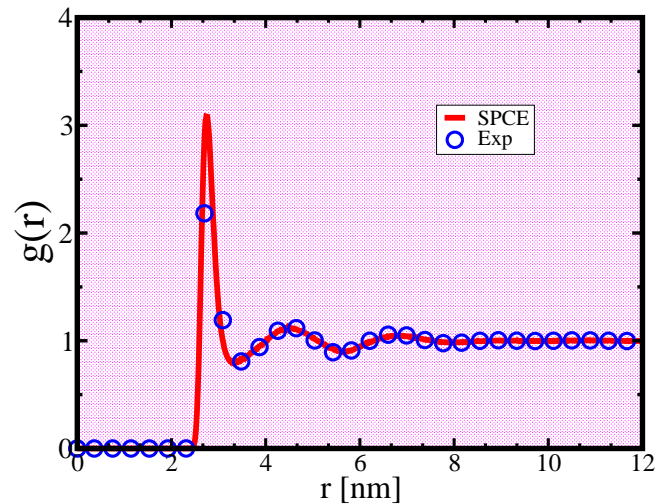


Figura 6.3: Función de distribución radial del par O-O, calculada con 4691 moléculas de agua,  $T= 300 \text{ K}$  y  $\rho=998 \text{ Kg/m}^{-3}$ . Datos experimentales tomados de la referencia [69]

Con respecto a las propiedades de coexistencia líquido-vapor realizamos una serie de simulaciones NVT en el intervalo de temperatura de 300 a 550 K usando el método de la

interfase explícita. Consideramos 1030 moléculas de agua en una celda rectangular de lados  $L_x = L_y = 3$  nm y  $L_z = 10$  nm. Los parámetros necesarios para realizar la simulación se tomaron igual a

```
integrator = md-vv
nsteps = 300000
dt = 0.001
constraint_algorithm = lincs
constraints = all-bonds
lincs_iter = 1
lincs_order = 4
ns_type = grid
nstlist = 5
rlist = 1.3
rcoulomb = 1.3
rvdw = 1.3
coulombtype = PME
pme_order = 4
fourierspacing = 0.12
tcoupl = Nose-hoover
tau_t = 2
ref_t = 300
```

La figura (6.4) muestra la curva de coexistencia y el punto crítico estimado [70]. Observamos que para la densidad de líquido el modelo subestima el valor experimental [70]. Este efecto ya se había reportado en la literatura. Nosotros lo reproducimos para verificar la validez de las implementaciones que realizamos.

A continuación presentaremos los resultados de las simulaciones con el polielectrolito inmerso en agua.

## 6.2 Simulación de polímeros en solución

Para el sistema polielectrolito-agua en una fase fluida consideramos 4691 moléculas de agua, en una celda de simulación cúbica de lado  $L=5.23853$  nm conteniendo al polímero. Las interacciones electrostáticas se calcularon usando el método de Ewald [52]. El paso de integración fue  $\delta t=0.002$  fs, los enlaces fueron mantenidos con el algoritmo LINCS [71]. La

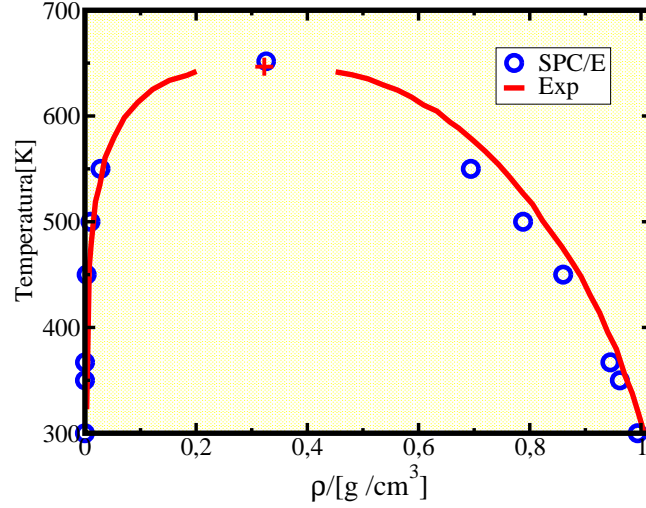


Figura 6.4: Curva de coexistencia líquido-vapor del modelo de agua SPC/E obtenida en este trabajo. Datos experimentales tomados de la referencia [70]. El punto crítico se tomó de la referencia [70].

electroneutralidad del sistema polielectrolito-agua se logró agregando 9 iones de sodio (Na) en el caso del mod220 y 10 en el caso del NaPSS, respectivamente, para contrarrestar la carga del polielectrolito. Se realizó una minimización con el algoritmo *steepest descent* [52] con 1000 pasos de integración para asegurar el equilibrio conformacional del polielectrolito [52]. Este algoritmo hace cambios en la configuración del polímero de manera aleatoria y elige la que presente la energía mínima. Se llevaron a cabo dos simulaciones de equilibrio seguidas de una simulación NPT y otra NVT. En la simulación NPT utilizamos el barostato de Parrinello-Rahman, el cual será descrito a continuación.

### Barostato de Parrinello-Rahman

La aproximación de Parrinello-Rahman es similar al termostato de Nosé-Hoover [52]. En este barostato los vectores de la celda de simulación se representan por una matriz  $\mathbf{b}$  que obedece las ecuación de movimiento [52, 72]

$$\frac{d\mathbf{b}^2}{dt^2} = V\mathbf{W}^{-1}\mathbf{b}'^{-1}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_{\text{ref}}). \quad (6.1)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda,  $\mathbf{b}'^{-1}$  es la inversa de la matriz  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{W}^{-1}$  es una matriz de parámetros que determina la fuerza de acoplamiento y que cuantifica la deformación

de la celda de simulación. Las matrices  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{P}_{\text{ref}}$  son la presión actual y de referencia respectivamente. La matriz  $\mathbf{W}^{-1}$  se calcula por medio de la expresión [52]

$$(\mathbf{W}^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2\beta_{ij}}{3\tau_p^2L}, \quad (6.2)$$

donde  $L$  es el lado de la celda de simulación y  $\tau_p$  es la constante de tiempo del barostato [52].

Calculamos el coeficiente de difusión del solvente y de los contraiones, el radio de giro del polielectrolito, además de las funciones de distribución radial de los pares oxígeno-azufre (O-S), sodio-oxígeno (Na-O) y sodio-azufre (Na-S) para ambos polímeros.

En la figura (6.5) se muestran las funciones de distribución radial del par oxígeno-azufre para ambos polímeros, el átomo de oxígeno se encuentra en las moléculas de agua se denota con  $O_w$  y el átomo azufre se encuentra en el polielectrolito y se denota con  $S_{poly}$ . Podemos observar que para el caso del modS220 se observan dos máximos locales a distancias a 0.3 y 0.4 nm, y para el NaPSS se observa el primer máximo local en 0.5 nm. Por lo que es menos probable encontrar un oxígeno de agua cerca de un azufre del NaPSS que del modS220. En la figura (6.6) presentamos las funciones  $g(r)$  para el par sodio-oxígeno del polímero. Notemos que para el modS220, se observan más picos en la  $g(r)$  que en el caso del NaPSS, esto nos indica que los contraiones están más correlacionados con el polímero modS220 que con el NaPSS. Finalmente en la figura (6.7) podemos observar las funciones de distribución radial del par sodio-azufre para ambos polímeros. En ellas notamos que la probabilidad de encontrar un contraión cerca de un azufre es mayor en el modS220 que en el caso del NaPSS. Sin embargo, observamos dos picos en el caso del NaPSS mientras que en el caso del modS220 existen varios máximos locales.

El coeficiente de difusión y el radio de giro  $R_g$  de los polímeros se presentan en la tabla (6.1) y en la figura (6.8). Como podemos notar de los datos presentados en la tabla (6.1), el coeficiente de difusión de los contraiones es mayor en el caso del NaPSS que en el caso del modS220, lo cual se explica al recordar que los contraiones están más cercanos a el polímero modS220 restándoles movilidad a comparación con los contraiones en el NaPSS. Con respecto al coeficiente de difusión del solvente, observamos que en el caso del NaPSS,  $D$  es notablemente mayor que en el caso del modS220.

Notamos que el radio de giro del modS220 es menor que el radio de giro del NaPSS. Esto significa que el segundo tiende a mantenerse más extendido a comparación del primero. A continuación presentaremos los resultados de las simulaciones del polímero modS220 sumergido en coexistencia líquido-vapor de agua.

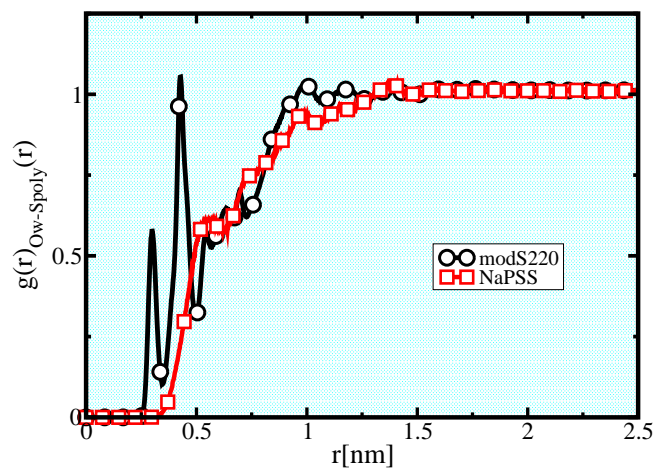


Figura 6.5: Funciones de distribución radial calculadas en este trabajo para el par  $O_w-S_{poly}$ , el átomo de oxígeno se encuentra en la molécula de agua y el átomo de azufre en el polímero. Ambas curvas fueron calculadas en simulaciones NPT con  $P=1$  bar y  $T=300$  K.

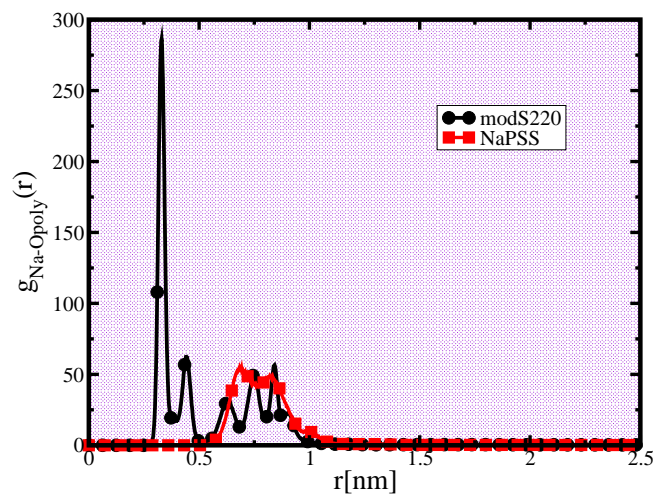


Figura 6.6: Funciones de distribución radial calculadas en este trabajo para el par  $Na-O_{poly}$ ; el átomo de oxígeno se encuentra en el polímero. Ambas curvas fueron calculadas en simulaciones NPT con  $P=1$  bar y  $T=300$  K.

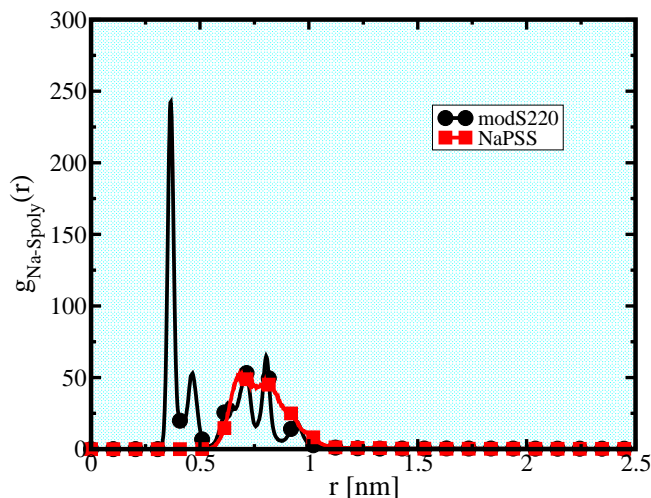


Figura 6.7: Funciones de distribución radial para el par sodio-azufre calculadas en este trabajo en simulaciones NPT con  $P=1$  bar y  $T=300$  K.

	$D_{Na+}$ ( $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$D_{agua}$ ( $10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$\langle R_g \rangle$ (nm)
modS220	$0.29 \mp 0.16$	$2.57 \mp 0.01$	$0.74 \mp 0.0119$
NaPSS	$2.75 \mp 1.5$	$4.9 \mp 1.2$	$0.823 \mp 0.0145$

Tabla 6.1: Coeficiente de difusión de los contraiones Na, del agua y radio de giro del polielectrolito para los dos polímeros estudiados a  $T=300$  K y  $P=1$  bar.

### 6.3 Coexistencia líquido-vapor del polielectrolito modS220 en agua

Realizamos las simulaciones NVT del polielectrolito modS220 en condiciones de coexistencia líquido-vapor de agua inmerso en agua con 2000 moléculas de agua, y un tamaño de celda de simulación con lados  $L_x=L_y=6$  nm y  $L_z=15$  nm. La configuración inicial incluye al polielectrolito inmerso en una región central de líquido con dos regiones de vacío a ambos lados. El sistema se minimizó con el algoritmo *steepest descent* [52] para asegurar el equilibrio configuracional del sistema polielectrolito-agua con 1000 pasos de integración. Después realizamos una dinámica molecular NVT con 400 000 pasos de integración y un paso de tiempo de 0.5 fs. La corrida de producción fue de  $10 \times 10^6$  pasos de integración equivalente a 50 ns. En la figura (6.9) presentamos la curva de coexistencia

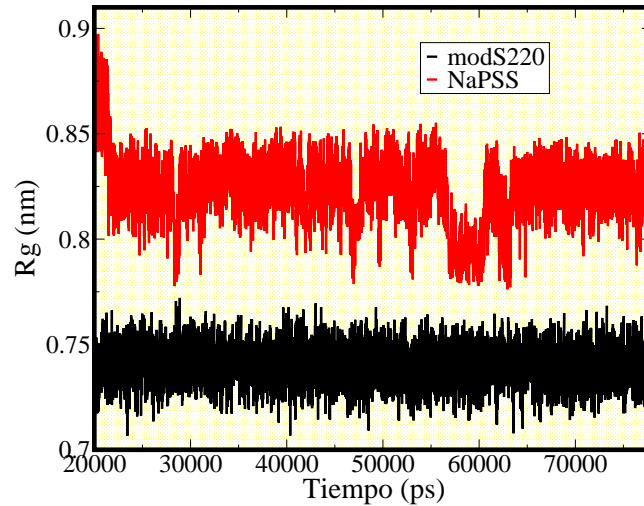


Figura 6.8: Radio de giro para los polímeros modS220 y NaPSS calculados en este trabajo en simulaciones NPT con  $P=1$  bar y  $T= 300$  K.

líquido-vapor del sistema polielectrolito-agua, y los datos de agua pura, podemos observar que la densidad de líquido es afectada por la presencia del polímero: a bajas temperaturas la densidad es mayor a la densidad de agua pura, a medida que la temperatura aumenta la densidad del sistema compuesto es menor.

Finalmente presentamos la tensión superficial en función de la temperatura. En la figura (6.10) se muestra la tensión superficial de agua pura y la del sistema polielectrolito-agua. El efecto del polielectrolito es aumentar la tensión superficial en el intervalo de 350 a 450 K en un 8%. Observamos que a la temperatura más baja y para 500 y 550 K este efecto no es notorio. Al observar las configuraciones típicas del polielectrolito, notamos que en la temperatura más baja éste se encuentra extendido, mientras que para las temperaturas intermedias el polielectrolito se encuentra parcialmente doblado y finalmente a temperaturas más altas, el polielectrolito se encuentra aglomerado. Esto significa que la conformación del polielectrolito se modifica con la temperatura. Cuando la tensión superficial del sistema polielectrolito-agua aumenta, el polielectrolito y sus contraiones hacen que el agua incremente su grado de asociación, por lo que el polielectrolito se comporta como una sal iónica [73]. En la figura (6.11) mostramos configuraciones típicas del polímero modS220 a temperaturas de 300, 450 y 550 K.

En la figura (6.12) presentamos la dependencia en el tiempo del radio de giro  $R_g$  del polímero modS220 calculado en el intervalo de temperatura de la coexistencia líquido-vapor.

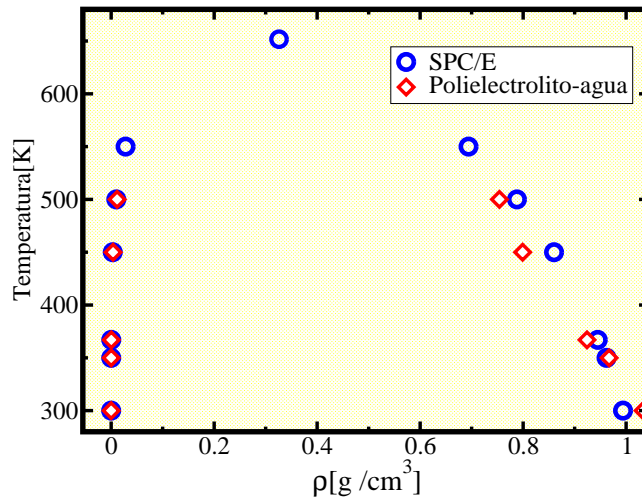


Figura 6.9: Curva de coexistencia líquido-vapor del modelo de agua SPC/E calculada en este trabajo y del sistema polielectrolito-agua, calculada por medio de simulaciones NVT en el intervalo de temperaturas de 300 a 550 K.

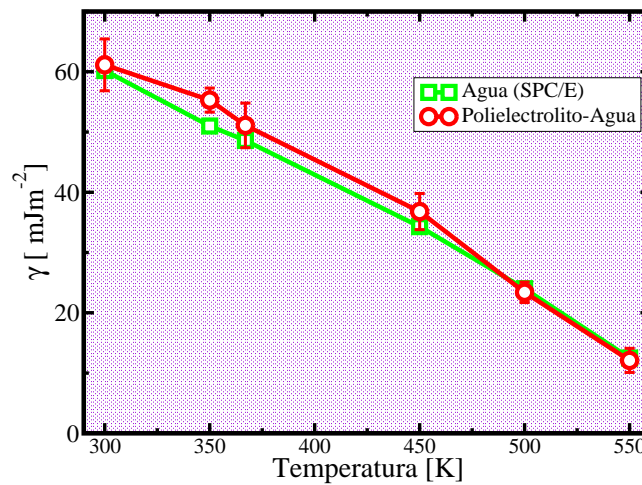


Figura 6.10: Tensión superficial de la interfase líquido-vapor del agua con y sin el polielectrolito, obtenida de simulaciones NVT con 2000 moléculas de agua. Los datos de la tensión del agua pura fueron tomados de la referencia [70].

Podemos observar que para las temperaturas de 300 a 367 K el radio de giro aumenta. Esto significa que en este intervalo el polímero se extiende; sin embargo, para las temperaturas de 450 a 550 K el tamaño del polímero tiende a disminuir. Esto concuerda con lo observado

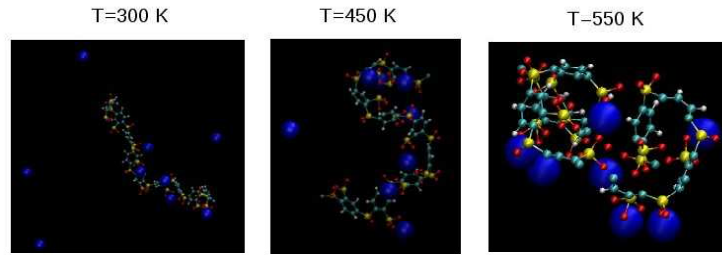


Figura 6.11: Izquierda: configuración del polielectrolito modS220 a  $T = 300$  K, centro: configuración a  $T = 450$  K, derecha: configuración a  $T = 550$  K.

en la figura (6.11).

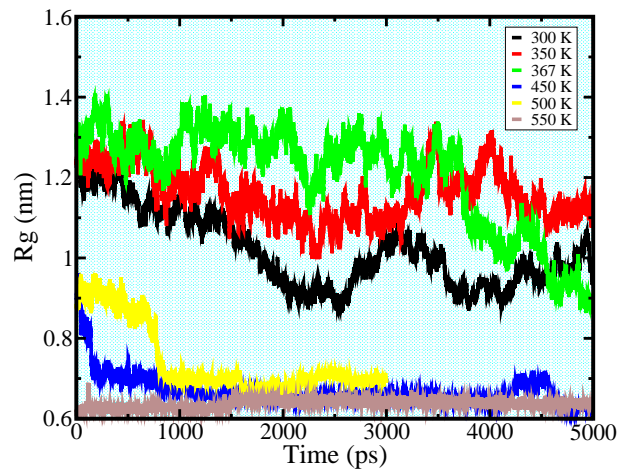


Figura 6.12: Radio de giro del polielectrolito modS220 calculado en simulaciones NVT a condiciones de coexistencia líquido-vapor de agua de 300 a 550 K.

Hemos simulado un polielectrolito en una fase fluida y en condiciones de coexistencia líquido-vapor de agua. En una fase fluida calculamos funciones de distribución radial y coeficientes de difusión para los polielectrolitos modS220 y NaPSS, de los cuales observamos que el NaPSS tiende a repeler el agua, lo cual coincide con las observaciones experimentales [74]. En el estudio a condiciones de coexistencia líquido-vapor, consideramos el intervalo de temperaturas de 300 a 550 K. Calculamos la curva de coexistencia y la tensión superficial y observamos que en el intervalo de 350 a 450 K la tensión aumenta con respecto a la tensión superficial del agua pura, por lo que argumentamos que el polielectrolito se comporta como una sal iónica.

# Conclusiones

En esta tesis abordamos el estudio de la tensión lineal asociada a la interfase líquido-vapor de fluidos iónicos bidimensionales, el coeficiente de difusión de iones multivalentes en dos dimensiones y la conformación de polielectrolitos en solución a condiciones de coexistencia líquido-vapor de agua.

El estudio de la coexistencia de fases de fluidos iónicos en dos dimensiones inicia con el cálculo de la curva de coexistencia líquido-vapor del fluido iónico monovalente por Maldonado y colaboradores en 2012. Posteriormente, las expresiones de las contribuciones del tensor de presiones para un fluido iónico bidimensional en coexistencia fueron derivadas por González-Melchor en 2013. Estas expresiones constituyen el punto de partida para el cálculo de la tensión lineal.

Como parte de esta tesis las expresiones del tensor de presiones se programaron e incluyeron en el código de simulación computacional desarrollado previamente para el estudio de los fluidos iónicos bidimensionales. Validamos las expresiones al reproducir la presión de bulbo del fluido monovalente empleando el tensor de presiones. En el cálculo de la tensión lineal de un fluido iónico monovalente encontramos un comportamiento decreciente con la temperatura. Al compararla con su análogo en tres dimensiones encontramos que un ión que emigre de la fase líquida a la fase vapor requerirá más energía que un ión en tres dimensiones para temperaturas entre 0.065-0.038 ya que en este intervalo la pendiente de la tensión lineal es mayor a la pendiente de la tensión superficial. A temperaturas superiores a 0.038 la tensión lineal tiene valores por debajo de los de la tensión superficial, por lo que un ión requerirá menos energía para emigrar a la fase vapor. Este efecto sugiere que la ausencia de la tercera dimensión espacial produce un incremento en la tensión lineal a temperaturas bajas y un efecto opuesto para temperaturas altas.

Esta investigación puede continuar considerando la asimetría en carga y/o tamaño de los iones, dado que el modelo de interacción empleado puede describir estas carac-

terísticas, y las expresiones del tensor de presiones son generales. Realizamos una exploración preliminar en este aspecto, sin embargo se requiere más trabajo para esclarecer los intervalos de temperatura donde se encuentra la coexistencia líquido-vapor.

El interés por la descripción del comportamiento del coeficiente de difusión de iones multivalentes en dos dimensiones comienza con un estudio muy preliminar en la tesis de Méndez-Maldonado en el 2012, donde se investigó de manera parcial el comportamiento del coeficiente de difusión en función de la valencia. Sin embargo, no se analizó el tiempo de simulación requerido para alcanzar el régimen lineal en el desplazamiento cuadrático medio (MSD), tampoco se extendió el código para que el coeficiente de difusión se calculara distinguiendo la especie de los iones y no se realizó un análisis del MSD o la función de autocorrelación de velocidades (VACF).

En esta tesis estudiamos el comportamiento del MSD, la VACF y el coeficiente de difusión en función de la valencia, la temperatura y la densidad. Observamos que el MSD tiende a incrementar su magnitud conforme la temperatura aumenta y a disminuirla conforme crece la densidad. Para el caso de la VACF, encontramos tres tipos de comportamientos, los cuales están asociados a la formación y destrucción de los cúmulos presentes en las mezclas estudiadas. Para el coeficiente de difusión  $D^*$  observamos una diferencia del 1.3% entre los valores calculados por medio del MSD y de la VACF, por lo que tenemos un buen acuerdo entre ellos. Al graficar  $D^*$  en función de la densidad encontramos un comportamiento decreciente. Esto se mantiene para las diferentes asimetrías y temperaturas. Con respecto al comportamiento de  $D^*$  en función de la temperatura, notamos que su comportamiento es ascendente. Finalmente, considerando la asimetría en carga entre aniones y cationes, encontramos un comportamiento de  $D^*$  notoriamente oscilatorio para temperaturas entre  $T^* = 0.05$  a  $0.2$ , mientras que para  $T^* \geq 0.3$  las oscilaciones se atenúan. Atribuimos este comportamiento a la formación de cúmulos que se manifiestan a las temperaturas más bajas y conforme  $T^*$  aumenta, estos cúmulos se van desintegrando. En el caso de la función de distribución radial, encontramos un comportamiento contraintuitivo para las funciones  $g_{+-}$  ya que al incrementar la densidad, la probabilidad de encontrar el par catión-anión disminuye. Esta observación parece contradecir la idea de que al aumentar la densidad, se esperaría que los iones se encontraran más juntos. Sin embargo la presencia de los cúmulos, aún a densidades altas y su tendencia a formar cadenas, son las causas de este comportamiento.

El estudio del coeficiente de difusión puede continuar al proponer ajustes para describir el comportamiento de  $D^*$  en función de la temperatura, la densidad y la valencia

de los iones.

Finalmente estudiamos polielectrolitos en solución y en condiciones de coexistencia líquido-vapor de agua. Consideramos el modS220 y el NaPSS. Realizamos simulaciones NPT en una fase fluida del agua a la temperatura de 300 K y presión de 1 bar. Calculamos las funciones de distribución radial de los pares oxígeno del agua-azufre, sodio-oxígeno del polímero y sodio-oxígeno del agua. Encontramos que estos pares de átomos están más correlacionados estructuralmente cuando tenemos el polímero modS220, lo que se manifiesta en máximos bien definidos. El coeficiente de difusión del NaPSS es mayor comparado con el del modS220. Lo mismo sucede para el radio de giro. En el caso del efecto del polielectrolito inmerso en la coexistencia líquido-vapor de agua, estudiamos el modS220. Calculamos su tensión superficial en el intervalo de 300 a 550 K. Encontramos que la presencia del polielectrolito produce un aumento en la tensión superficial asociada a la interfase líquido-vapor del agua. El radio de giro del polielectrolito presenta un comportamiento ascendente en el intervalo de 300 a 367 K, mientras que decrece para temperaturas de 450 a 550 K.

## **Aportaciones originales de la tesis**

Podemos afirmar que las aportaciones originales de esta tesis de investigación son las siguientes:

- Determinamos la tensión lineal para un fluido iónico simétrico en carga y tamaño 1:1 [44].
- Derivamos expresiones para el cálculo del error asociado a las fuerzas electrostáticas de un fluido iónico en 2D [44].
- Obtuvimos el coeficiente de difusión para sistemas asimétricos en carga.
- Estudiamos las propiedades conformacionales de un polielectrolito en agua en la región de coexistencia líquido-vapor.
- Calculamos la tensión superficial de la interfase líquido-vapor del polielectrolito en solución.

## 6.4 Perspectivas

Se requiere trabajo adicional para encontrar la región de coexistencia de los fluidos iónicos en dos dimensiones asimétricos en carga y/o tamaño mediante simulaciones de dinámica molecular. En esta tesis realizamos una exploración preliminar en diferentes intervalos de temperaturas. Sin embargo no encontramos evidencia de una separación de fases para las mezclas estudiadas, como lo son la 2:1, la 4:1 y la 6:1 y definitivamente la investigación alrededor de este aspecto debe extenderse, puesto que las implicaciones son de trascendencia conceptual. Con respecto al estudio de polielectrolitos, puede realizarse trabajo adicional con un modelo de agua que reproduzca mejor las propiedades de coexistencia y la tensión superficial de agua pura que el utilizado en esta tesis y variar la concentración del polímero y cuantificar su efecto.

## Apéndice A

# Cálculo del error en la fuerza electrostática en dos dimensiones

En este apéndice describimos con detalle el cálculo de las ecuaciones (2.26) y (2.27). Procederemos en analogía al trabajo de Kolafa y Perram [50] para el caso tridimensional. La obtención de estas expresiones nos ayudará a ajustar los parámetros del método de Ewald de tal forma que la descripción de la naturaleza electrostática del sistema no se vea afectada por la elección de los mismos. Estos parámetros son *el radio de corte real  $R_c$ , el radio de corte en el espacio recíproco  $G_c$ , y el parámetro  $\kappa$*  el cual gobierna la convergencia de las sumas de Ewald.

Kolafa y Perram calcularon las desviaciones estándar en los errores de la energía o en las fuerzas sobre una partícula, esto nos da dos relaciones entre los tres parámetros de Ewald, por lo que si fijamos uno, los otros dos pueden calcularse con estas relaciones. Esto nos permite elegir un parámetro óptimo para llevar a cabo simulaciones computacionalmente eficientes.

Podemos calcular las desviaciones estándar en la energía de una carga en el sistema, para garantizar que la probabilidad de Boltzmann de cada configuración y que todas las cantidades medidas serán lo suficientemente exactas. Sin embargo, para una simulación de dinámica molecular, la variable natural es la fuerza, debido al hecho de que es evaluada para cada partícula en lugar de la energía.

Los errores de las fuerzas actuando en una carga  $i$ , están dados por  $\Delta \mathbf{f}_i = \mathbf{f}_{i,approx} - \mathbf{f}_{i,exact}$  donde  $\mathbf{f}_{i,approx}$  es la fuerza calculada en la simulación y  $\mathbf{f}_{i,exact}$  es la fuerza exacta en esa carga. La desviación estándar de  $\Delta \mathbf{f}$  es

$$\delta \mathbf{f} = \langle \Delta \mathbf{f}^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{1}{N} \sum_i \Delta \mathbf{f}_i^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{A.1})$$

El método de las sumas de Ewald permite calcular la interacción de largo alcance al dividirla en dos sumas, una es el espacio real y otra en el espacio recíproco. Ambas contribuciones son escritas en términos de la función error complementario. Para la fuerza ambas contribuciones son

$$F_{ij}^{real} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\mathbf{r}}{r^3} \left[ \frac{2\kappa r \exp(-\kappa^2 r^2)}{\sqrt{\pi}} + \text{erfc}(\kappa r) \right] \quad (\text{A.2})$$

$$F_i^{rec} = -\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{2\pi}{A} \sum_{G \neq 0} \frac{\text{erfc}(G/2\kappa)}{G} \mathbf{G} \text{Im} \left[ \sum_{j=1}^N q_j \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right] \quad (\text{A.3})$$

Estas ecuaciones se usarán para calcular la desviación estándar de los errores de las fuerzas reales y recíprocas. La función error complementario pueden escribirse como

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \quad (\text{A.4})$$

Cuando el argumento de la función  $\text{erfc}$  es grande, la integral en (A.4) puede aproximarse por una expansion asintótica usando la fórmula [50]

$$\int_A^\infty \exp(-Bx^2) f(x) dx \sim \exp(-BA^2) f(A) / 2BA, \quad (\text{A.5})$$

la cual es válida si  $B > 0$  y

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{f(x)}{2Bx} \right] \ll f(x) \quad (\text{A.6})$$

para  $x \gg A$ .

Por otra parte, consideremos un sistema estadístico que consiste de  $N$  partículas puntuales cargadas las cuales cumplen la condición de electroneutralidad y están contenidas en una área  $A$ , cuya fuerza puede escribirse como

$$F(q_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N q_i f(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.7})$$

donde  $f$  es una función dependiente de la distancia. Los valores de (A.7) pueden ser positivos o negativos y es razonable suponer que tienen una distribución gaussiana. La desviación estándar de  $F$  está definida por

$$\delta F = \langle F^2 \rangle^{1/2}, \quad (\text{A.8})$$

donde el promedio es sobre todas las configuraciones. Si todas las posiciones de todas las cargas en el área  $A$  están decorrelacionadas [50] tenemos

$$\delta F^2 = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N q_i^2 \int_A f^2(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}). \quad (\text{A.9})$$

## Contribución de la parte real de la fuerza

Para las contribuciones de la parte real de la fuerza, tenemos que de la ecuación (A.2) que describe la fuerza entre dos partículas, para calcular su desviación estándar, necesitamos la fuerza sobre una sola partícula cualquiera  $m$ , entonces tenemos

$$F_j^{real}(\mathbf{r}) \sim q_m \sum_j q_j \left[ \frac{2\kappa r \exp(-\kappa^2 r^2)}{\sqrt{\pi}} + \text{erfc}(\kappa r) \right] \frac{r \hat{r}}{r^3} \quad (\text{A.10})$$

La fluctuación en el radio de corte  $R_c$  es calculada para una carga  $m$  usando la ecuación (A.9), por lo que al sustituir (A.10) en (A.9)

$$\begin{aligned} \delta F^{real2} &\sim \left( \frac{q_m^2}{A} Q \right) \int_{R_c}^{\infty} \left[ \frac{2\kappa r \exp(-\kappa^2 r^2)}{r^2 \sqrt{\pi}} + \frac{\text{erfc}(\kappa r)}{r^2} \right]^2 d\mathbf{r} \\ &= \left( \frac{q_m^2}{A} Q \right) \left\{ \int_{R_c}^{\infty} \left( \frac{2\kappa r \exp(-\kappa^2 r^2)}{r^2 \sqrt{\pi}} \right)^2 d\mathbf{r} \right. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$+ \int_{R_c}^{\infty} \frac{4\kappa}{\sqrt{\pi} r^3} \exp(-\kappa^2 r^2) \text{erfc}(\kappa r) d\mathbf{r} \quad (\text{A.12})$$

$$\left. + \int_{R_c}^{\infty} \left( \frac{\text{erfc}(\kappa r)}{r^2} \right)^2 d\mathbf{r} \right\} \quad (\text{A.13})$$

Para los tres términos resultantes la aproximación dada por la ecuación (A.5) será utilizada.

Para aplicar la aproximación al primer término dado por (A.11) la condición dada por (A.6) debe cumplirse, por lo cual  $f(r) = 8\kappa^2/r$ ,  $B = 2\kappa^2$  y  $A = R_c$ , debido a que  $B > 0$ , notemos que

$$\frac{d}{dr} \left[ \frac{8\kappa^2/r}{4\kappa^2 r} \right] = -\frac{2}{r^2} \quad (\text{A.14})$$

por lo que  $-\frac{2}{r^2} \ll \frac{8\kappa^2}{r}$ , lo cual satisface la condición. Con esto podemos usar la aproximación dada por (A.9) para calcular la integral en (A.11). Esto nos lleva a

$$\begin{aligned} \int_{R_c}^{\infty} \frac{8\kappa^2 \exp(-2\kappa^2 r^2)}{r} d\mathbf{r} &\sim \exp(-2\kappa^2 R_c^2) \left[ \frac{8\kappa^2/R_c}{4\kappa^2 R_c} \right] \\ &= \frac{2\exp(-2\kappa^2 R_c^2)}{R_c^2} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

La integral dada por (A.12) se calcula al aproximar la función *erfc* a una exponencial como la de la ecuación (A.4), por lo que tenemos

$$\int_{R_c}^{\infty} \exp(-\kappa^2 r^2) d\mathbf{r} = \frac{\exp(-\kappa^2 R_c^2)}{2\kappa^2 R_c} \quad (\text{A.16})$$

Sustituyendo en la ecuación (A.12)

$$\int_{R_c}^{\infty} \frac{4\kappa}{\sqrt{\pi}r^3} \exp(-\kappa^2 r^2) \frac{\exp(-\kappa^2 R_c^2)}{2\kappa^2 R_c} d\mathbf{r} = \int_{R_c}^{\infty} 8 \frac{\exp(-2\kappa^2 r^2)}{r^3} d\mathbf{r} \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{2\exp(-2\kappa^2 R_c^2)}{\kappa^2 R_c^4} \quad (\text{A.18})$$

Finalmente para el tercer término dado por (A.13) el cual involucra la función *erfc*<sup>2</sup>, usamos la ecuación (A.5) que es la integral realizada en (A.16), por lo que tenemos

$$\begin{aligned} \int_{R_c}^{\infty} \frac{1}{r^4} [\exp(-\kappa^2 R_c^2)]^2 &= \int_{R_c}^{\infty} \frac{2\exp(-2\kappa^2 r^2)}{\kappa^2 r^5} dr \\ &= \frac{\exp(-2\kappa^2 R_c^2)}{2\kappa^4 R_c^6} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

De esta forma tenemos que la fluctuación  $\delta F^2$  es la suma de las ecuaciones (A.15), (A.18) y (A.19), por lo cual la desviación estándar de la contribución real de la fuerza es  $\sqrt{\delta F^{real^2}}$  lo cual nos lleva a

$$\delta F^{real} \sim |q_m| \left( \frac{Q}{A} \right)^{1/2} \exp(-\kappa^2 R_c^2) \left\{ \frac{2}{R_c^2} + \frac{2}{\kappa^2 R_c^4} + \frac{1}{2\kappa^4 R_c^6} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.20})$$

La ecuación (A.20) es utilizada para calcular la desviación estándar de los errores en la contribución de la parte real de la fuerza.

## Contribución de la parte recíproca de la fuerza

Para calcular la desviación estándar de los errores en la contribución recíproca de la fuerza debemos ser más cuidadosos debido al hecho de que nos encontramos en el espacio recíproco. Kolafa y Perram aproximaron la suma sobre los vectores  $\mathbf{G}$  por medio de una integral. Como en el caso de la parte real de la fuerza, estimamos los errores en la contribución recíproca de la fuerza para un par de cargas  $m$  y  $j$

$$\delta_{mj} = -q_i \frac{2\pi}{A} \sum_{\substack{\mathbf{G} \\ G > G_c}} \frac{\text{erfc}(G/2\kappa)}{G} \mathbf{G} \text{Im}[q_j \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m)] \quad (\text{A.21})$$

donde  $G = |\mathbf{G}|$  y  $G_c$  es el radio de corte en el espacio recíproco. La suma en la ecuación (A.21) es aproximada al usar la integral

$$\sum_{\substack{\mathbf{G} \\ G > G_c}} \sim \int_{G > G_c} d\mathbf{G} \sim \int_{G_c}^{\infty} G^2 dG \int_0^{2\pi} d\theta \quad (\text{A.22})$$

donde  $(G, \theta)$  son las coordenadas polares, elegidas de forma tal que se cumple que  $\mathbf{G}$  está en la misma dirección que  $\mathbf{r}$ , para que el coseno del ángulo entre ellos sea uno [50].

Sustituyendo en la ecuación (A.21) tenemos

$$\delta_{mj} \sim -q_m q_j \frac{4\pi^2}{A} \int_{G_c}^{\infty} dG \text{erfc}(G/2\kappa) \mathbf{G} \text{Im}[q_j \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m)] \quad (\text{A.23})$$

Definimos  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m$ ; para las exponenciales tenemos

$$\begin{aligned} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) &= \exp(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_m)) \\ &= \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned}$$

Con la fórmula de Euler podemos escribir

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = \text{Cos}(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) + i \text{Sen}(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.24})$$

tomando la parte imaginaria tenemos que

$$\text{Im}[q_j \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})] = q_j \text{Sen}(Gr) \quad (\text{A.25})$$

donde hemos usado el hecho de que ambos vectores  $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{r}$  están en la misma dirección. Sustituyendo en la ecuación (A.23)

$$\delta_{mj} \sim q_m q_j \frac{4\pi^2}{A} \int_{G_c}^{\infty} dG \text{erfc}(G/2\kappa) \mathbf{G} \text{Sen}(Gr) \quad (\text{A.26})$$

Debido al hecho de que debemos elegir un  $\mathbf{r}$  pequeño y que las representaciones de  $\mathbf{r}$  difieren por un  $L\mathbf{n}$ , hay al menos un vector  $\mathbf{G}$  que muestra  $Sen(Gr)$  en (A.26) y la aproximación dada por la ecuación (A.22) es válida. Por tanto, es suficiente calcular la proyección del error, esto es, reemplazar el vector  $\mathbf{G}$  por  $G$ . De esta forma

$$\delta_{mj} \sim q_m q_j \frac{4\pi^2}{A} \int_{G_c}^{\infty} dG \operatorname{erfc}(G/2\kappa) G Sen(Gr) \quad (\text{A.27})$$

Usando las aproximaciones dadas por (A.4) y (A.5) tenemos que para la función error complementario

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc}(G/2\kappa) &= 2\pi^{-1/2} \int_{G_c/2\kappa}^{\infty} \exp(-t^2) dt \\ &= \frac{\kappa}{G} \exp(-(G/2\kappa)^2) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Por lo cual

$$\delta_{mj} \sim -q_m q_j \frac{4\pi^2}{A} \int_{G_c}^{\infty} dG \kappa \exp(-(G/2\kappa)^2) Sen(Gr) \quad (\text{A.29})$$

Una vez más usaremos la aproximación dada por la ecuación (A.5) para realizar la integral en (A.29), debiendo notar que la condición dada por la ecuación (A.6) debe cumplirse, por lo que tenemos

$$\begin{aligned} g(G) &= Sen(Gr) \\ g'(G) &= r \operatorname{Cos}(Gr) \\ &= r \frac{f(G)}{2BA} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

donde (A.30) resulta de (A.6). De la expresión (A.5) identificamos términos  $B = (1/2\kappa)^2$ ,  $A = G_c$  y  $f(G) = Sen(Gr)$ . Despejando de (A.30) al  $\operatorname{Cos}(G)$  y si definimos  $Gr = r_G$  con  $r$  pequeños podemos escribir que  $\operatorname{Cos}(Gr) \sim 1$  y  $Sen(Gr) \sim Gr$  con lo que obtenemos

$$r_G = G_c/2\kappa^2 \quad (\text{A.31})$$

Sustituyendo en la integral de (A.29)

$$\int_{G_c}^{\infty} dG \kappa \exp[-(G/2\kappa)^2] Sen(Gr) \sim \frac{2\kappa^3}{G_c} \exp[-(G_c/2\kappa)^2] Sen(G_c r) \quad (\text{A.32})$$

Sustituyendo la ecuación (A.32) en (A.29) tenemos la expresión final para el error en la contribución en la fuerza recíproca para dos cargas.

$$\delta_{mj} \sim q_m q_j \frac{4\pi^2}{A} \frac{2\kappa^3}{G_c} \exp[-(G/2\kappa)^2] \text{Sen}(Gr) \quad (\text{A.33})$$

En analogía con Kolafa y Perram [50], vamos a calcular el error dado por la suma sobre todas las cargas. Usaremos que los términos fuera de la diagonal de  $\delta_{mj}$  tienen signos alternados, lo que hace que la aproximación estadística usada para la parte real siga siendo válida. De la ecuación (A.3) de Kolafa y Perram tenemos que

$$\delta F^2 = A^{-1} \sum_{i=1}^N q_m^2 \int_A f^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.34})$$

donde  $A$  es el área donde se encuentran los iones,  $f(\mathbf{r}) = \delta_{mj}$  para un ión  $m$  seleccionado. Sustituyendo la ecuación (A.33) en (A.34) y usando que  $\sum_{i=1}^N q_i^2 = Q_0$

$$\delta F_{reci}^2 = \frac{q_m^2 Q_0}{A^3} (4\pi)^2 (2\kappa^3/G_c)^2 \exp[-2(G_c/2\kappa)^2] \int_0^{r_G} \text{Sen}^2(G_c r) dr \quad (\text{A.35})$$

Para la integral en (A.35) usaremos que  $r^2 \text{Sin}(G_c r)$  puede reemplazarse por su valor promedio (debido a las oscilaciones en  $\text{Sen}(G_c r)$  para  $r < r_G$ ) por lo que

$$\int_0^{r_G} \text{Sen}^2(G_c r) 2\pi r dr = \pi/2 r_G^2 \quad (\text{A.36})$$

Sustituyendo el resultado anterior en (A.35), obteniendo la raíz y sustituyendo el valor de  $r_G$  tenemos finalmente

$$\delta F_{reci} = \frac{|q_m|}{A^{3/2}} (8Q_0\pi^3)^{1/2} \kappa \exp[-G_c^2/4\kappa^2] \quad (\text{A.37})$$

Con las ecuaciones (A.20) y (A.37) podremos calcular los errores asociados al cálculo de la fuerza electrostática usando el método de Ewald con los parámetros  $R_c$ ,  $\kappa$  y  $G_c$ .

## Apéndice B

# Parámetros del campo de fuerzas

Un campo de fuerzas consiste en los parámetros empleados para la simulación de las moléculas de nuestro interés. A continuación, mostraremos los parámetros empleados por el campo de fuerza GROMOS43A6.

Los átomos y moléculas se encuentran etiquetados para su distinción entre los que conforman diferentes moléculas. En la tabla (B.1), se muestran los valores para la masa de los átomos. Como podemos notar, existen cuatro tipos de metino  $CH$ , los cuales se distinguen de los diferentes compuestos donde están presentes: para un compuesto alifático o azúcar del grupo  $CH$  la etiqueta usada es  $CH1$ ,  $CH2$  es si pertenece a un azúcar del grupo  $CH2$ ,  $CH3$  para el grupo  $CH3$  alifático y  $CH4$  es para el metano. Para los átomos que constituyen el agua, éstos son distinguidos por medio de un  $W$ , es así que  $OW$  y  $HW$  son el oxígeno y el hidrógeno correspondientes a esta molécula de agua.

Nombre del átomo	Masa en u.m.a
H	1.008
CH1	13.019
CH2	14.027
CH3	15.035
CH4	16.043
C	12.011
NA	22.9898
S	35.433
O	15.994

Tabla B.1: Parámetros para la masa de diferentes átomos en el campo de fuerza

Nombre del átomo	Carga en $e$
H	0.310
C	0.450
O	-0.450
OW (modelo SPC/E)	-0.84760
HW (modelo SPC/E)	0.42380

Tabla B.2: Parámetros para carga de diferentes átomos en el campo de fuerza

	$\sigma_{OO}$	$\epsilon_{OO}/k_B$	$r_{OH}$	$\angle\text{HOH}$
	[Å]	[K]	[Å]	[grados]
SPC/E	3.166	78.2	1	109.47

Tabla B.3: Parámetros del campo de fuerza

	$(\epsilon_{OO}\sigma_{OO}^6)^{1/2}$ [[kJmol <sup>-1</sup> · nm <sup>6</sup> ] <sup>1/2</sup> ]	$(\epsilon_{OO}\sigma_{OO}^1)^{1/2}$ [[kJ/mol] <sup>1/6</sup> · nm <sup>12</sup> ]
SPC/E	0.37122	0.3428
O	0.04756	1.000
CH1	0.07790	9.850
CH2	0.08642	5.828
CH3	0.09805	5.162
CH4	0.1148	5.862
H	0.0	0.0
S	0.09992	3.616
NA	0.008489	0.1450

Tabla B.4: Parámetros de Lennard-Jones

# Bibliografía

- [1] N. L. Gershfeld, R. E. Pagano, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1231 (1972).
- [2] J. Tang, G. Ge, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5653 (2002).
- [3] V.M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
- [4] E. Lomba, J. J. Weis, F. Lado, *J. Chem. Phys.*, **127**, 074501 (2007).
- [5] E. S. Velázquez, L. Blum, *Physica A* **244**, 453 (1997).
- [6] G. T. Gao, X. C.Zeng, W. Wang, *J. Chem. Phys.* **106** 3311 (1997).
- [7] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* **127**, 359 (1962).
- [8] J. J. Weis, D. Levesque, J.M. Caillol, *J. Chem. Phys.* **109**, 7486 (1998).
- [9] M. Santra, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **131**, 084705 (2009).
- [10] M. Santra, S. Chakrabarty, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **129**, 234704 (2008).
- [11] G. Méndez-Maldonado, M. González-Melchor, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, **137**, 054711 (2012).
- [12] M. E. Tuckerman, *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*, Oxford graduate texts, (2010).
- [13] D. A. McQuarrie. *Statistical mechanics*, University Science Books, (2000).
- [14] R. D. Rogers, K. D. Seddon *Science*, **302**, 792 (2003).
- [15] A. Franco-Vega, E. Palou et. al. *Temas selectos de ingeniería de alimentos 8-1*, UD-LAP, p.15-26 (2014).

- [16] A. Ciach, G. Stell, *J. Chem. Phys.* **114**, 382 (2001).
- [17] M. González-Melchor, F. Bresme, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.* **122**, 104710 (2005).
- [18] N. Manini, M. Cesaratto, M. G. Del pópolo, P. Ballone, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 47, 15602 (2009).
- [19] F. Ghezzi, J. C. Earnshaw, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** 517 (1997).
- [20] H. Acuña-Campa, M. D. Carbajal-Tinoco, J. L. Arauz-Lara, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5802 (1998).
- [21] L. J. Bonales, et. al. *Langmuir*, **2011**, 3391 (2011).
- [22] Y. Wang et. al., *Nature* **491**, 51 (2012).
- [23] T. M. Truskett et. al., *Phys. Rev. E*, **58** 3083 (1998).
- [24] Xuan Dai et. al., *RSC Adv.*, **3** 16116 (2013).
- [25] I. Teraoka, *Polymer solutions: an introduction to physical propierties*, Wiley (2002).
- [26] M. M. Coleman, A. M. Lichkus, P. C. Painter, *Macromolecules*, **22**, 586 (1989).
- [27] J. Xia et. al., *J. Polym. Sci.*, **33** 1117 (1995).
- [28] K. Zhou et. al., *Macromolecules*, **42** 7146 (2009).
- [29] T. E. Cheatham et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 4193 (1995).
- [30] J. Smiatek, A. Wohlfarth, C. Holm, *New J. Phys.*, **16** 025001 (2014).
- [31] No autor, *Thee site water model*. [Figura] Recuperado de [sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/File:Thee\\_site\\_water\\_model.png#filelinks](http://sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/File:Thee_site_water_model.png#filelinks) .
- [32] A. Ben-Naim, *Molecular theory of water and aqueous solutions*, World Scientific (2009).
- [33] C. Vega, E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, **126**, 154707 (2007).
- [34] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straarsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [35] Itub, *Water models*. [Figura]. Recuperado de [commons.wikimedia.org/wiki/File:Water\\_models.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Water_models.svg) .

- [36] A. Wallqvist, B. J. Berne, *J. Phys. Chem.* **97**, 13841 (1993).
- [37] R. Fuentes-Azcatl, N. Mendoza, J. Alejandre, *Physica A*, **420** 116 (2015).
- [38] B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101**/1-3, 209 (2002).
- [39] J. L. F. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **123**, 234505 (2005).
- [40] C. Boulougouris et. al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1029 (1998).
- [41] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press,
- [42] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, Academic Press, (1996). Oxford (1987).
- [43] J. P. Hansen, I. R. McDonald *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*, Academic press (2013).
- [44] M. R. Eustaquio-Armenta, G. A. Méndez-Maldonado and M. González-Melchor, *J. Chem. Phys.*, **144** 134705 (2016).
- [45] G.A. Méndez-Maldonado, M. González-Melchor, J. Alejandre and G.A. Chapela. *On the centre of mass velocity in molecular dynamics simulations*, *Rev. Mex. Phys.* **58**, 55 (2012).
- [46] P. H. Hünenberger, *Adv. Polymer. Sci.*, **173**, 105-149 (2005).
- [47] J. J. Weis, D. Levesque, J. M. Caillol, *J. Chem. Phys.*, **109** 7486 (1998).
- [48] M. Mazars *Physics Reports*, **500** 43 (2011)
- [49] J. J. Cerdà, *Long range interactions: Direct sum and Ewald summation.*, SimBio group, FIAS, Frankfurt (2007).
- [50] J. Kolafa, J. W. Perram, *Mol. Simul.*, **9**, 351 (1992).
- [51] J. Alejandre, D. Tildesley, G. A. Chapela, *J. Chem. Phys.*, **15**, 4574 (1995).
- [52] M. Abraham, D. van der Spoel, E. Lindhal, B. Hess, and the GROMACS development team, *GROMACS User Manual version 2016.4*, gromacs.org (2017).

- [53] W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eking, P. H. Hiinenberger, P. Kriiger, A. E. Mark, W. R. P. Scott and I. G. Tironi, *Biomolecular Simulation, The GROMOS96 Manual and User Guide*, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich and BIOMOS b.v., Zurich, Groningen, (1996).
- [54] Oostenbrink et. al. *J. Comput. Chem.*, **25**, 1656 (2004).
- [55] M. González-Melchor, J. Alexandre and F. Bresme, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 135506 (2003).
- [56] M. González-Melchor, *Getting the surface tension from computer simulations*, AIP Conference Proceedings **809**, 240 (2006), Advanced Summer School in Physics 2005, CINVESTAV, O. Rosas, M. Carbajal, O. Miranda Editors.
- [57] Bruce Blaus, *Blausen\_0315\_Diffusion.png*. [Figura] Recuperado de [en.wikipedia.org/wiki/File:Blausen\\_0315\\_Diffusion.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Blausen_0315_Diffusion.png) .
- [58] A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, **17**, 549 (1905).
- [59] K. A. Peterson et. al. *Macromolecules*, **20**, 168 (1987).
- [60] G. Kaptay, *Langmuir*, **33** 10550 (2017).
- [61] D. Keffer, The working man's guide to obtaining self diffusion coefficients from molecular dynamics simulations, Department of chemical engineering, university of Tennessee, Knoxville, (2001).
- [62] B. Qiao, J. Cerda, C. Holm, *Macromolecules*, **44**, 1707 (2011).
- [63] J. M. Carrillo, A. Dobrynin, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9391 (2010).
- [64] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [65] PyMOL *The PyMOL Molecular Graphics System*, Version 2.0 Schrdinger, LLC.
- [66] A. W. Schttelkopf, D. M. F. van Aalten, *Acta Crystallogr*, **D60**, 1355 (2004).
- [67] J. A. Lemkul, W. J. Allen, D. R. Bevan, *J. Chem. Inf. Model.*, **50**, 2221 (2010).
- [68] M. Holz, S. R. Heil, A. Sacco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4740 (2000).
- [69] A. K. Soper, *ISRN Physical Chemistry*, 279463 (2013)

- [70] C. Vega, E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, **126**, 154707 (2007).
- [71] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen, J. G. Fraaije, *J. Comput. Chem.*, **18** 1463 (1997).
- [72] M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52** 7182 (1981).
- [73] W. Kunz, *Specific ion effects*, World Scientific, (2010).
- [74] E. M. Terentjev and D. A. Weitz, *The Oxford Handbook of soft condensed matter*, Oxford, (2015).