



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

**EN BÚSQUEDA DE UN MODELO PARA
DESCRIBIR LA DIFUSIÓN DE FULLERENOS Y
SUS DERIVADOS EN AGUA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA

LIC. ALEXIS TEPALE LUNA

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MINERVA GONZÁLEZ MELCHOR

No. de CVU: 957476

DICIEMBRE DE 2022

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

**En búsqueda de un modelo para describir
la difusión de fullerenos y sus derivados en
agua**

Tesis presentada por

Alexis Tepale Luna

para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias
(Física)**

Directora de tesis

Dra. Minerva González Melchor

No. CVU 957476

Puebla, México

Diciembre 2022

©2022 - Alexis Tepale Luna

Derechos Reservados

Agradecimientos

Quiero aprovechar este espacio para dedicar unas palabras a todas las personas que me acompañaron en este trayecto.

A mi máximo soporte: A mi papá, José Manuel, por su compartir conmigo su fortaleza y templanza. A mi mamá, Yanet, por concederme su inmenso amor, ternura y comprensión. A mi hermanote, Emmanuel, por enseñarme lo valioso que es escuchar sin juzgar, por su solidaridad y confianza. A mi hermanito, Oscar Yeshua, por sus sabios consejos y ser ejemplo para mí de la serenidad. ¡Los amo, familia Tepale Luna!

Este trabajo no habría sido posible sin la dirección y el acompañamiento de mi asesora, la Dra. Minerva, a quien quiero agradecer profundamente por su enorme empatía, paciencia, por compartir conmigo su experiencia y aquellos consejos de vida que, además de haber aprovechado en la realización de este trabajo, los llevaré conmigo en mi día a día. Me siento muy afortunado de haber compartido con usted esta etapa.

A mis sinodales, por sus comentarios, cuestionamientos y sugerencias que me impulsaron a realizar una investigación y comprensión más profunda de esta tesis.

A mi gran familia, a mis abuelas y abuelos, tías y tíos, primos y primas, por demostrarme su apoyo durante mis estudios de maestría y motivarme a ir cada vez más lejos.

A mi psicóloga, Angélica, por guiarme en esos laberintos de ideaciones, en esos conflictos internos, por compartir su sabiduría; por ayudarme a ampliar mi visión de la importancia de la salud mental.

A mis amigos: A Majo, mi bestie, por compartir conmigo su nobleza, su tenacidad de superación, y, desde luego, su buen gusto musical (we're army!). A Maricruz, por su inmensa amabilidad y disponibilidad para los planes que se armaban improvisadamente. A Angie, por su apertura, confianza y por esas agradables conversaciones en el centro de la ciudad. A Ingrid, por transmitirme su seguridad y enseñarnos el valor de aventurarnos a nuevas experiencias. A Joseph, por sus conversaciones y consejos genuinos, por su apoyo desinteresado, por su gran lealtad y ejemplo de rectitud. A Charly, por su asertividad, por su atención y por su inmenso afecto. A Grethel, por compartir conmigo su enorme conocimiento, por su tiempo compartido y por compartir sus cuestionamientos conmigo. A Fernando, por su disposición, por compartir su hogar conmigo, por ayudarme y escucharme.

mil ocho mil veces. A Oscar, mi compañero de maestría, por su buena intención, su motivación y nobleza. La lista de personas a quien me gustaría mencionar sigue creciendo, y de ello me siento agradecido, por estar rodeado de gente tan grandiosa. Agradezco inmensamente a quienes no aparecen en estos agradecimiento, y son parte muy importante de mi, siéntanse seguros de que tienen un espacio en mi corazón.

También quiero agradecer a quienes me acompañaron en mi estos últimos dos años, y que por circunstancias inherentes a la misma vida ahora están ausentes. Gracias por todo lo compartido, lo aprendido y lo vivido.

A aquellos escritores que me han acompañado, que me han permitido vivir otras vidas a través de las palabras. A los artistas musicales que, con arreglos y letras, expresan lo que mis palabras no alcanzan. Muy en especial a mi banda favorita 5SOS y a Harry Styles.

A mis mascotas, mis perritos preciosos, Luffy (te extraño mucho), Gigabyte y Segurito, por echarse conmigo al pasto a contemplar el cielo, por recordarme la belleza contenida en la naturaleza, en los más pequeños detalles.

Y a ti, Alexis, por estar conmigo siempre. ¡Lo logramos!

Quiero agradecer especialmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo a través del programa de becas de posgrado. Al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México por los recursos computacionales, la experiencia técnica y el apoyo proporcionado.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo para la conclusión de esta tesis dentro del Eje IV. Modelo de Investigación abierta y compartida. Objetivo 13. Formar recursos humanos que impacten positivamente el contexto social y científico como consecuencia de su accionar en una comunidad para lograr una educación desarrolladora de la transformación. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2021-2025.

*A quienes yacen cautivos por sus sentimientos,
o por sus pasiones,
o por sus pensamientos,
o por sus ideaciones.*

“But I’m headstrong and stubborn and stuck in my ways

With every tomorrow keep turning the page
A youth that was stolen and filled with mistakes
I turned all around looked for someone to blame
But I’m over dramatic and drenched in my pain
I know that you saw it all over my face.

Last night I lied

I looked you in the eyes

I’m scared to find

A piece of peace of mind

I swear to you

Each and every time

I’ll try and change my ways

Easy for you to say

Harder for me to take

This nostalgia in my bones

Why can’t I forget it?”

-5 Seconds of Summer, *Easy For You To Say*.

Resumen

En esta tesis estudiamos el fenómeno de autodifusión de moléculas de fullereno y derivados de fullereno en agua. A través de simulaciones de dinámica molecular obtenemos el desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo y usando la relación de Einstein calculamos el coeficiente de difusión D . Analizamos el desplazamiento cuadrático medio de los modelos de agua SPC/E y SPC/ ϵ , así como su correspondiente coeficiente de difusión a tres temperaturas distintas y remarcamos la relevancia de los parámetros de interacción en el proceso difusivo. Asimismo analizamos el proceso de difusión del fullereno C_{60} y los heterofullerenos $C_{57}N_3$, $C_{60}F_{18}$ y $C_{60}(OH)_n$ (con $n = 12, 14, 20, 24$) en agua SPC/ ϵ . Estudiamos el efecto de la temperatura y de la concentración de fullerenos en el fenómeno de difusión, para ello hemos interpretado el comportamiento de sus correspondientes curvas de desplazamiento cuadrático medio y calculamos el coeficiente de difusión de los heterofullerenos. Observamos que D aumenta con la temperatura debido a que las moléculas tienen, en promedio, mayor energía cinética; y disminuye cuando tenemos una mayor concentración ya que el espacio disponible para su movimiento se reduce. Además, tras realizar una comparación entre los datos, hemos observado la influencia de la masa, el tamaño del fullereno, el número de átomos, las interacciones de Van der Waals y las interacciones electrostáticas sobre D . Finalmente hemos estudiado el efecto del modelo de agua en la difusión del $C_{57}N_3$, comparamos los resultados obtenidos con los modelos SPC/E y SPC/ ϵ , y hemos observado que el heterofullereno se desplaza más fácilmente cuando las interacciones de Van der Waals y electrostáticas son más débiles.

Abstract

In this thesis we study the self-diffusion phenomenon of fullerene molecules and fullerene derivatives in water. Through molecular dynamics simulations we obtained the mean squared displacement as function of time and using Einstein relationship we compute the diffusion coefficient D . We analyze the mean squared displacement of the SPC/E and SPC/ ϵ water models, as well as their corresponding diffusion coefficient at three different temperatures and emphasize the relevance of interaction parameters in the diffusive process. We also analyze the diffusion process of the fullerene C_{60} and the heterofullerenes $C_{57}N_3$, $C_{60}F_{18}$ y $C_{60}(OH)_n$ (with $n = 12, 14, 20, 24$) in SPC/ ϵ water. We study the effect of temperature and fullerene concentration on the diffusion phenomenon, for this task we have interpreted the behavior of their corresponding mean squared displacement and we have also calculated the diffusion coefficient for heterofullerenes. We observe that D increases with temperature due to molecules having, on average, higher kinetic energy; and decreasing when we got a higher concentration since the available space for their motion reduces. Furthermore, after making a comparison between the data, we have observed the influence of mass, fullerene size, number of atoms, Van der Waals interactions and electrostatic interactions on D . Finally we have studied the effect of the water model on the diffusion of $C_{57}N_3$, we compare the SPC/E and SPC/ ϵ models, and we have observed that the heterofullerene moves more easily in water when the Van der Waals and electrostatic interactions are weaker.

Manuscrito de investigación

- A. Tepale-Luna, M. González-Melchor, *Transporte de fullerenos y derivados de fullereno en ambiente acuoso*, en preparación (2022).

Participación en eventos

- *Transporte de fullerenos en agua: Un estudio de dinámica molecular*, Alexis Tepale Luna. Simposio Estudiantil de Ciencia Física del IFUAP, Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” BUAP, Puebla, México (5 de julio de 2022).
- *Transporte de heterofullerenos*, Alexis Tepale Luna. 11o. Taller de Dinámica Molecular, ICF-UNAM, México (29 de julio de 2022).
- *Difusión de fullerenos en ambiente acuoso*, Alexis Tepale Luna, Minerva González Melchor. LXV Congreso Nacional de Física, Palacio de Convenciones de Zacatecas, Zacatecas, México (5 de octubre de 2022).
- *Self-diffusion of buckminsterfullerene and some of its derivatives in aqueous media: A molecular dynamics approach*, Alexis Tepale-Luna, Minerva González-Melchor. III Virtual Meeting of Condensed Matter and Nanotechnology, División de Materia Condensada y Nanotecnología, Sociedad Mexicana de Física (26 de octubre de 2022).

Contenido

1	Introducción	1
2	Fundamentos de la teoría	4
2.1	Mecánica Clásica y ecuaciones de movimiento	4
2.1.1	Segunda ley de Newton y sistemas conservativos	4
2.1.2	Formulación Lagrangiana y Hamiltoniana	5
2.2	Interacciones en un líquido: Fuerzas de Van der Waals	7
2.2.1	Fuerzas intermoleculares	7
2.2.2	Modelos de fuerzas intermoleculares	8
2.2.3	Fuerzas intramoleculares	10
2.2.4	Modelo generalizado de las fuerzas moleculares	10
2.3	Termodinámica y Mecánica Estadística Clásica de sistemas en equilibrio . .	11
2.3.1	Elementos básicos de Termodinámica	11
2.3.2	Elementos básicos de Mecánica Estadística Clásica	12
2.4	Transporte de masa	15
2.4.1	Difusión y autodifusión	15
2.4.2	Desplazamiento cuadrático medio	16
2.4.3	Comportamientos típicos del MSD	17
2.4.4	Relación de Einstein	19
3	Método de simulación y sistemas a estudiar	21
3.1	Dinámica molecular	21
3.1.1	Aspectos generales en DM	22
3.1.2	Condiciones iniciales y minimización de la energía	23
3.1.3	Paso de tiempo y algoritmos de integración	24
3.1.4	Condiciones de frontera periódicas, radio de corte y convención de imagen mínima	25
3.1.5	Simulación de ensambles NVT y NPT	27
3.1.6	El algoritmo general en DM	30
3.2	Fullereno prístino y sus derivados	31
3.2.1	Fullerenos y el buckminsterfullereno	31
3.2.2	Heterofullerenos	33
3.2.3	Modelos de las estructuras moleculares estudiadas	35

3.3	Modelos de agua SPC/E y SPC/ ϵ	37
3.4	Detalles generales de las simulaciones	39
3.5	Protocolo de simulación de sistemas fullerenos-agua	40
3.6	Discusión sobre el radio de corte	41
4	Resultados	43
4.1	Autodifusión de la molécula de agua	43
4.1.1	MSD	44
4.1.2	Coefficiente de difusión	45
4.2	Condiciones simuladas: fullereno pristino y derivados de fullereno	46
4.3	Comportamiento del fullereno pristino	47
4.4	Efecto de la temperatura en la difusión de heterofullerenos	49
4.5	Efecto de la concentración en la difusión de heterofullerenos	54
4.5.1	Distancia relativa entre dos fullerenos	57
4.6	Comparación entre agua SPC/E y SPC/ ϵ para el C ₅₇ N ₃	59
5	Conclusiones	63
	Bibliografía	65
A	Comandos de simulación en GROMACS	74
B	Detalles de los modelos	77
C	Gráficas del MSD	91
D	Tablas de datos del coeficiente de difusión	107

Capítulo 1

Introducción

Los nanomateriales a base de carbono como son los nanotubos, el grafeno, etc. han llamado mucho la atención por sus sorprendentes propiedades físicas y químicas [1]. Entre estos también encontramos las moléculas llamadas *fullerenos*, que son estructuras moleculares capaces de adoptar formas esféricas o elipsoidales constituidas por 20 o más átomos de carbono [2].

La existencia de los fullerenos se predijo por el ingeniero químico Eiji Osawa en 1970 [3] y fueron observados por primera vez en 1985 por Harold W. Kroto y colaboradores a través de un experimento en donde se simulaban las condiciones que existen cerca de las estrellas rojas gigantes [4]. Dentro de esta familia de moléculas destaca el fullereno C_{60} que tiene la estructura geométrica de un icosaedro truncado, y que es llamado *buckminsterfullereno* en honor al arquitecto americano Buckminster Fuller, autor de los domos geodésicos. Desde su descubrimiento la molécula de fullereno C_{60} ha sido objeto de numerosas investigaciones y de atención debido a sus posibles aplicaciones.

Las dispersiones de fullereno son importantes por sus potenciales aplicaciones en la medicina y en la biología [5, 6]. Los fullerenos son capaces de penetrar membranas celulares [7], modular el transporte de iones [8], atravesar la barrera hematoencefálica [9], y tienen un potencial adhesivo y de membrana. Estas propiedades pueden aprovecharse en el tratamiento de aguas residuales [10–12], también se pueden utilizar para la síntesis de nuevos inmunomoduladores, adyuvantes y soportes de vacunas, además algunos estudios revelan que tiene capacidad antibacterial [13]. Cabe mencionar que su uso es cada vez más factible pues los procesos de preparación de las moléculas modificadas han mejorado y en la actualidad se plantean procesos accesibles y amigables con el medio ambiente [14]. Por

todo lo comentado previamente es relevante estudiar el transporte de estas moléculas a nivel molecular en ambiente acuoso.

Como sustancia el C_{60} es altamente estable y poco soluble en agua [15], esto ha representado un obstáculo para sus aplicaciones biomédicas pues la solubilización es una condición necesaria para el uso de estas nanoestructuras, sin embargo es posible tratar químicamente a los fullerenos para obtener dispersiones estables. Se ha optado por modificar la estructura molecular de la superficie de los fullerenos, reemplazando uno o varios átomos de carbono por un átomo de otra especie, o bien por alguna molécula, estas nuevas moléculas son conocidas como *heterofullerenos*.

Una vez lograda la solubilización de los fullerenos es importante caracterizar el transporte de masa de las nuevas especies moleculares, esto se consigue midiendo el coeficiente de autodifusión. En general no existen métodos para la producción en masa de los heterofullerenos y su estudio a nivel experimental ha sido escaso, ante estas limitaciones se ha optado por realizar simulaciones computacionales para continuar con la investigación de las propiedades de los derivados de fullerenos [16–20].

En estas tesis realizamos simulaciones de dinámica molecular del fullereno C_{60} y los heterofullerenos $C_{57}N_3$, $C_{60}F_{18}$ y $C_{60}(OH)_n$ (con $n = 12, 14, 20, 24$), en ambiente acuoso simulado con los modelos SPC/E y SPC/ ϵ con ayuda el paquete GROMACS [21, 22]. El objetivo principal es estudiar el comportamiento del coeficiente de autodifusión de las moléculas de fullereno debido a cambios en la temperatura y la concentración de la solución. Hemos realizado simulaciones a condiciones de número de partículas, presión y temperatura constantes (NPT) y de número de partículas, volumen y temperatura constantes (NVT), calculamos el desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo, posteriormente, por medio de la relación de Einstein [23] obtuvimos el coeficiente de difusión.

El contenido de esta tesis está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 presentamos las herramientas de la Mecánica Clásica, de la Termodinámica y de la Mecánica Estadística del equilibrio, necesarias para adentrarnos en las simulaciones moleculares, comentamos sobre las ecuaciones de movimiento para un sistema compuesto por N partículas interactuantes, hacemos una revisión de las fuerzas de Van der Waals e introducimos el modelo de Lennard-Jones y un término de Coulomb para las interacciones en un líquido, así como un modelo generalizado para las fuerzas al interior de una molécula, abordamos brevemente la teoría de ensambles y para finalizar hacemos una introducción a la teoría de transporte de masa, comentamos las leyes de Fick, e introducimos a la función de de-

desplazamiento cuadrático medio y su interpretación física tanto para el régimen balístico, así como para tiempos largos en donde se pueden manifestar los modos de difusión anómala y autodifusión. Presentamos la relación de Einstein y su importancia en el cálculo de D , también presentamos a las relaciones de Green-Kubo como una alternativa para calcular de los coeficientes de transporte por medio de integrales de funciones de correlación temporal.

En el capítulo 3 nos adentramos en el método de dinámica molecular, comentamos los aspectos importantes en este método de simulación y los conceptos técnicos necesarios: las condiciones iniciales, el paso de tiempo, los algoritmos de integración, las condiciones de frontera periódicas y el radio de corte. Asimismo comentamos sobre el concepto de termostato y barostato; luego presentamos al fullereno prístino y a los heterofullerenos estudiados, mencionamos sobre algunas de sus propiedades particulares, e introducimos sus respectivos modelos atomísticos. Continuamos con una breve revisión de los modelos SPC/E y SPC/ ϵ de la molécula de agua. En la sección posterior mencionamos los detalles generales de las simulaciones, e incluimos una descripción del protocolo de simulación de los sistemas fullereno-agua. Para finalizar este capítulo realizamos un breve análisis sobre el efecto del radio de corte en las propiedades de interés.

En el capítulo 4 presentamos los resultados de las simulaciones computacionales realizadas. En primer lugar analizamos la difusión de los modelos SPC/E y SPC/ ϵ del agua para la fase líquida a diferentes temperaturas, comparamos sus comportamientos del desplazamiento cuadrático medio y calculamos el coeficiente de difusión por medio de la relación de Einstein, comparamos nuestros resultados con datos de simulación de otros autores y con datos experimentales. En la siguiente sección indicamos las condiciones termodinámicas de los sistemas fullereno-agua estudiados, así como los tiempos de simulación. Posteriormente discutimos la autodifusión del fullereno C_{60} en agua SPC/ ϵ . Luego discutimos sobre el efecto de la temperatura y la concentración en la difusión de los heterofullerenos estudiados, para ello analizamos las curvas de desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de difusión. También hacemos un análisis de la distancia entre dos fullerenos como función del tiempo. La última sección de este capítulo está dedicada a la comparación del proceso difusivo del $C_{57}N_3$ en los modelos de agua SPC/E y SPC/ ϵ . En el capítulo 5 presentamos las conclusiones derivadas de este trabajo de investigación.

Capítulo 2

Fundamentos de la teoría

El objetivo de este capítulo es presentar los resultados de la Mecánica Clásica, la Termodinámica y la Mecánica Estadística de equilibrio que empleamos en este trabajo. Asimismo comentamos sobre las interacciones en un líquido y la modelación de los potenciales a pares que describen las fuerzas intra e intermoleculares. También abordamos el fenómeno de transporte de masa, mencionamos algunos métodos experimentales para la medición del coeficiente de difusión. Luego comentamos sobre el estudio del proceso difusivo a través del análisis del desplazamiento cuadrático medio, y mencionamos algunos comportamientos típicos de dicha función, introducimos la relación de Einstein y su utilidad para determinar el coeficiente de difusión. Finalmente comentamos sobre las relaciones de Green-Kubo como una alternativa para el cálculo del coeficiente de difusión.

2.1 Mecánica Clásica y ecuaciones de movimiento

2.1.1 Segunda ley de Newton y sistemas conservativos

Es bien conocido que el movimiento clásico de una partícula puntual puede modelarse a través de la **Segunda ley de Newton**, la cual se representa mediante una ecuación diferencial ordinaria dada por

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}, \tag{2.1}$$

que conocemos como **ecuación de movimiento**, donde $\mathbf{F}$ representa la fuerza aplicada a la partícula de masa m cuya trayectoria es descrita por el vector de posición $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$. En

esta tesis supondremos que las fuerzas que actúan sobre las partículas son conservativas. Decimos que una fuerza $\mathbf{F}$ es conservativa si puede obtenerse del gradiente de un campo escalar $U = U(\mathbf{r})$, esto es

$$\vec{F} = -\nabla U(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

donde a $U(\mathbf{r})$ le conocemos como **energía potencial**. La generalización para un sistema con N partículas pueden realizarse de manera directa, en este caso la ecuación de movimiento para la i -ésima partícula puede escribirse como

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i, \quad (2.3)$$

donde m_i y $\ddot{\mathbf{r}}_i$ son la masa y la aceleración de la i -ésima partícula respectivamente, mientras que $\mathbf{F}_i$ es la fuerza que experimenta.

Para los sistemas de nuestro interés, la fuerza que experimenta cada partícula viene dada por su interacción con las restantes, esto es

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{j \rightarrow i} \quad (2.4)$$

siendo $\mathbf{F}_{j \rightarrow i}$ la fuerza que ejerce la j -ésima partícula sobre la i -ésima, esta interacción se puede modelar a través de una **función potencial de pares** que denotaremos por $\mathcal{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$.

2.1.2 Formulación Lagrangiana y Hamiltoniana

Como alternativas a la formulación de Newton, tenemos a las formulaciones Lagrangiana y Hamiltoniana [24], que son formulaciones basadas en principios variacionales. En la **formulación Lagrangiana** se comienza introduciendo un conjunto de **coordenadas generalizadas** $\mathbf{q} = (q^a)$ que definan la configuración del sistema. En este abordaje de la mecánica clásica se introduce la funcional de acción

$$S[\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}] = \int L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) dt, \quad (2.5)$$

donde L es la **función Lagrangiana**, cuya forma funcional depende del sistema físico bajo estudio, y t es el **parámetro de evolución**, que usualmente se asocia con el tiempo.

El problema central en la mecánica Lagrangiana es hallar la curva $\mathbf{q} = \mathbf{q}(t)$ que haga estacionaria a la acción S , dado que tal curva corresponde con el comportamiento físico

real del sistema. Una manera sistemática de encontrar a dicha curva consiste en emplear las **ecuaciones de Euler-Lagrange**

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}} \right) = 0, \quad (2.6)$$

las anteriores corresponden con un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y nos ofrecen una condición suficiente para que $\mathbf{q} = \mathbf{q}(t)$ haga estacionaria a la acción S . En lo que sigue utilizaremos coordenadas cartesianas para describir las configuraciones de los sistemas mecánicos.

Para sistemas conservativos la función Lagrangiana está dada por

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.7)$$

y podemos demostrar que las ecuaciones (2.6) son equivalentes con la segunda ley de Newton.

Ahora nos trasladaremos a la **formulación Hamiltoniana**, definimos la **función Hamiltoniana** a través de la siguiente transformada de Legendre

$$H := \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i - L, \quad (2.8)$$

donde $\mathbf{p}_i := \partial L / \partial \dot{\mathbf{q}}$ son los **momentos canónicos**. Podemos demostrar que para sistemas conservativos H es la energía mecánica del sistema

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.9)$$

Mediante el principio de Hamilton [24] obtenemos las ecuaciones de movimiento de las partículas, dadas por

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad (2.10)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.11)$$

las muy conocidas **ecuaciones de Hamilton**; en particular la última relación es una manera alternativa de expresar a la segunda ley de Newton.

2.2 Interacciones en un líquido: Fuerzas de Van der Waals

2.2.1 Fuerzas intermoleculares

Por sus composición atómica, las moléculas que forman a un líquido interactúan con sus vecinas experimentando fuerzas. Dichas fuerzas, tanto atractivas como repulsivas, tienen un origen electromagnético y pueden deberse, por ejemplo, a la interacción de Coulomb entre iones o a las interacciones que se presentan entre iones y moléculas neutras, a este conjunto de fuerzas les llamamos **fuerzas intermoleculares** [25]. Una interacción entre átomos que prevalece, independientemente de su carga parcial o enlaces con otros átomos, son las conocidas **fuerzas de Van der Waals** (VdW) [26] y tienen un carácter dipolar. Podemos distinguir las fuerzas de VdW en la siguiente clasificación [25]:

- Fuerzas entre dipolos permanentes: Si las interacciones son entre moléculas que están polarizadas de forma permanente, se conocen como **fuerzas de Keesom**.
- Fuerzas dipolo permanente-dipolo inducido: Ocurren cuando un dipolo inducido interactúa con una molécula que tiene un momento dipolar permanente, a estas se les llama **fuerzas de Debye**.
- Fuerzas entre dipolos inducidos instantáneamente: Si la interacción ocurre entre dos dipolos que están inducidos, ya sea en átomos o moléculas, son llamadas **fuerzas de London**.

El conjunto de fuerzas intermoleculares determina las propiedades físicas del sistema como la tensión superficial, el punto de fusión, la solubilidad, entre otras.

La descripción de las fuerzas intermoleculares se realiza a través de una función de energía potencial que se puede aproximar a una suma de términos de pares. El término de pares se denomina **potencial de interacción de pares** [27]. Por regla general dicho potencial tiene las siguientes características:

1. Incluye un término repulsivo que evita el colapso de los átomos.
2. Incluye una parte atractiva que modela el estado condensado de un líquido.

El efecto de la fuerza repulsiva es evitar el colapso de los átomos, crear un ordenamiento de corto alcance característico del estado líquido y reducir la entropía del líquido comparada con la que tendría un gas ideal a la misma temperatura y densidad.

Por otro lado, la fuerza atractiva actúa de forma importante a distancias de unos pocos diámetros moleculares que da lugar a la energía cohesiva requerida para estabilizar al líquido.

2.2.2 Modelos de fuerzas intermoleculares

En la literatura podemos encontrar varios modelos para la interacción en fluidos, tales como el **potencial de esfera dura** [27], que es el modelo más simple para describir a un fluido, para el cual el potencial de pares está dado por

$$\mathcal{U}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < d \\ 0 & \text{si } r > d, \end{cases} \quad (2.12)$$

donde d es el diámetro de la esfera dura y r la distancia de separación entre el par de átomos. El potencial de esfera dura es capaz de reproducir la fuerza de repulsión fuerte que átomos o moléculas experimentan a distancias muy cortas, sin embargo carece del término atractivo, lo que limita su aplicación en la descripción de sistemas físicos reales. Los sistemas de esfera dura han sido estudiados por métodos analíticos, por simulaciones moleculares [24] y en el estudio experimental de ciertos sistemas coloidales, por ejemplo en el estudio de partículas PMMA suspendidas en ácido poli-12-hidroxiesteárico [28]. Otro aspecto relevante del modelo de esfera dura es que exhibe una transición de fase líquido-sólido de primer orden.

Un modelo que puede describir de forma más precisa a líquidos reales consiste en añadir al potencial de esfera dura una parte atractiva, por ejemplo el **potencial de esfera dura de Yukawa** [27] dado por

$$\mathcal{U}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < d \\ -\frac{\epsilon d}{r} \exp \left[-\lambda \left(\frac{r}{d} - 1 \right) \right] & \text{si } r > d, \end{cases} \quad (2.13)$$

donde d es el diámetro de la esfera dura, ϵ es la **profundidad de pozo** y λ mide el inverso del rango de la cola atractiva en el potencial. Este potencial es de particular interés teórico ya que la elección del parámetro λ nos permite describir interacciones entre sistemas físicos interesantes, por ejemplo con $\lambda = 2$ podemos describir gases nobles o con $\lambda = 8$ podemos

describir fuerzas atractivas de corto alcance, que son características de ciertos sistemas coloidales [29].

Un potencial más realista para átomos puede ser construida a detalle mediante cálculos de mecánica cuántica. A separaciones largas, la contribución dominante del potencial a pares proviene de las interacciones de dispersión multipolar entre momentos eléctricos en un átomo. Todos los términos de la expansión multipolar representan contribuciones atractivas al potencial, y el término dominante varía como r^{-6} , que describe la interacción dipolo-dipolo. Términos de orden superior como r^{-8} o r^{-10} representan interacciones dipolo-cuadrupolo o cuadrupolo-cuadrupolo respectivamente, pero sus contribuciones son, en general, más pequeñas que el término r^{-6} [27], por lo que solo nos enfocaremos en este término en lo que respecta a la contribución atractiva del potencial a pares.

Cálculos rigurosos de la interacción repulsiva de corto alcance representan una gran dificultad, sin embargo a distancias relativamente cortas de r puede ajustarse adecuadamente por una función exponencial de la forma $\exp(-r/r_0)$ donde r_0 es un parámetro de rango. En lo que respecta a simulaciones numéricas es conveniente sustituir esta función por una repulsión a corto alcance dada por una ley de potencia inversa r^{-n} , en particular se utiliza r^{-12} porque puede implementarse de forma computacional de manera muy eficiente como el cuadrado de r^{-6} .

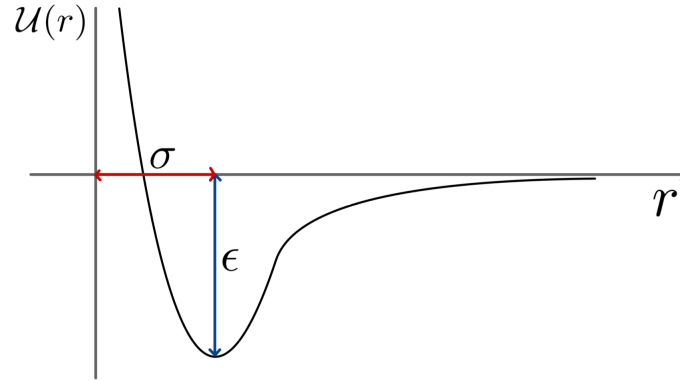


Figura 2.1: Gráfica del potencial de Lennard-Jones, ϵ indica la profundidad de pozo y σ el parámetro de colisión.

Motivados por la discusión anterior introducimos al **potencial de Lennard-Jones (LJ)**

$$\mathcal{U}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.14)$$

siendo σ el llamado **parámetro de colisión** y ϵ es la **profundidad de pozo** del potencial en el valor mínimo de $\mathcal{U}(r)$ como se muestra en la figura 2.1, mientras que r es la distancia de separación entre un par de átomos. El potencial de LJ proporciona una descripción muy precisa de la interacción a pares entre átomos de gases nobles y moléculas cuasiesféricas como el metano [27], además puede utilizarse para modelar moléculas de sustancias reales que se construyen a partir de múltiples sitios de interacción de LJ.

2.2.3 Fuerzas intramoleculares

Además de las interacciones que ya hemos comentado, son de suma importancia las **fuerzas de enlace**, responsables de la unión de los átomos en una molécula (enlaces iónicos, metálicos y covalentes principalmente). De manera que, para producir un cambio químico en alguna sustancia, hemos de vencerlas.

2.2.4 Modelo generalizado de las fuerzas moleculares

Una función de energía potencial que modela las interacciones entre moléculas se puede representar, de manera general, a través de

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = & \underbrace{\sum_{\text{bnd}} k_{ij}^{\text{bnd}} (r_{ij} - r_{ij0})^2}_{U_{\text{Bond}}} \\ & + \underbrace{\sum_{\text{ang}} k_{ijk}^{\text{ang}} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk0})^2}_{U_{\text{Angle}}} \\ & + \underbrace{\sum_{\text{dihe}} k_{ijkl}^{\text{dihe}} [1 + \cos(n_{ijkl}\phi_{ijkl} + \delta_{ijkl})]}_{U_{\text{Dihedral}}} \\ & + \underbrace{\sum_i \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]}_{U_{\text{LJ}}} \\ & + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia de separación entre el i -ésimo y el j -ésimo átomo. El término U_{Bond} representa la energía potencial de interacción debida a las oscilaciones de los átomos i y j en torno a las **longitudes de enlace** en equilibrio r_{ij0} , donde k_{ij}^{bnd} es la constante de fuerza; U_{Angle} corresponde con la energía de oscilación de tres átomos i , j y k al rededor del **ángulo de enlace** en equilibrio θ_{ijk0} , donde k_{ijk}^{ang} es la constante de fuerza para la versión armónica del potencial angular; el tercer término U_{Dihedral} es la **energía de rotación torsional** de cuatro átomos i , j , k y l al rededor del enlace central, donde k_{ijkl}^{dihe} es la correspondiente constante de fuerza, ϕ_{ijkl} es el ángulo entre los planos generados por las ternas de átomos ijk y jkl , δ_{ijkl0} es el ángulo donde el potencial pasa a través de su valor mínimo y n_{ijkl} es la multiplicidad, la cual indica el número de valores mínimos en el término a medida que el enlace gira 360 grados; el penúltimo término U_{LJ} representa las **interacciones LJ** entre átomos, donde σ_{ij} y ϵ_{ij} son los parámetros de longitud y energía correspondientes; el último término representa la **interacción de Coulomb** con q_i las cargas eléctricas y ϵ_r la permitividad eléctrica del medio. Llamaremos **campo de fuerzas** al conjunto comprendido por la función de energía potencial $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ y sus correspondientes parámetros $\left\{ r_{ij0}, k_{ij}^{\text{bnd}}, \theta_{ijk0}, k_{ijk}^{\text{ang}}, k_{ijkl}^{\text{dihe}}, \phi_{ijkl}, \delta_{ijkl0}, n_{ijkl}, \sigma_{ij}, \epsilon_{ij}, q_i, \epsilon_r \right\}$.

2.3 Termodinámica y Mecánica Estadística Clásica de sistemas en equilibrio

2.3.1 Elementos básicos de Termodinámica

El objeto de estudio de la Termodinámica son los sistemas macroscópicos, dichos sistemas se describen a partir de un conjunto de variables macroscópicas llamadas **variables termodinámicas**. La termodinámica es una teoría fenomenológica así que cuando nos encontremos en este contexto, omitiremos las componentes microscópicas del sistema, dicho en otras palabras, veremos a los sistemas como si fueran *cajas negras*. Todo sistema se encuentra delimitado por fronteras, que llamaremos **paredes**, estas se encargan de distinguir a la porción del universo bajo estudio del resto, a ese resto le llamamos **los alrededores del sistema**.

En Termodinámica del equilibrio nos interesamos por aquellas situaciones en que todas las variables termodinámicas del sistema de interés permanecen constantes en el tiempo, cuando esto ocurre diremos que el sistema está en **equilibrio termodinámico**.

Asimismo pueden existir interacciones entre un par de sistemas, por ejemplo pueden intercambiar energía mecánica. Este tipo de interacciones puede clasificarse de acuerdo con la naturaleza de las paredes; cuando únicamente se permite el intercambio de energía no mecánica diremos que los sistemas están en **contacto térmico**.

Decimos que dos sistemas están en **equilibrio térmico** cuando están en contacto térmico y cada uno de ellos permanece en equilibrio termodinámico. Esta definición nos permite enunciar la **Ley Cero de la termodinámica**: *Si dos sistemas termodinámicos están en equilibrio térmico con un tercero de manera separada, entonces los primeros dos están en equilibrio térmico entre sí*. En otras palabras, el equilibrio térmico es transitivo.

Una **función de estado** es un campo escalar que toma valores en el espacio definido por las variables termodinámicas del sistema. La ley cero de la termodinámica tiene como corolario la existencia de una función de estado que llamamos **temperatura** y denotaremos por T , intuitivamente esta función de estado nos permite medir el grado de calentamiento relativo de un sistema.

Las variables termodinámicas que utilicemos para describir a un sistema macroscópico dependen de la naturaleza del mismo, por ejemplo para un gas ideal, además de la temperatura debemos referirnos a la presión P , el volumen V y el número de partículas N . O por ejemplo en un gas paramagnético debemos referirnos, además de las anteriores a la intensidad de campo magnético H y a la magnetización M para tener una descripción del estado termodinámico del sistema.

2.3.2 Elementos básicos de Mecánica Estadística Clásica

Dado que todos los sistemas termodinámicos se componen por partículas microscópicas, es interesante cuestionarnos si, a través de la resolución de las ecuaciones de movimiento (2.1) asociadas a cada partícula en el sistema, nosotros podemos recuperar la descripción que nos ofrece la termodinámica.

Una de las principales complicaciones al momento de enfrentar este problema es que la inmensa cantidad de partículas que componen al sistema ($\sim 10^{23}$) hace imposible la resolución de las ecuaciones de movimiento de manera analítica, por otro lado, ni siquiera con las herramientas computacionales actuales más poderosas seríamos capaces de resolver las 10^{23} ecuaciones de movimiento de forma numérica [24], no obstante es posible para un número menor de partículas.

Ante este problema la Mecánica Estadística Clásica de sistemas en equilibrio (MEC) funge como un *punte* entre el mundo microscópico y el mundo macroscópico. Para ello la MEC establece que para cada **estado macroscópico** de un sistema termodinámico caracterizado por las variables macroscópicas $(E, P, V, N, T, \dots)$ corresponde un conjunto de **microestados** accesibles caracterizados por las variables canónicas del sistema $\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$.

Si Γ es el espacio fase correspondiente con el sistema físico, entonces podemos “imaginar” que el conjunto de microestados accesibles al estado macroscópico (o estado de equilibrio) es una colección inmensa de puntos $\mathbf{x} \in \Gamma$.

Definimos un **ensamble** como un conjunto enorme de copias del sistema tales que cada elemento del ensamble yace en algún estado microscópico accesible al estado de equilibrio $(E, P, V, N, T, \dots)$, denotaremos por Ω a este conjunto de microestados.

Promedio de ensamble

Sea pues, la MEC postula que para toda variable macroscópica A_M existe alguna observable clásica $A(\mathbf{x})$, de tal manera que

$$A_M = \langle A(\mathbf{x}) \rangle_{\text{Ens}} := \int_{\Omega} \rho(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) d^{6N}x, \quad (2.16)$$

donde $\langle A(\mathbf{x}) \rangle_{\text{Ens}}$ es llamado **promedio de ensamble** y $\rho(\mathbf{x})$ es una función de distribución de probabilidad (fdp) en Ω que satisface la ecuación de Liouville [24].

La forma funcional de la fdp, $\rho(\mathbf{x})$, depende de la naturaleza del ensamble, en este trabajo usaremos los ensambles canónico e isobárico-isotérmico. En seguida mencionamos los más representativos.

Ensamble microcanónico

Es un ensamble compuesto por subsistemas cuyas paredes son aislantes, es decir, no intercambia energía ni materia con sus alrededores. Bajo estas condiciones el hamiltoniano del sistema es una constante de movimiento

$$H(\mathbf{x}) = E \quad (2.17)$$

de manera que la región Ω es la hipersuperficie en el espacio fase definida por la ecuación (2.17). La fdp para un ensamble microcanónico está dada por

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{\int_{\Gamma} \delta(H(\mathbf{x}) - E) d^{6N}x}, \quad (2.18)$$

en este ensamble las variables termodinámicas (N, V, E) permaneces constantes.

Ensamble canónico

En este ensamble las copias del sistema bajo estudio poseen paredes diatérmicas (permiten el intercambio de energía en forma de calor) y está en contacto térmico con una fuente térmica a temperatura T . En este caso las variables termodinámicas (N, V, T) permaneces constantes. La fdp para un ensamble canónico está dada por

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{e^{-\beta H(\mathbf{x})}}{\int_{D(V)^N \times \mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta H(\mathbf{x})} d^{6N}x}, \quad (2.19)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ con k_B la **constante de Boltzmann** y $D(V)$ es la región espacial de volumen V que contiene a las partículas.

Ensamble isobárico-isotérmico

En este ensamble el sistema posee paredes diatérmicas, flexibles (el volumen del sistema puede cambiar) y está en contacto térmico con una fuente térmica a temperatura T . En este caso las variables termodinámicas (N, P, T) permaneces constantes y su fdp es

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{e^{-\beta[PV + H(\mathbf{x})]}}{\int_0^\infty \int_{D(V)^N \times \mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta[PV + H(\mathbf{x})]} d^{6N}x dV}. \quad (2.20)$$

Llamaremos **parámetros de control** al conjunto de variables termodinámicas que permanecen constantes en un ensamble.

Promedio temporal e hipótesis ergódica

Supongamos que, de alguna manera, podemos conocer la solución a las ecuaciones de movimiento del sistema, esto es podemos encontrar una curva $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ que satisfaga las ecuaciones (2.10) asociadas al sistema físico que estamos estudiando.

Dada una observable clásica $A(\mathbf{x})$, definimos su **promedio temporal** como

$$\langle A(\mathbf{x}) \rangle_{\text{Temp}} := \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(\mathbf{x}(t)) dt \right]. \quad (2.21)$$

Decimos que un sistema es **ergódico** si en un intervalo de tiempo infinito la curva solución $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ atraviesa por todos los microestados accesibles al macroestado de equilibrio Ω en el espacio fase. En lo que sigue supondremos que los sistemas bajo estudio son ergódicos.

La **Hipótesis Ergódica** (HE) establece que para sistemas ergódicos y para toda observable clásica $A(\mathbf{x})$, su promedio de ensamble es igual que su promedio temporal

$$\langle A(\mathbf{x}) \rangle_{\text{Ens}} = \langle A(\mathbf{x}) \rangle_{\text{Temp}} . \quad (2.22)$$

2.4 Transporte de masa

2.4.1 Difusión y autodifusión

La **difusividad** o **transporte de masa** es un proceso físico que describe el flujo neto de una especie química, ya sean átomos, iones o moléculas, dentro un medio.

A nivel mesoscópico dicho proceso es descrito por las **Leyes de Fick** [30]

$$\mathbf{J} = -D\nabla c(\mathbf{r}, t) \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(\mathbf{r}, t) \quad (2.24)$$

donde $\mathbf{J}$ es la densidad de flujo de masa, $c(\mathbf{r}, t)$ es la concentración de especie que se difunde. La ecuación (2.23) establece que el flujo ocurre desde una región de mayor concentración hacia regiones de menor concentración. Por su parte, la ecuación (2.24), también conocida como **ecuación de difusión**, describe la evolución espacial y temporal de la concentración.

La difusión es un proceso que no requiere de algún aporte energético externo, sino que, a nivel microscópico, el desplazamiento de las moléculas difusoras se debe a las colisiones térmicas con las partículas vecinas. Esto último da como resultado una fuerza neta sobre la molécula difusora que, por tanto, alcanza una velocidad neta. Por estos motivos el fenómeno de difusión es a menudo explotado para examinar las trayectorias y el movimiento de objetos nanoscópicos individuales en materia blanda y/o ambientes biológicos en una escala de longitud molecular.

El proceso difusivo continúa hasta que el sistema alcanza el equilibrio, y así la concentración de la mezcla es espacialmente uniforme. Una vez alcanzada esta etapa, las

moléculas difusoras continúan su movimiento, dando lugar al fenómeno de **autodifusión** caracterizado por el **coeficiente de difusión**, que denotamos por D . En el estudio de dispersiones es importante el conocimiento del coeficiente de difusión ya que nos proporciona información sobre los aspectos dinámicos de la mezcla: a través de D es posible modelar procesos de transporte en líquidos reales y otros sistemas tales como sistemas biológicos. También es una pieza clave para la comprensión de las interacciones solvente-soluto, y en lo que concierne a los fullerenos estudiados en esta tesis, nos permite monitorear la estabilidad de las nanoestructuras.

Existen varios métodos para la medición experimental del coeficiente de difusión, usualmente dichas técnicas se diseñan con base en las características de las especies difusoras, o bien tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas del sistema. Por ejemplo: en el estudio de moléculas fluorescentes se puede utilizar la espectroscopía de correlación de fluorescencia de barrido [31]; mediante celdas PVT [32] se pueden estudiar gases densos y líquidos; por medio de variaciones espaciales en una secuencia de pulsos [33] es posible analizar sistemas de difusión unidimensionales; asimismo la cromatografía de gases [34] se utiliza en gases, líquidos y sólidos.

2.4.2 Desplazamiento cuadrático medio

En el marco de la física estadística, la manera más común de estudiar el movimiento de las moléculas que están sujetas a un proceso de colisiones aleatorias con sus vecinas (movimiento browniano) y por tanto el fenómeno de autodifusión, es por medio del llamado **desplazamiento cuadrático medio** (MSD, del inglés Mean Squared Displacement), definido como

$$\text{MSD}(t) := \langle |\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle, \quad (2.25)$$

esta función fue introducida por Einstein en 1905 para estudiar al movimiento browniano [35].

El MSD se encarga de cuantificar la desviación de la posición de una partícula con respecto a una posición de referencia en el tiempo, así que nos permite monitorear la extensión espacial del movimiento aleatorio de una partícula, en ese sentido podemos interpretar al MSD como una medida de la porción espacial del sistema que ha sido *explorada* por las partículas difusoras.

Y en vista de que las partículas difusoras pueden estar sujetas a otro tipo de interacciones además de los procesos de colisión, el MSD nos puede proporcionar información referente a la condición dinámica de dichas partículas, por ejemplo si se encuentran sujetas a alguna fuerza advectiva (es decir, una fuerza originada por el movimiento en bulto de un fluido), o si las partículas difusoras se encuentran confinadas en alguna región del sistema.

A nivel experimental, el MSD puede ser medido por medio de la técnica de dispersión de neutrones [36] o de la espectroscopía de correlación de fotones [37].

2.4.3 Comportamientos típicos del MSD

La forma funcional del MSD depende de muchos factores: de las interacciones entre moléculas o átomos, de la geometría de las moléculas, de su masa, de las condiciones termodinámicas: la temperatura, la presión, la concentración de partículas difusoras en la mezcla. Motivados por esta observación vale la pena presentar los comportamientos que son típicos del MSD e interpretarlos de manera física.

A tiempos cortos el MSD presenta, típicamente, un comportamiento cuadrático con el tiempo

$$\text{MSD}(t) \sim t^2, \quad (2.26)$$

este es el llamado **movimiento balístico**, o de **partícula libre**, esto ocurre así porque, luego de recibir su primer impulso, el movimiento de las partículas difusoras no se ve afectado significativamente por alguna otra interacción con sus vecinas hasta antes de volver a colisionar. En ese lapso podemos pensar que la partícula se desplaza libremente, como consecuencia se obtiene la ecuación (2.26)

A tiempos largos, la gráfica del MSD se puede comportar como alguna de las siguientes tres formas:

El primero que comentaremos es conocido como proceso **subdifusivo**, en el cual la función de MSD presenta una forma dada por

$$\text{MSD}(t) \sim t^a, \quad (2.27)$$

donde $a < 1$. La concavidad dirigida hacia abajo de la gráfica del MSD, como se muestra en la figura 2.2, nos indica que la distancia de la partícula relativa a su posición inicial no

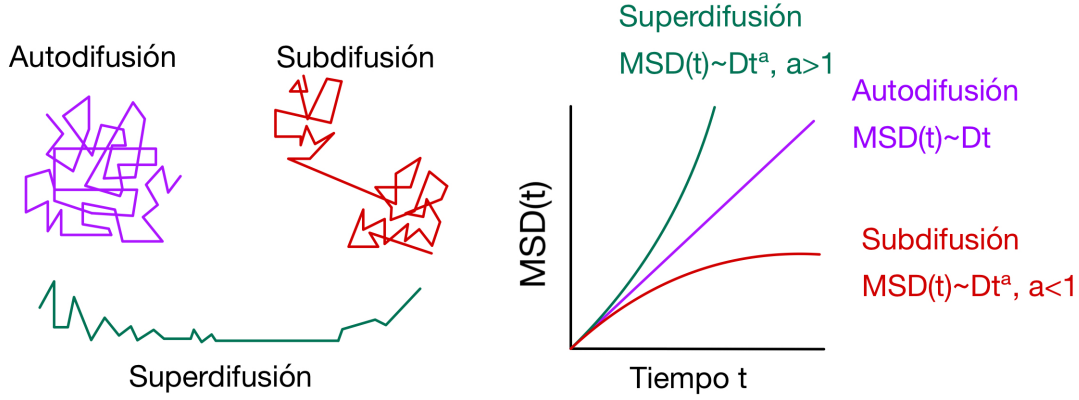


Figura 2.2: Diferentes formas del MSD asociadas con los diversos caminos moleculares.

varía considerablemente, lo que a nivel físico significa que la partícula difusora se encuentra confinada dentro de alguna región del sistema.

También podemos encontrar un comportamiento conocido como **superdifusivo**, en este caso el MSD se manifiesta de acuerdo con la siguiente regla de correspondencia

$$\text{MSD}(t) \sim t^a, \quad (2.28)$$

donde $a > 1$. En este caso, la convexidad de la curva del MSD como función del tiempo, como se muestra en 2.2, nos indica que la partícula difusora está siendo arrastrada por otro tipo de fuerzas, además de las colisiones que sufre a causa de sus vecinas, este arrastre puede deberse al flujo del fluido, un arrastre electromagnético, o puede ser un efecto de la presión.

Los dos comportamientos anteriores del MSD forman parte de lo que se conoce como **Difusión Anómala**, que es una generalización del concepto de autodifusión y nos ha permitido tener un entendimiento más profundo sobre el proceso de transporte de masa en sistemas con moléculas que poseen una estructura cada vez más compleja [38, 39].

Finalmente podemos encontrar un comportamiento lineal con el tiempo del MSD,

$$\text{MSD}(t) \sim t, \quad (2.29)$$

este comportamiento nos indica que, en efecto, el movimiento de las partículas se debe a un proceso de **difusión pura**, o **autodifusión**.

2.4.4 Relación de Einstein

La observación de que el MSD se comporta de manera lineal con el tiempo en el proceso de autodifusión puede demostrarse a partir de la ecuación de difusión (2.24). Para demostrar este hecho podemos resolver dicha ecuación diferencial sujeta a la siguiente condición inicial

$$c(\mathbf{r}, 0) = \delta^3(\mathbf{r})$$

Su solución esta dada por

$$c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp \left[-\frac{r^2}{4Dt} \right], \quad (2.30)$$

esta función define una fdp de las posiciones de las partículas difusoras, luego podemos evaluar el desplazamiento cuadrático medio, pues se define como el promedio de la observable $|\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2$, el resultado es conocido como **relación de Einstein** [23]

$$\langle |\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle = 6Dt. \quad (2.31)$$

La ecuación (2.31) puede generalizarse como

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t + t_0) - \mathbf{r}(t_0)|^2 \rangle}{6t}, \quad (2.32)$$

lo que se justifica por el hecho de que a tiempos largos el sistema alcanza el equilibrio, y así las partículas difusivas presentan un proceso de autodifusión.

De esta manera se vuelve más clara la relación entre la comprensión del MSD y el coeficiente de difusión: la relación de Einstein nos indica que, para tiempos largos, el coeficiente de difusión está relacionado con la pendiente del MSD. Por tanto es posible conocer D si realizamos un seguimiento de la trayectoria de las partículas difusoras.

Relaciones de Green-Kubo y funciones de correlación temporal

En la teoría de los fenómenos de transporte surgen las **relaciones de Green-Kubo**, que nos permiten relacionar la desviación cuadrática media de cualquier observable clásica $A(t)$ dependiente del tiempo con una integral sobre su correspondiente función de correlación temporal [40] a través de la siguiente ecuación

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [A(t+t_0) - A(t_0)]^2 \rangle}{2t} = \int_0^\infty dt \langle \dot{A}(t+t_0) \dot{A}(t_0) \rangle. \quad (2.33)$$

donde $\langle \dots \rangle$ indica un promedio de ensamble, y el miembro derecho de la ecuación (2.33) es la **función de correlación temporal** de $A(t)$.

Esta ecuación es de mucha utilidad, pues nos proporciona dos métodos para calcular coeficientes de transporte, siempre y cuando tengamos identificada a la observable clásica $A(\mathbf{x})$. Por ejemplo para calcular el coeficiente de viscosidad de corte η [41]

$$\eta = \beta V \int_0^\infty dt \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle, \quad (2.34)$$

donde V es el volumen del sistema, y P_{xy} son los elementos de matriz (fuera de la diagonal) del tensor de presiones definido por

$$P_{xy} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} - \sum_{i>j}^N (x_i - x_j) \frac{\partial u_{ij}}{\partial y_j}, \quad (2.35)$$

donde p_{ix} es una componente del momento $\mathbf{p}_i$, m_i la masa, u_{ij} es el potencial de interacción a pares, siendo x_i y y_j componentes del vector $\mathbf{r}_i$.

Para calcular el coeficiente de difusión podemos usar la relación de Einstein (2.32) y, combinando con (2.33) obtenemos la fórmula para calcular D en términos de la función de autocorrelación temporal de la velocidad [23]

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt. \quad (2.36)$$

En esta tesis obtenemos el coeficiente de difusión a través de la relación de Einstein por medio del MSD. Este enfoque nos ofrece varias ventajas: a través del análisis del MSD podemos identificar qué tan lejos se desplazarán las partículas en una unidad de tiempo dada; por la complejidad de las interacciones entre las moléculas es muy probable que se manifiesten los comportamientos difusivos que hemos comentado ya, y las concavidades en las gráficas del MSD nos permiten monitorear el modo difusivo en que se encuentren los fullerenos; además nos permite extraer de forma directa el coeficiente de difusión.

Capítulo 3

Método de simulación y sistemas a estudiar

En este capítulo presentaremos el método de simulación molecular que utilizamos en esta tesis. A continuación ahondaremos en los sistemas físicos a estudiar: hablaremos brevemente de la historia de los fullerenos y mencionaremos algunas de sus propiedades. Luego presentaremos a los derivados de fullerenos estudiados, comentaremos algunas de sus propiedades particuales y los modelos de simulación utilizados para reprentar a las estructuras moleculares estudiadas. En lo posterior presentamos a los modelos SPC/E y SPC/ ϵ de la molécula del agua: mencionamos sobre sus parámetros de interacción y sus capacidades para reproducir propiedades físicas. En las siguientes secciones indicamos los detalles generales de las simulaciones de los sistemas fullereno-agua, mostramos el protocolo de simulación y concluimos con un análisis breve sobre el efecto del radio de corte en las propiedades de interés.

3.1 Dinámica molecular

La **Dinámica Molecular** (DM) es un método de simulación computacional que nos permite analizar el comportamiento de un sistema físico a través de la resolución numérica de las ecuaciones de movimiento de las partículas que lo constituyen. Algunos de los primeros investigadores en aplicar este método fueron Fermi-Pasta-Ulam en 1955, quienes realizaban investigaciones sobre el proceso de termalización de un sólido [42]. Tiempo después, entre los años 1957 y 1959, encontramos trabajos realizados por Alder

y Wainwright [43, 44] quienes estudiando sistemas de esfera dura demostraron la existencia de la transición de fase sólido-líquido, y la lista de hallazgos gracias al método de DM continúa.

La DM nos permite realizar “experimentos” numéricos utilizando modelos que se aproximan a un sistema real. Algunas de las ventajas que nos ofrece DM es que nos permite diseñar experimentos “fáciles” de configurar. Es suficiente con variar algunos parámetros para obtener nuevas condiciones para el sistema bajo estudio, asimismo nos permite acceder a condiciones extremas de manera directa, tales como altas temperaturas o altas presiones. Por otro lado, entre las desventajas de DM es que los resultados pueden estar sesgados con respecto a los valores experimentales si el tiempo de simulación no es el suficiente como para generar una cantidad adecuada de microestados, además podemos estar limitados en cuanto al poder computacional de nuestros equipos.

Con el discurrir del tiempo la evolución de DM se ha beneficiado por el avance del cómputo de alto rendimiento, en la actualidad existe un amplio catálogo de software de acceso libre para variantes de cálculo de DM, así como diferentes algoritmos para controlar variables tales como la presión y la temperatura; en la red podemos encontrar DL_POLY [45], LAMMPS [46], NAMD [47], entre otros. El paquete de simulación que utilizamos fue GROMACS [21, 22].

3.1.1 Aspectos generales en DM

La tarea principal de DM es resolver de forma numérica las ecuaciones de movimiento, ya sean (2.3) o (2.10) de un sistema compuesto por N partículas interactuantes. Es importante tomar en cuenta los siguiente aspectos al momento de realizar una simulación:

- **El campo de fuerzas:** Debemos considerar modelos que consigan reproducir de forma precisa las propiedades físico-químicas de las sustancias que estemos estudiando. Es recomendable tener presente el poder computacional que tengamos a nuestro alcance para así elegir un modelo que no sobreexija a nuestros equipos.
- **El cálculo de energías y fuerzas:** Es importante que los cálculos se hagan con precisión y eficiencia para reducir costos computacionales y de almacenamiento.
- **El algoritmo de integración:** El algoritmo para resolver las ecuaciones de movimiento

numéricamente debe elegirse de tal manera que se realicen los cálculos de forma precisa, y que se satisfaga la condición de conservación de la energía con buena precisión.

3.1.2 Condiciones iniciales y minimización de la energía

Primeramente necesitamos establecer las condiciones iniciales del sistema $\mathbf{x}(0) = (\mathbf{r}_1(0), \dots, \mathbf{r}_N(0), \dots, \mathbf{p}_1(0), \dots, \mathbf{p}_N(0))$.

La elección de las condiciones iniciales se ve motivada por buscar aquella configuración en que el sistema corresponda con la fase de la materia de la sustancia que estemos estudiando, alternativamente, podemos comenzar con coordenadas aleatorias y restringir la distancia entre partículas para evitar fuerzas repulsivas fuertes al inicio de la simulación.

El método utilizado en este trabajo se conoce como **descenso más pronunciado**, y viene implementado en GROMACS, este método nos permite hallar configuraciones en donde la energía potencial del sistema es mínima. El algoritmo consiste en lo siguiente:

Definimos un vector $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ con las $3N$ coordenadas de todos los átomos en el sistema. Luego definimos un *desplazamiento máximo inicial* h_0 , y procedemos a calcular las fuerzas $\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N)$ sobre cada átomo así como la energía potencial del sistema.

Calculamos un nuevo conjunto de posiciones mediante la siguiente fórmula de recurrencia

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \frac{\mathbf{F}_n}{\max(|\mathbf{F}_n|)} h_n, \quad (3.1)$$

donde h_n es el desplazamiento máximo y $\max(|\mathbf{F}_n|)$ es la magnitud de la fuerza más grande de entre todo el conjunto de valores de las partículas del sistema. Entonces calculamos las fuerzas y la energía para las nuevas posiciones, y procedemos a aplicar el siguiente criterio:

- Si $U_{n+1} < U_n$, las nuevas posiciones son aceptadas y redefinimos $h_{n+1} = 1.2h_n$
- Si $U_{n+1} \geq U_n$, las nuevas posiciones son rechazadas y redefinimos $h_{n+1} = 0.2h_n$

El algoritmo termina cuando se ha realizado un número de evaluaciones especificado por el usuario, o bien cuando los valores absolutos de las componentes de las fuerzas $\mathbf{F}_i$ son menores que un valor específico dado ϵ . Un valor razonable para ϵ puede ser estimado a partir de la raíz cuadrática media de la fuerza f que experimenta un oscilador armónico a temperatura T , dada por

$$f = 2\pi\nu\sqrt{2mk_{\text{B}}T}, \quad (3.2)$$

donde ν es la frecuencia de oscilación y m la masa reducida.

Las velocidades iniciales también son determinadas por GROMACS, para realizar esta tarea el programa genera un conjunto de velocidades atómicas iniciales $\{v_i\}$ con $i = 1, \dots, 3N$ por medio una distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann a una temperatura absoluta dada T

$$p(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_{\text{B}}T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2kT}\right). \quad (3.3)$$

Para conseguir este muestreo se genera un conjunto de números aleatorios *distribuidos normalmente*¹. Estos últimos se obtienen mediante el siguiente algoritmo: se suman seis números aleatorios R_k contenidos en el intervalo $0 \leq R_k < 1$ y se resta 6.0 a dicha suma, luego el resultado es multiplicado por la desviación estándar de las velocidades $\sqrt{k_{\text{B}}T/m_i}$. Dado que la energía total resultante no corresponderá exactamente con la temperatura T requerida, se procede a hacer la siguiente corrección: primero se procede a remover el movimiento del centro de masa, y entonces todas las velocidades se reescalan de tal manera que la nueva energía total corresponda exactamente con T de acuerdo con la fórmula

$$K = \frac{1}{2}N_{\text{df}}k_{\text{B}}T, \quad (3.4)$$

donde $N_{\text{df}} = 3N - N_{\text{c}} - N_{\text{com}}$ es el número de grados de libertad del sistema con N el número de átomos del sistema, N_{c} el número de constricciones impuestas sobre el sistema y N_{com} los grados de libertad del centro de masa que fueron removidos, usualmente $N_{\text{com}} = 6$ dado que removemos el movimiento de traslación y rotación (este último respecto al centro de masa).

3.1.3 Paso de tiempo y algoritmos de integración

Una vez determinadas las condiciones iniciales del sistema procedemos a discretizar el tiempo en intervalos de ancho δt , llamado **paso de tiempo**, un criterio fundamental para elegir el tamaño del paso de integración es que $\delta \ll t_0$, donde t_0 es el tiempo que le toma a una partícula desplazarse una distancia comparable a su diámetro.

¹Es decir, que se obtienen a partir de una distribución normal, también llamada Gaussiana.

Lo que hacemos ahora es realizar un desarrollo en serie de Taylor para $\mathbf{r}(t + \delta t)$ al rededor de $\delta t = 0$ y procedemos a realizar algunas operaciones algebraicas. Este procedimiento nos conduce a diferentes algoritmos de integración; por mencionar algunos tenemos el **algoritmo de Verlet** [48] descrito por las ecuaciones

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + O(\delta t^4) \\ \mathbf{v}(t) &= \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2),\end{aligned}\tag{3.5}$$

también tenemos el **algoritmo de velocidades de Verlet** [49]

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \delta t \left[\frac{\mathbf{a}(t + \delta t) + \mathbf{a}(t)}{2} \right]\end{aligned}\tag{3.6}$$

y por último mencionaremos el **algoritmo de Leap-Frog** [50]

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t + \delta t/2) \\ \mathbf{v}(t + \delta t/2) &= \mathbf{v}(t - \delta t/2) + \delta t \mathbf{a}(t) \\ \mathbf{v}(t) &\approx \frac{1}{2} [\mathbf{v}(t + \delta t/2) + \mathbf{v}(t - \delta t/2)].\end{aligned}\tag{3.7}$$

De esta manera obtendremos las posiciones y las velocidades de las partículas $\mathbf{r}_i(t)$ y $\mathbf{v}_i(t)$ en cada instante de tiempo, lo que significa obtener una trayectoria σ en el espacio fase Γ , más aún, todos los puntos en σ son microestados accesibles al estado de equilibrio definido por los parámetros de control. Ya que hemos generado nuestro muestreo, podemos utilizar la Hipótesis Ergódica para calcular las cantidades macroscópicas de nuestro interés.

3.1.4 Condiciones de frontera periódicas, radio de corte y convención de imagen mínima

Luego de discutir algunos aspectos relacionados con DM es importante cuestionarse de qué manera podemos extraer la información macroscópica de los sistemas bajo estudio a partir de la resolución numérica de las ecuaciones de movimiento de un conjunto comprendido por alrededor de entre 100 y 10^4 átomos. Para lograr este objetivo hemos de utilizar un conjunto de herramientas matemáticas, que describiremos a continuación.

Como ya se ha mencionado, en DM se suelen realizar simulaciones de entre 100 y 10^4 átomos, luego de determinar el número de partículas a simular es importante definir una región en que las partículas pueda desplazarse, por ejemplo si estamos tratando con

3 dimensiones espaciales, la región disponible para el desplazamiento puede ser una caja cúbica, un paralelepípedo, un cilindro circular recto de una altura dada, y muchas otras. Sin embargo delimitar el movimiento de las partículas en una región acotada puede traer consigo efectos de borde, y nosotros necesitamos evitar tales efectos en la mayor medida de lo posible.

Sea pues, procedemos a introducir las **condiciones de frontera periódicas**, para ello confinamos el movimiento de los N átomos a una región $D(V)$ con volumen V , que llamaremos la *celda primaria* [40]. Es importante que la forma geométrica de la celda primaria pueda formar un teselado, es decir que sea capaz de recubrir el plano 2D o el espacio 3D. Por ejemplo, para sistemas 2D podemos utilizar triángulos o hexágonos; similarmente para recubrir el espacio 3D podemos usar paralelepípedos u octaedros truncados.

Una vez definida la forma de la celda primaria, procederemos a rodear aquella con más celdas (con la misma forma y el mismo número de átomos, los cuales son *imágenes* de los átomos en la celda primaria), regularmente siguiendo un patrón que permite recubrir todo el espacio, a estas nuevas celdas les llamaremos *celdas imagen*. Así es como podemos imaginar a la celda primaria a ser replicada de forma periódica en todas las direcciones para formar un muestreo macroscópico de la sustancia de interés. Esta periodicidad se va a extender a las posiciones y los momentos de los átomos imagen en las celdas. Desde luego, cuan compleja sea la forma de la celda primaria, el costo computacional de la simulación se puede elevar, en lo que sigue trataremos solamente condiciones de frontera utilizando celdas cúbicas.

Las celdas están separadas por fronteras abiertas, así que los átomos y sus imágenes pueden salir y entrar libremente en cualquiera de las celdas, sin embargo el número de átomos N en cada celda permanecerá constante gracias a la periodicidad de las posiciones y los momentos, pues cuando un átomo abandona la celda primaria una imagen entra a través de la cara opuesta como se muestra en la figura 3.1.

Para realizar el cálculo de fuerzas y energía debemos tomar en cuenta las interacciones entre los átomos en la celda primaria y las imágenes, sin embargo llevar a cabo todos estos cálculos suele ser costoso (hablando en términos de almacenamiento y eficiencia) e inclusive poco práctico puesto que las interacciones entre pares pueden ser muy débiles a una adecuada distancia de separación. Lo que haremos es delimitar las interacciones de un átomo dado con sus vecinos por medio de un *radio de corte* r_c , el cual define una esfera centrada en el átomo dado, y únicamente consideraremos las interacciones de aquellos

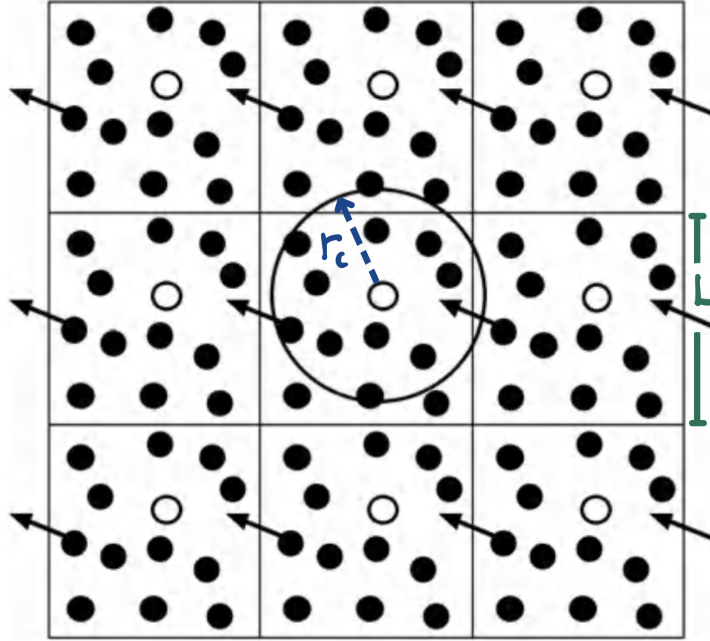


Figura 3.1: Condiciones de frontera periódicas usadas en simulaciones computacionales [27], donde r_c indica el radio de corte y L la longitud de la celda.

átomos vecinos que estén dentro de dicha esfera, (véase figura 3.1), este proceso se conoce como **convención de imagen mínima**, cabe mencionar que para celdas cúbicas el radio de corte tiene un valor máximo de $L/2$, donde L es la longitud de lado de la celda.

3.1.5 Simulación de ensambles NVT y NPT

En los puntos anteriores hemos comentado cómo obtener una solución numérica que corresponde con un subsistema del ensamble microcanónico, queda abierta la pregunta acerca de cómo generar soluciones para otro tipo de ensambles, en esta subsección comentaremos brevemente sobre las simulaciones a condiciones NVT y NPT.

Termostatos

Para obtener un muestreo de microestados en el ensamble canónico debemos idear algún mecanismo para imitar el efecto de la fuente térmica. Debemos introducir un “agente” adicional en el Hamiltoniano del sistema para tener un control sobre la energía cinética instantánea del sistema, y por tanto de la temperatura, ello se consigue añadiendo un par de variables canónicas auxiliares (s, p_s) , donde s es adimensional y p_s tiene unidades de

acción. Definimos así al **Hamiltoniano de Nosé**

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s, \quad (3.8)$$

esta función hamiltoniana da como resultado un nuevo conjunto de ecuaciones de movimiento,

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \\ \dot{s} &= \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \\ \dot{p}_s &= -\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial s} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^3} - \frac{gkT}{s} = \frac{1}{s} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gkT \right], \end{aligned} \quad (3.9)$$

las **ecuaciones de Nosé**. Dado que $\mathcal{H}_N$ imita el efecto del baño térmico controlando las fluctuaciones en la energía cinética, el mecanismo de $\mathcal{H}_N$ es conocido como **mecanismo de termostatzación** o **termostato**. Es conveniente introducir un conjunto de nuevas variables dadas por

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s}, \quad dt' = \frac{dt}{s}, \quad \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} = \frac{d\eta}{dt'}, \quad p_s = p_\eta, \quad (3.10)$$

además redefinimos $g = dN$, así obtenemos un nuevo conjunto de ecuaciones de movimiento

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q} \\ \dot{p}_\eta &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNkT, \end{aligned} \quad (3.11)$$

las **ecuaciones de Nosé-Hoover**, que dan origen al **termostato de Nosé-Hoover** [51], mecanismo que será de gran utilidad en nuestras simulaciones.

Barostatos

Similarmente para generar muestreos de microestados de un ensamble isobárico-isotérmico existen mecanismos para controlar la presión del sistema, los **barostatos**. En lo que se refiere a este trabajo usaremos el **barostato de Parrinello-Rahman** [24, 52, 53].

A modo de ilustración comentaremos un barostato propuesto por Andersen [54] en el contexto de la formulación lagrangiana. Supongamos un sistema con partículas puntuales contenidas en una caja cúbica de volumen V , para construir el *lagrangiano extendido* comenzamos reescalando las posiciones y las velocidades de los átomos como

$$\boldsymbol{\tau}_i = V^{-1/3} \mathbf{r}_i, \quad \dot{\boldsymbol{\tau}}_i = V^{-1/3} \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (3.12)$$

luego V será tratado como una coordenada generalizada adicional. De esta manera el sistema extendido puede visualizarse como uno cuyo volumen fluctúa en contra de una presión externa fija igual a P_{ext} . Con base en esta imagen, el Lagrangiano del sistema tiene la siguiente forma

$$L(\boldsymbol{\tau}^N, \dot{\boldsymbol{\tau}}^N, V, \dot{V}) = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N |\dot{\boldsymbol{\tau}}_i|^2 + \frac{1}{2} W \dot{V}^2 - V_N(V^{1/3} \boldsymbol{\tau}^N) - P_{\text{ext}} V, \quad (3.13)$$

donde las cantidades $\frac{1}{2} W \dot{V}^2$ y $P_{\text{ext}} V$ son, respectivamente, la energía cinética y potencial asociadas con la coordenada V , con W un factor inercial que juega el papel de la *masa* en el término de la energía cinética.

Las ecuaciones de movimiento están dadas por

$$\begin{aligned} \ddot{\boldsymbol{\tau}}_i &= \frac{\mathbf{F}_i}{m V^{1/3}} - \frac{2}{3V} \dot{V} \dot{\boldsymbol{\tau}}_i, \\ W \ddot{V} &= \frac{m}{3V^{1/3}} \sum_{i=1}^N |\dot{\boldsymbol{\tau}}_i|^2 + \frac{1}{3V^{2/3}} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\tau}_i \cdot \mathbf{F}_i - P_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

ahora las ecuaciones de movimiento de las partículas están acopladas a la nueva variable V . Para una mejor interpretación de la última ecuación de movimiento es mejor expresarla en términos de las coordenadas sin reescalar

$$W \ddot{V} = \frac{m}{3V} \sum_{i=1}^N |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i - P_{\text{ext}}, \quad (3.15)$$

los primeros dos términos del miembro derecho se relacionan con la presión interna del sistema de acuerdo con la *ecuación del virial*, por tanto

$$\ddot{V} = \frac{1}{W} (P - P_{\text{ext}}), \quad (3.16)$$

así que la diferencia entre la presión interna y externa representa la “fuerza” responsable del cambio del volumen en el sistema. Cuando se realiza un promedio sobre una ventana de tiempo suficientemente grande, la “fuerza” debe anularse, y el valor medio de la presión interna será igual al valor preestablecido de la presión P_{ext} .

3.1.6 El algoritmo general en DM

Una vez establecido el número de partículas, el tipo de ensamble, el campo de fuerzas (ver subsección 2.2.4) y las condiciones iniciales, se procede a generar un muestreo de microestados para luego extraer las propiedades macroscópicas del sistema, este es el proceso que usualmente se sigue en simulaciones de DM, y se resume en la figura 3.2.

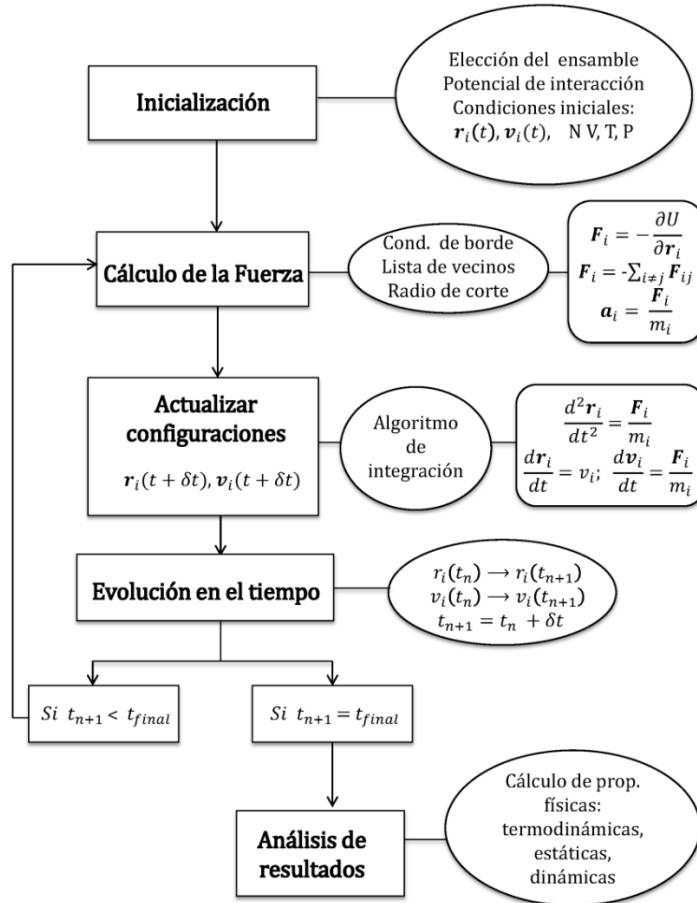


Figura 3.2: Esquema general de un algoritmo de DM.

Para finalizar esta sección vale la pena mencionar que el método de DM es muy

adecuado para el estudio del fenómeno de difusión en virtud de que nos permite almacenar las coordenadas de los átomos en función del tiempo, y con ello podemos calcular el MSD, que posteriormente nos permiten analizar la dinámica de las moléculas de interés así como extraer el coeficiente de difusión por medio de la relación de Einstein. El paquete GROMACS nos ofrece la posibilidad de calcular el MSD a partir de las coordenadas de los átomos situados en cada molécula, y también tomando en cuenta las coordenadas de los centro de masa de las moléculas, en este trabajo hemos explotado las dos opciones para obtener nuestros resultados.

En las secciones posteriores, así como en los apéndices C y D usaremos la etiqueta **ATM** para indicar los cálculos en donde se tomaron en cuenta las coordenadas de los átomos en cada molécula y la etiqueta **CM** para señalar los cálculos realizados con las coordenadas de los centros de masa de las moléculas.

3.2 Fullereno prístino y sus derivados

3.2.1 Fullerenos y el buckminsterfullereno

Los **fullerenos** son estructuras moleculares compuestas por átomos de carbono (C), que por medio enlaces covalentes adoptan alguna forma geométrica; estas moléculas fueron el tercer alótropo descubierto, después del grafito y el diamante. Su descubrimiento se lo debemos a H. W. Kroto y colaboradores [4], quienes en 1985 realizaron un experimento que consistió en hacer incidir un pulso láser enfocado hacia un disco de grafito rotatorio inmerso en un flujo de helio con alta densidad, de esta manera obtuvieron la vaporización de varias especies compuestas por átomos de C que se caracterizaron por espectroscopía de masas.

En el experimento fueron observados cúmulos de hasta 190 átomos de C, y un hecho interesante es que para clusters con más de 40 átomos solamente fueron detectadas aquellas estructuras con un número par de átomos. Como puede apreciarse en la figura 3.3, la estructura con 60 átomos de carbono fue la más abundante. Durante algún tiempo no había alguna propuesta convincente que explicara esta molécula, finalmente la estructura que se propuso fue la de un icosaedro truncado, como se muestra en la figura 3.4, misma que fue confirmada por cristalografía de rayos X [26].

Inspirado de su forma geométrica, el C_{60} es llamado **buckminsterfullereno**,

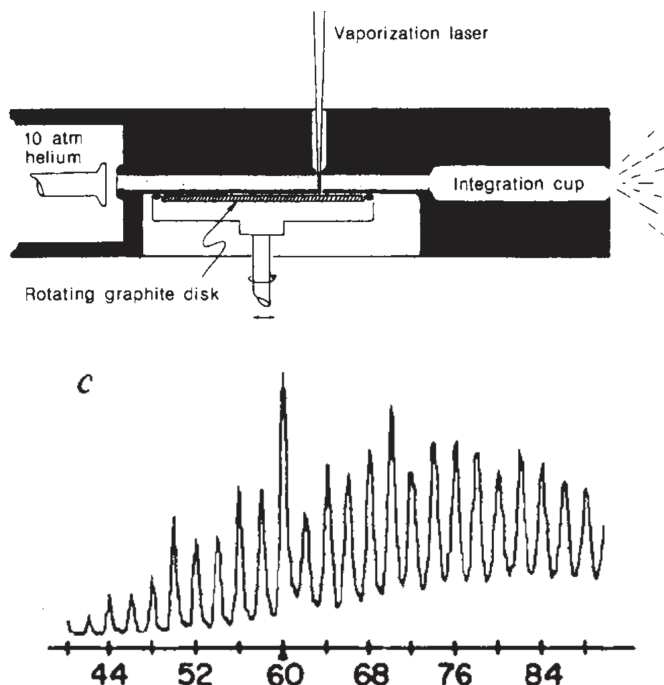


Figura 3.3: Esquema del montaje experimental para el descubrimiento de fullerenos y gráfica de números de átomos de carbono por cúmulos obtenidos mediante espectroscopía de masa medidos en el experimento de H. W. Kroto y colaboradores [4].

en honor al arquitecto americano Buckminster Fuller, autor de los domos geodésicos. Los fullerenos han sido encontrados en el espacio interestelar, observados por el equipo de astrónomos de la NASA encargados del Telescopio Spitzer quienes localizaron a las moléculas en la nebulosa planetaria Tc 1 [55], y cuyos hallazgos fueron comprobados por Y. Zhang y S. Kwoh de la Universidad de Hong Kong, que estudiaron los espectros infrarrojos del Spitzer Heritage Archive [56]. Adicionalmente, pese a las condiciones extremas en que fueron descubiertos los fullerenos, los fullerenos también han sido encontrados en nuestro planeta, a saber, en una roca precámbrica rica en carbono, de Rusia [57]. Con respecto a la producción de fullerenos, podemos encontrar tres principales metodologías: el método de Huffman–Krätschmer (evaporación de carbono) [58]; el método de combustión incompleta de benceno en oxígeno [59]; y el método de microondas [60].

Por su naturaleza hidrofóbica, los fullerenos tienen una buena solubilidad en solventes orgánicos como el cloroformo o el benceno, sin embargo para solventes polares han representado un gran desafío, en particular presentan una muy baja solubilidad en agua,

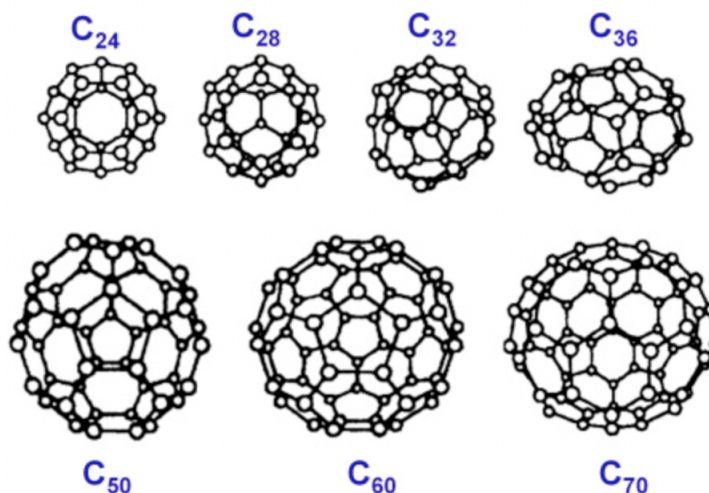


Figura 3.4: Estructuras moleculares de distintos fullerenos [64].

de aproximadamente 1.3×10^{-11} gr/lt [61], lo que es un obstáculo para sus aplicaciones biomédicas. Para abordar este problema se suele optar por alguna de las dos siguientes líneas: un método químico, la modificación de la estructura molecular de los fullerenos introduciendo sustituyentes solubles en agua [62, 63]; o bien un método físico que consiste en mezclar el agua con agentes solubilizantes solubles en agua [65, 66].

3.2.2 Heterofullerenos

En este trabajo nos enfocamos en estudiar la difusión de **heterofullerenos** que son moléculas a base de fullerenos en donde se modifica la estructura molecular original, sustituyendo uno o más átomos de C por otra especie química. Estas nuevas especies preservan esencialmente las propiedades de su hermana mayor que son útiles en las aplicaciones biológicas, adicionalmente se pueden mejorar otras propiedades fisicoquímicas de interés.

Los heterofullerenos que estudiaremos en esta tesis son el **triazafullereno** $C_{57}N_3$, el **fluorofullereno** $C_{60}F_{18}$ y los **fullerenoles** $C_{60}(OH)_n$ (con $n = 12, 14, 20, 24$).

El $C_{57}N_3$ es interesante por ser un fullereno que puede producirse a escala industrial por medio de un método de síntesis a partir de precursores planos, desarrollado por G. Otero y colaboradores [67]. Tales heterofullerenos son aplicables para dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, a saber, pueden usarse como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de evolución de oxígeno (REO),

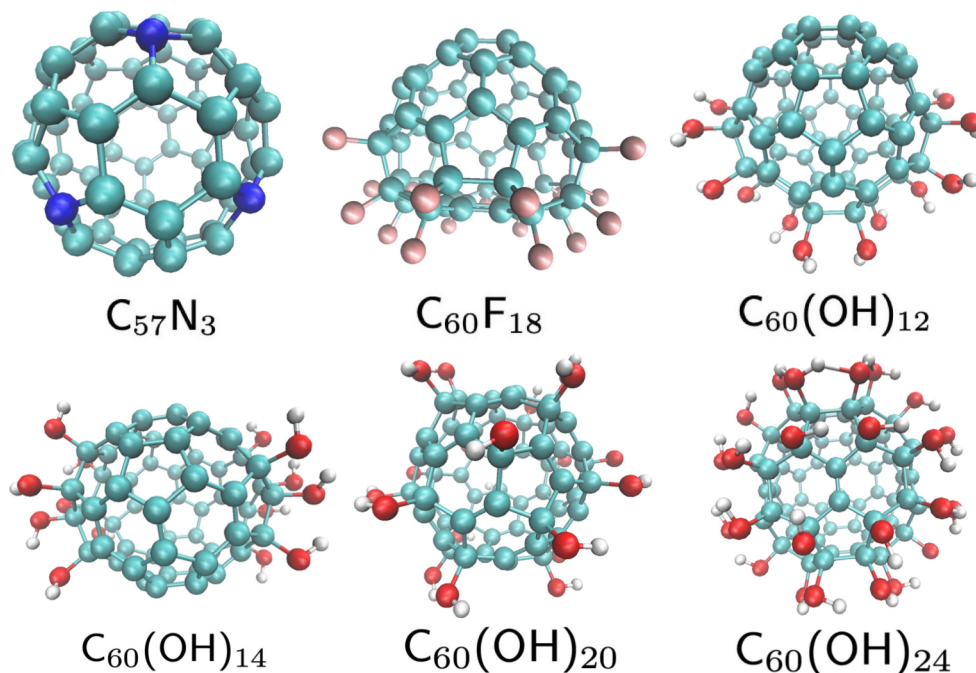


Figura 3.5: Derivados de fullereno estudiados en este trabajo.

dichas reacciones son esenciales para lograr una buena actividad electrocatalítica, y así obtener sistemas estables de celdas de combustible y baterías de metal-aire [68].

El $C_{60}F_{18}$ es una de las principales formas estables de los fluorofullerenos, además de los $C_{60}F_{36}$ y $C_{60}F_{48}$ [69]. Esta especie química fue observada por primera vez, junto con el $C_{60}F_{36}$ (ambos en su forma de óxido) en el espectro de masas de una muestra de fluorofullerenos mixtos que accidentalmente habían sido tratados con metanol [70]; se ha encontrado que los fluorofullerenos poseen una solubilidad del orden de 3 gr/lt en varios solventes [71]. Debido a su alta electronegatividad, las moléculas de fluorofullereno forman fácilmente iones y complejos de transferencia de carga, en los que actúan como aceptores de electrones, destruyendo excitones de manera eficiente y formando portadores de carga, lo que los hace esenciales en el dopaje superficial controlado. Los procesos de fluoración dan como resultado un aumento significativo de la electronegatividad de la molécula de fullereno y proporcionan un ajuste fino de sus propiedades electrónicas y ópticas [72].

Los fullerenos fluorados son de especial importancia en las tecnologías de micro-electrónica a nanoescala pues son capaces de hibridarse con superficies de silicio. Los átomos de fluor en la red del fullereno otorgan la propiedad de aceptor de electrones, lo que fa-

cilita atrapar y retener electrones durante largos periodos, y por tanto puedan usarse en la creación de baterías solares. Otra propiedad muy importante es su alto potencial de oxidación, haciéndolos adecuados para su uso como material de electrodo en baterías de litio [73].

Los fullerenoles $C_{60}(OH)_n$ son estructuras moleculares que han llamado la atención de los investigadores por sus propiedades estructurales y electrónicas. Los fullerenoles fueron los primeros derivados de fullereno solubles en agua en ser sintetizados por medio de la reacción de fullerenos con NaOH acuoso en presencia de hidróxido de tetrabutylamonio (TBAH) [74]. En la actualidad se han desarrollado más métodos para su producción, como el método de síntesis en condiciones ácidas [75]; o el método de calentamiento con peróxido de hidrógeno [76]. La solubilidad de los fullerenos en agua se consigue a través de la hidroxilación superficial del fullereno prístino y se han alcanzado valores de hasta 58.9 gr/lt [76]. Algunas de las propiedades más interesantes de los fullerenoles son su naturaleza anfifílica, su excelente biocompatibilidad, su pH neutro, tienen efectos antiflogísticos y antialérgicos, su naturaleza fototóxica y citotóxica; que pueden aprovecharse en la terapia fototérmica, en la obtención de imágenes del cáncer, pueden inhibir la duplicación del ADN y reducir el crecimiento excesivo de huesos en los bordes de las articulaciones que causan artritis, además son útiles en el tratamiento de enfermedades neurodegenerativas [18].

3.2.3 Modelos de las estructuras moleculares estudiadas

Para estudiar el fenómeno de difusión realizando simulaciones de DM, es necesario contar con una serie de modelos computacionales para las estructuras moleculares. Todos los modelos de fullerenos empleados en este trabajo son atomísticos y las interacciones se describen por la función generalizada de energía potencial (ver subsección 2.2.4).

El modelo del C_{60} prístino que usamos fue desarrollado por L. Monticelli [77], el cual ha optimizado modelos anteriores [78], haciendo coincidir con los datos de las energías libres de transferencias entre el fullereno y diferentes solventes, además reproduce resultados razonables para las propiedades de estado sólido y para los resultados de fuerza media en una membrana lipídica. El modelo de Monticelli tiene cargas parciales iguales a cero en todos los átomos de C, las distancias de enlace son tomadas de datos de experimentos de Resonancia Magnética Nuclear [79] y las constantes de fuerza de enlace y los parámetros LJ para la interacción C-C fueron tomadas del campo de fuerzas OPLS-AA [80].

Para describir al $C_{57}N_3$ asignamos las cargas eléctricas parciales reportadas en [68], como se ilustran en la figura 3.6, y hemos asignado el valor de $q_C = +0.39$ e en los átomos de C para lograr moléculas con una carga eléctrica neutra. Para las interacciones LJ tenemos dos tipos de parámetros: para las interacciones no-enlazantes entre átomos C-C hemos tomado los parámetros de [81, 82] y para las interacciones N-N hemos considerado los parámetros del campo de fuerzas DREIDING [83]; para las interacciones 1-4 LJ, que son las interacciones entre pares de átomos dentro de una molécula que están separadas por tres enlaces, hemos empleado los parámetros del campo de fuerzas GROMOS 53A5-6 [84].

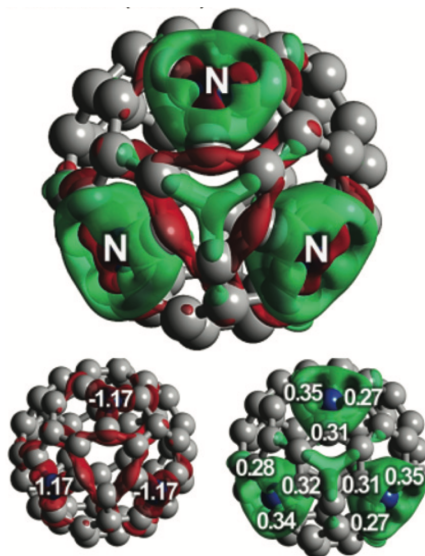


Figura 3.6: Ilustración tomada de [68]. Se muestra la distribución de carga eléctrica en el heterofullereno $C_{57}N_3$. Las regiones verdes indican las cargas sobre los átomos de C, las regiones color rojo indican las cargas sobre los átomos de N; ambas están dadas en unidades de e.

Para los heterofullerenos $C_{60}F_{18}$, $C_{60}(OH)_n$ [$n = 12; 14; 20; 24$], los parámetros del campo de fuerzas fueron tomados del repositorio *Automated Topology Builder* (ATB), cuya validación se detalla en [85–87]. En nuestro caso, usamos esta información como entrada para también evaluar el comportamiento de la difusión al emplear estos parámetros. Si contáramos con datos experimentales podríamos dilucidar la capacidad de estos parámetros para producir valores de difusión experimentales. Al momento, estos resultados constituyen la predicción de dinámica molecular.

Diámetro y masa de los fullerenos estudiados

En la siguiente tabla se muestra el diámetro y la masa aproximada de los fullerenos estudiados en este trabajo. Los diámetros se calcularon mediante el software VMD [88] a partir de los modelos de simulación extraídos de ATB y las masas se calcularon a partir del peso atómico estándar reportado en la base de datos de NIST [89].

Tabla 3.1: Diámetro y masa de los fullerenos estudiados.

Fullereno	Diámetro (Å)	Masa (uma)
C ₆₀	7.14	720.64
C ₅₇ N ₃	7.14	726.62
C ₆₀ F ₁₈	10.24	1062.61
C ₆₀ (OH) ₁₂	11.33	924.72
C ₆₀ (OH) ₁₄	11.66	958.74
C ₆₀ (OH) ₂₀	11.14	1060.78
C ₆₀ (OH) ₂₄	11.27	1128.81

3.3 Modelos de agua SPC/E y SPC/ ϵ

Ya hemos comentado un poco sobre el alcance que tienen los métodos de simulación molecular, en particular DM en el estudio de fluidos simples y complejos [24, 90], y en lo que respecta al agua, esta no ha sido la excepción.

Por el rol central que juega el agua en nuestra vida diaria en procesos tan relevantes como el ciclo del agua, la formación de glaciares, su aplicación como un *solvente universal*, su amplia variedad de fases, entre muchas otras, el entendimiento de sus propiedades físicas es de mucho interés para la comunidad científica [91].

Debido al complejo comportamiento del agua en sus propiedades térmicas y de transporte [92], es difícil reproducir todas sus propiedades físicas con un solo modelo, por esa razón es que en la literatura se han propuesto varios modelos para la molécula del agua, como lo son TIP3P [93], TIP4P [94], SPC/E [95] y SPC/ ϵ [96], entre otros.

Para desarrollar algún modelo de agua se escoge, en primer lugar, la forma funcional del potencial de interacción, el cual dicta la geometría de la molécula (distancias de enlace O-H, y el ángulo de enlace), así como el número de cargas eléctricas y su localización en cada molécula (lo que se conoce como *número de sitios*); y en segundo lugar se escoge un conjunto de *propiedades objetivo*, que son las propiedades que se desea reproducir a

partir del modelo. Así pues, se determinan los parámetros de interacción ajustándolos de tal forma que las propiedades obtenidas con el modelo estén de acuerdo con los resultados experimentales. Luego se puede establecer la calidad del modelo con base en las demás propiedades que a partir de él se calculan, y desde luego, comparándolo con las obtenidas al usar otros modelos, como se muestra en [97].

Los modelos de la molécula agua pueden clasificarse de acuerdo con el grado de complejidad en las interacciones, podemos tener modelos rígidos (distancias de enlace fijas), flexibles (distancias de enlace variables), no-polarizables (cargas parciales sobre los átomos de H y O no cambian con el tiempo), de tres sitios (tres cargas eléctricas ubicadas en la molécula), de cuatro sitios (cuatro cargas eléctricas ubicadas en la molécula), y más. En este trabajo nos enfocaremos en los modelos SPC/E y SPC/ ϵ que son rígidos, no-polarizables y de tres sitios.

Los modelos de agua SPC/E y SPC/ ϵ comparten la misma geometría, poseen un ángulo tetraédrico de 109.47° y una distancia de enlace O-H de $1 \text{ \AA}$. Además tienen una carga eléctrica situada a cada átomo, en específico una carga negativa en el átomo de oxígeno y cargas positivas ubicadas en los hidrógenos, y poseen una interacción LJ ubicada en los átomos de oxígeno. El potencial de interacción entre un par moléculas A y B de agua está dado por

$$\mathcal{U}_{AB} = 4\epsilon_{OO} \left[\left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.17)$$

donde r_{OO} es la distancia de separación entre los átomos de oxígeno, q_i es la carga eléctrica ubicada en el sitio i , ϵ_0 es la permitividad en el vacío, y ϵ_{OO} , σ_{OO} son los parámetros LJ para la interacción oxígeno-oxígeno.

En la figura (3.7) se muestra la geometría de la molécula del agua para los modelos SPC/E y SPC/ ϵ . Los modelos difieren por los valores de las cargas eléctricas y los parámetros LJ, que se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.2: Parámetros de los modelos SPC/E y SPC/ ϵ .

	$r_{OH}(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$	$q_H(e)$	$q_O(e)$	$\sigma_{OO}(\text{\AA})$	$\epsilon_{OO}/k_B \text{ (K)}$
SPC/E	1.0	109.47	+0.4238	-0.8476	3.166	78.2
SPC/ ϵ	1.0	109.47	+0.4450	-0.8900	3.1785	84.9

El modelo SPC/E surge como una reparametrización del modelo SPC [99], este

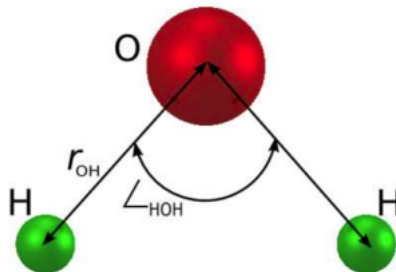


Figura 3.7: Geometría de la molécula SPC/E y SPC/ ϵ del agua [98].

último fue diseñado con el propósito de simular con suficiente precisión al estado líquido del agua, también para que se puedan extender fácilmente sus interacciones con otro tipo de grupos moleculares que se encuentran en las proteínas. Además de preservar las propiedades del SPC, el modelo SPC/E es capaz de mejorar el potencial efectivo de pares, la densidad, la función de distribución radial y el coeficiente de difusión, de hecho es considerado como uno de los modelos de tres sitios que mejor reproducen más propiedades experimentales [97].

El modelo SPC/ ϵ destaca por su capacidad para reproducir con buena precisión los valores experimentales, a diferentes valores de temperatura y presión, de la constante dieléctrica, la compresibilidad isotérmica, el coeficiente de expansión térmica, la tensión superficial, las densidades de coexistencia en la interfaz líquido-vapor, la ecuación de estado del hielo Ih, y la ecuación de estado de la fase líquida a altas presiones [96].

Actualmente se ha comprobado que si el modelo de agua es deficiente para reproducir ciertas propiedades experimentales, tales imprecisiones se trasladarán al combinarse con otro tipo de moléculas [100,101], es por esta razón que hemos seleccionado a los modelos SPC/E y SPC/ ϵ además de su eficiencia en términos de costos computacionales de simulación.

3.4 Detalles generales de las simulaciones

Todas nuestras simulaciones se realizaron con el paquete Gromacs [21,22]. Las ecuaciones de movimiento se resolvieron numéricamente utilizando el algoritmo de integración Leap-Frog [50], se usó un paso de tiempo de 2.0 fs, además consideramos una celda primaria con forma cúbica sujeta a condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones espaciales y un radio de corte de 1.2 nm.

Para las simulaciones a condiciones de número de partículas, presión y temperatura constantes (NPT), usamos el barostato de Parrinello-Rahman [52] con un parámetro de 1.0 ps, por otro lado para las simulaciones a condiciones de número de partículas, volumen y temperatura constante (NVT) empleamos el termostato de Nose-Hoover [51] con un parámetro de 0.5 ps.

Los detalles adicionales como el número de pasos y el tiempo total de simulación, el número de partículas, la presión y la temperatura se indican en el capítulo posterior. Vale la pena mencionar que en las condiciones termodinámicas impuestas a los sistemas, el agua se presenta en su fase líquida con densidad de 1 gr/cm³.

3.5 Protocolo de simulación de sistemas fullerenos-agua

Las simulaciones se llevaron a cabo con el siguiente protocolo que se detalla en el apéndice A:

- **Fullereno en la celda y solvatación:** Se introdujeron N fullerenos en una celda cúbica con longitud de 3.5 nm, luego se amplió la celda a una con longitud de 7 nm. Entonces se agregaron 4181 moléculas de agua y se corroboró que no hubiera traslapes entre moléculas, ni que hubiera moléculas de agua dentro de los fullerenos.
- **Minimización de la energía:** Se utilizó el algoritmo de descenso más pronunciado para establecer las posiciones iniciales de las moléculas, las velocidades iniciales se establecieron de forma aleatoria de acuerdo con una distribución de Maxwell-Boltzmann.
- **Simulación NPT (equilibrio):** Se corrió una simulación a condiciones NPT en una ventana de tiempo de 100 ps a la presión de 1 bar, las temperaturas consideradas se indican más adelante.
- **Simulación NVT (producción):** A a partir de la última configuración de la simulación NPT (en donde la celda tuvo una longitud de lado del orden de 5 nm), se corrió una simulación a condiciones NVT. La temperatura y el número de moléculas de fullerenos variaron dependiendo del estado termodinámico impuesto al sistema y de la concentración deseada.
- **Cálculo del MSD:** Calculamos el MSD tomando en cuenta las coordenadas de los

átomos de cada molécula y tomando en cuenta las coordenadas de los centros de masa de cada molécula.

- **Cálculo del coeficiente de difusión:** Procedimos a analizar las regiones con comportamiento lineal del MSD para cada sistema, y utilizando la relación de Einstein obtuvimos el coeficiente de difusión D .

3.6 Discusión sobre el radio de corte

Para finalizar este capítulo discutiremos brevemento sobre el efecto que tiene el radio de corte al momento de calcular el coeficiente. Para esta prueba hemos elegido al fullereno $C_{60}(OH)_{14}$ por ser el fullereno de mayor tamaño de entre los que hemos estudiado. Las simulaciones se realizaron bajo condiciones NVT a 300 K de temperatura, con una molalidad de 0.0266 mol/kg y un tiempo de simulación de 200 ns en agua SPC/ ϵ . Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Coeficiente de difusión del $C_{60}(OH)_{14}$ en agua SPC/ ϵ calculado a 0.0266 kg/mol y 300 K en función del radio de corte.

r_c (nm)	D (10^{-5} cm ² /s)
1.2	0.1940
1.4	0.1227
1.6	0.0887
1.8	0.1653
2.0	0.1423
2.2	0.0893
2.4	0.0727

Observamos que la elección del radio de corte tiene un efecto en el coeficiente de difusión. En nuestro trabajo elegimos un radio de corte de 1.2 nm en base a los recursos computacionales a nuestro alcance. El tiempo de simulación aumenta significativamente al incrementar el radio de corte: para la simulación con $r_c = 1.2$ nm el tiempo de simulación fue de aproximadamente 3 días, para $r_c = 1.8$ nm fue de aproximadamente 4 días y para $r_c = 2.4$ nm se extendió hasta aproximadamente 10 días utilizando 16 procesadores. El radio de corte elegido en este trabajo es un valor igual o similar usando en estudios de simulación molecular donde se analizan propiedades diferentes a las estudiadas en esta tesis para los derivados de fullerenos [16–18, 96, 102]. Los resultados que presentaremos a continuación son resultados nuevos de dinámica molecular para el MSD y el coeficiente de difusión de los

fullerenos con un modelo de agua que describe correctamente su comportamiento dieléctrico.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo presentamos y discutimos los resultados de las simulaciones, haciendo énfasis en el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de autodifusión en los sistemas que hemos estudiado.

En primer lugar estudiamos agua pura. Mostramos resultados del MSD obtenidos para los modelos SPC/E y SPC/ ϵ y determinamos el coeficiente de difusión de agua a diferentes temperaturas y lo comparamos con datos de simulación de otros autores y con datos experimentales. Enseguida consideramos los detalles técnicos específicos al simular los sistemas fullerenos-agua. Posteriormente presentamos los resultados del MSD de derivados de fullerenos en agua SPC/ ϵ , y discutimos el efecto de la temperatura y de la concentración. Un análisis similar se realiza para el coeficiente de difusión, extraído usando la relación de Einstein. También presentamos un análisis de la distancia relativa entre dos fullerenos y para finalizar este capítulo hacemos una comparación de la difusión del $C_{57}N_3$ en los modelos de agua SPC/E y SPC/ ϵ .

4.1 Autodifusión de la molécula de agua

Con el objetivo de verificar los datos del coeficiente de autodifusión del agua reportados en la literatura [95, 96, 103], realizamos simulaciones NPT de 60 ns usando 500 moléculas a presión de 1 bar y temperaturas 240 K, 280 K y 330 K. En la figura 4.1 se muestra una visualización del sistema.

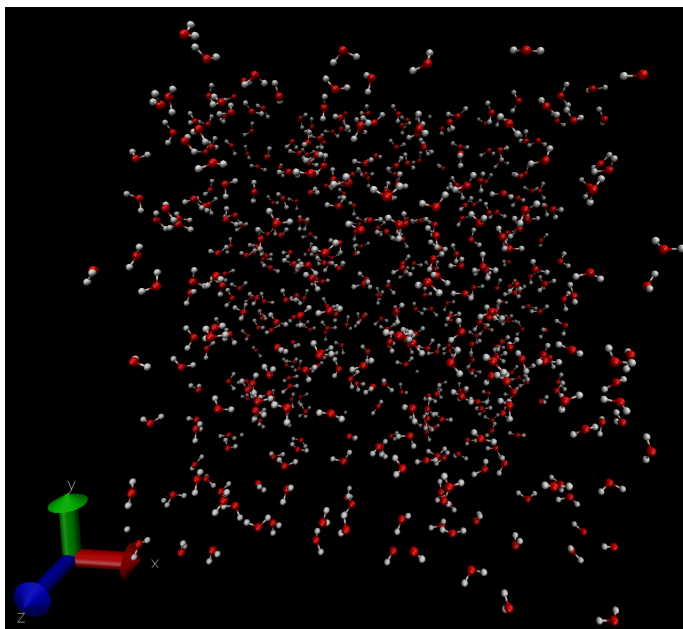


Figura 4.1: Visualización de la simulación de agua.

4.1.1 MSD

En la figura 4.2 mostramos el MSD obtenido usando las coordenadas de los átomos a 280 K usando los modelos SPC/E y SPC/ ϵ . En las gráficas se observa un comportamiento lineal.

Es interesante que en las tres temperaturas estudiadas la pendiente del modelo SPC/E es más inclinada que la del SPC/ ϵ (véase figura C.1), lo que significa que las moléculas del primer modelo son capaces de explorar más regiones del espacio en la misma ventana de tiempo que las moléculas del segundo modelo.

La explicación de las diferencias yace en los parámetros de interacción de LJ y las cargas eléctricas situadas en los átomos. Como se puede apreciar en la tabla 3.3 las interacciones entre moléculas de SPC/E son menos intensas con respecto a las de SPC/ ϵ , en particular el hecho de que el parámetro de colisión σ y la profundidad de pozo ϵ sean menores en el modelo SPC/E permite que las moléculas de agua se esparzan más fácilmente entre ellas.

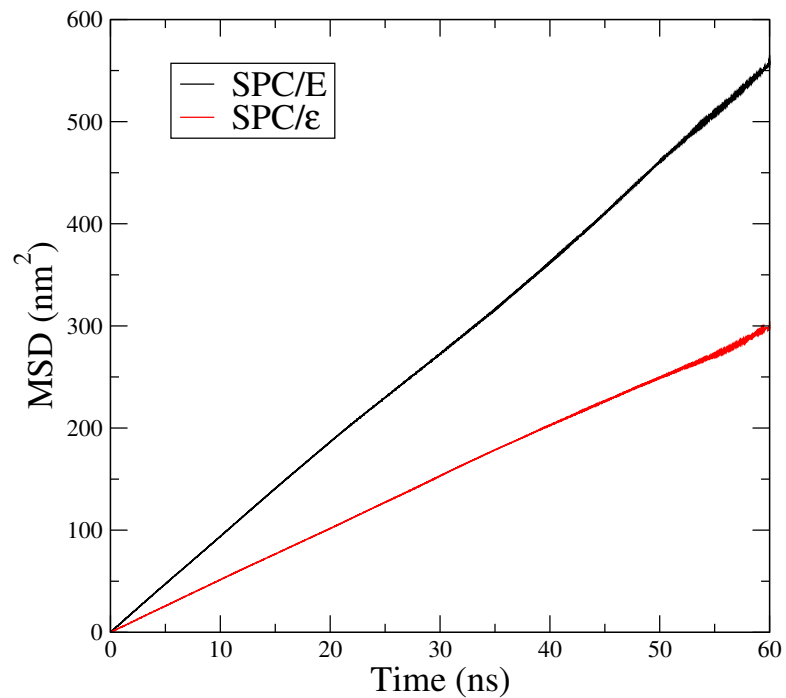


Figura 4.2: MSD de agua SPC/E y SPC/ε a 280 K y 1 bar.

4.1.2 Coeficiente de difusión

En la tabla 4.1 presentamos el coeficiente de difusión del agua obtenido a partir de nuestras simulaciones. Hacemos una comparación con los resultados de las simulaciones de Berendsen, et al. [95] y Fuentes, et al. [96], así como con los valores experimentales reportados [103].

Tabla 4.1: Comparación del coeficiente de difusión del agua en función de la temperatura a 1 bar de presión (la etiqueta [tw] se refiere a los resultados obtenidos en este trabajo).

T (K)	SPC/E [95]	SPC/E [tw]	SPC/ε [96]	SPC/ε [tw]	Valor exp. [103]
D ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)					
240	0.21	0.34	0.10	0.11	0.12
280	1.56	1.51	0.81	0.83	1.40
330	4.32	4.07	3.11	2.89	4.16

En la gráfica 4.3 mostramos la comparación entre los resultados de este trabajo y los resultados reportados en la literatura. Como podemos observar, se logró reproducir el coeficiente de autodifusión de los modelos SPC/E y SPC/ε con una muy buena precisión;

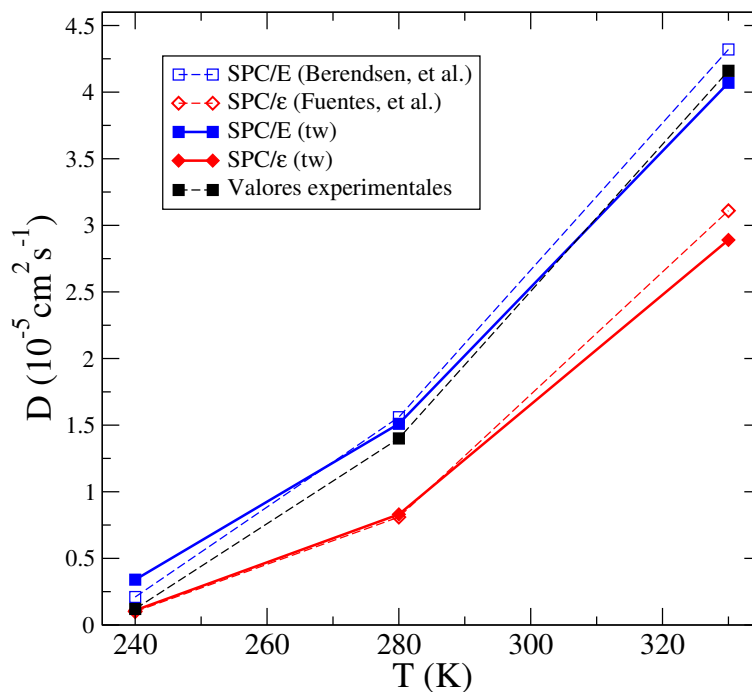


Figura 4.3: Comparación del coeficiente de difusión en función de la temperatura del agua a 1 bar entre los modelos SPC/E, SPC/ε y los valores experimentales.

por otro lado la precisión con la que se reproducen los valores experimentales es considerablemente buena con el modelo SPC/E y con el modelo SPC/ε el valor de D es del mismo orden de magnitud del dato experimental. Aún así, decidimos emplear el modelo SPC/ε por su capacidad para reproducir la constante dieléctrica, recordando que a 300 K y 1 bar es de 80.2 para el modelo SPC/ε mientras que su valor es de 70.8 para SPC/E, y que el valor experimental es de aproximadamente 78.46 [104], y esta propiedad es fundamental en la capacidad de agua para solubilizar otras sustancias.

4.2 Condiciones simuladas: fullereno pristino y derivados de fullereno

Las tablas 4.2 y 4.3 resumen los tiempos de simulación, los modelos de agua, las temperaturas y las concentraciones de fullereno estudiadas. Como unidad de concentración empleamos la molalidad, cuyas unidades son mol de soluto por kilogramo de solvente.

Las molalidades de 0.0266, 0.0664 y 0.1328 mol/kg corresponden con sistemas que

Tabla 4.2: Condiciones termodinámicas de fullerenos simulados en agua SPC/ ϵ con tiempo de simulación de 200 ns.

Fullereno	Temperatura (K)	Molalidad (mol/kg)
C ₆₀	300	0.0266, 0.0664, 0.1328
C ₅₇ N ₃	280, 300, 320, 340, 360	0.0266, 0.0664, 0.1328
C ₆₀ F ₁₈	280, 300, 320, 340, 360	0.0266, 0.2656
C ₆₀ (OH) _n	280, 300, 320, 340, 360	0.0266

Tabla 4.3: Condiciones termodinámicas del heterofullereno C₅₇N₃ con tiempo de simulación de 10 ns.

Fullereno	Modelo de agua	Temperatura (K)	Molalidad (mol/kg)
C ₅₇ N ₃	SPC/E	280, 300, 320, 340, 360	0.0266, 0.0664, 0.1328
	SPC/ ϵ	280, 300, 320, 340, 360	0.0266, 0.0664, 0.1328

contienen $N_{\text{full}} = 2, 5$ y 10 fullerenos respectivamente. Los tiempos de simulación empleados fueron de 10 y 200 ns. Las simulaciones de 200 ns permitieron explorar el compartamiento en una ventana más amplia de tiempo.

4.3 Comportamiento del fullereno prístino

Para comenzar con la discusión de los resultados comentaremos sobre el comportamiento del C₆₀ en agua SPC/ ϵ . De entre las moléculas estudiadas, esta estructura es la más simple, tanto por su forma geométrica, como por su composición en el tipo de átomos.

MSD

En la figura 4.4 mostramos el comportamiento del MSD del C₆₀ en agua SPC/ ϵ a 300 K con tres molalidades distintas, calculado a través del centro de masa de las moléculas de C₆₀. Observamos que a mayor concentración, los fullerenos se desplazan menos distancia como se puede apreciar en los ejes verticales de las gráficas a), b) y c) de la figura 4.4. También es importante prestar atención a la forma del MSD. Para concentraciones de 0.0266 y 0.0664 mol/kg en las gráficas a) y b) observamos un comportamiento difusivo en gran parte de la simulación, excepto cerca de los 175 ns de ambas gráficas. Por otro lado para 0.1328 mol/kg en la gráfica c), en donde la concentración de fullerenos es mayor, observamos que antes de los 100 ns, la pendiente del MSD comienza a decrecer, y este comportamiento continúa hasta los 150 ns, luego los fullerenos tienden a confinarse en una región del sistema. Asociamos este hecho a la formación de cúmulos de moléculas de fullerenos: en tanto que

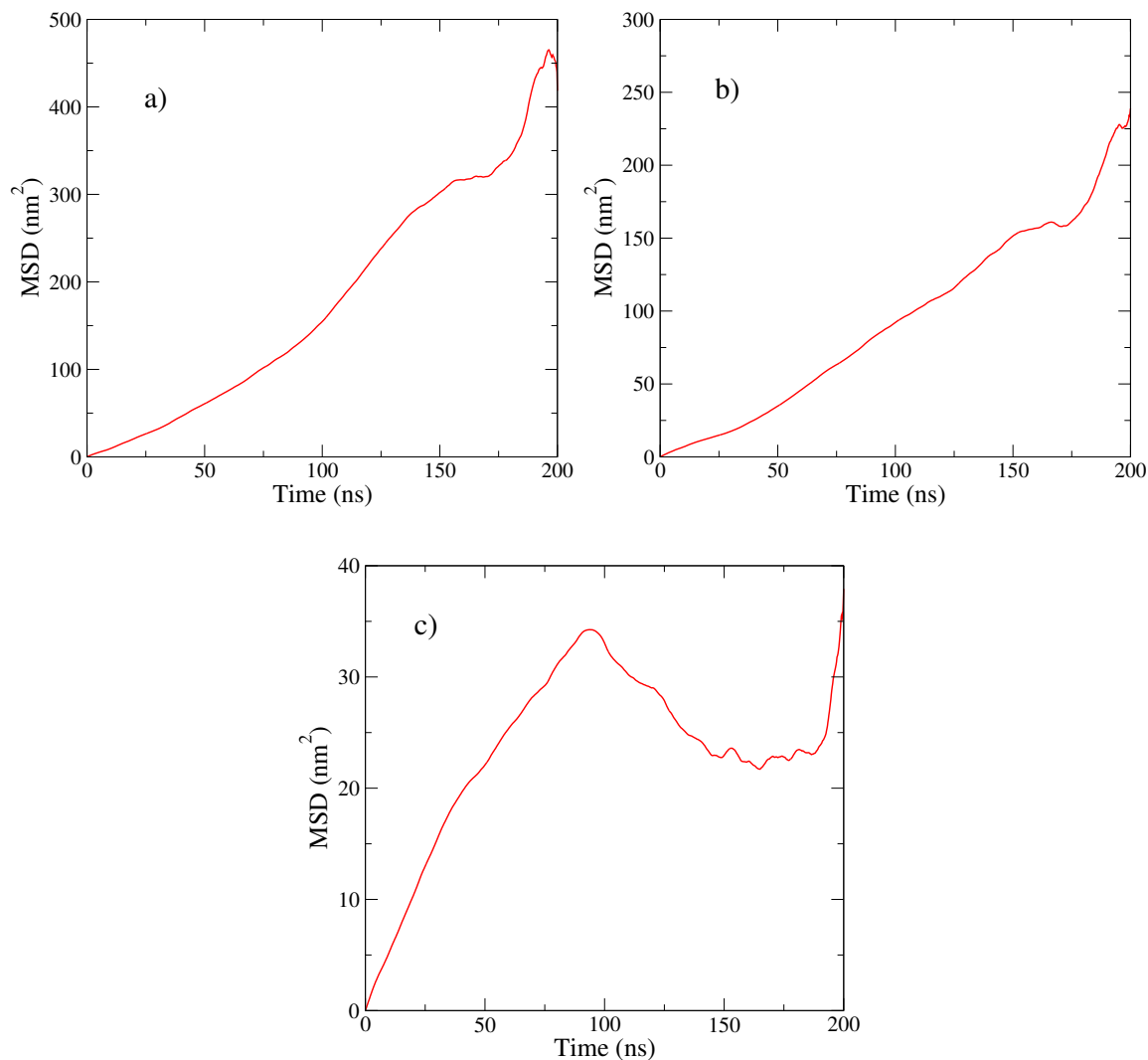


Figura 4.4: MSD del fullereno C_{60} en agua SPC/ ϵ a 300 K en una ventana de 200 ns con molalidades a) 0.0266 mol/kg, b) 0.0664 mol/kg y c) 0.1328 mol/kg.

tenemos más fullerenos en la mezcla, estos se atraen entre sí evitando las interacciones con las moléculas de agua y formando un agregado más masivo.

Coefficiente de difusión

En la tabla 4.4 reportamos el coeficiente de difusión del C_{60} en agua SPC/ ϵ , obtenido al promediar los datos de la tabla D.1 del apéndice D.

Observamos que a mayor concentración, D es menor, y este hecho es consistente con el comportamiento del MSD cuya pendiente es menor para una mayor concentración,

Tabla 4.4: Coeficiente de difusión en función de la concentración del C_{60} en agua SPC/ ϵ a 300 K.

Molalidad (mol/kg)	D ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
0.0266	0.7110
0.0664	0.1699
0.1328	0.0657

entonces el efecto en D será similar. Físicamente esto ocurre por dos razones: la primera es que a medida que aumentamos el número de moléculas de fullerenos en la mezcla, el espacio disponible para su difusión es cada vez menor; por otro lado, cuando aumentamos la concentración las interacciones entre fullerenos predominan sobre las interacciones con las moléculas de agua, afectando al proceso difusivo al ralentizar su desplazamiento en el medio acuoso.

Nuestros datos son bastante comparables con los resultados de simulaciones reportados en [102], a saber de $D_{C_{60}} = 1.27 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ obtenido con la parametrización de Girifalco y de $D_{C_{60}} = 0.82 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ obtenido con los parámetros de Monticelli, que se obtuvieron a condiciones NPT con temperatura de 298 K, presión de 1 atm y molalidad de 0.055 mol/kg utilizando el modelo de agua SPC [99]. Atribuimos la diferencia de nuestros valores con respecto a los resultados previamente citados, en primer lugar al modelo de agua SPC, que predice el coeficiente de autodifusión de agua como $D_{H_2O} = 3.85 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ a 298 K y 1 atm de presión [105], que es mayor a $D_{H_2O} = 1.61 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ del modelo SPC/ ϵ a 300 K y 0.98 atm de presión [96] utilizado en nuestro trabajo, y en segundo lugar a la diferencia en las condiciones termodinámicas, principalmente en la presión.

4.4 Efecto de la temperatura en la difusión de heterofullerenos

Ahora pasemos a discutir sobre el comportamiento difusivo de los heterofullerenos en agua SPC/ ϵ cuando variamos la temperatura del sistema, manteniendo una molalidad de 0.0266 mol/kg. Hemos seleccionado tres especies representativas de los fullerenos estudiados, no obstante en el apéndice C se pueden encontrar las gráficas del MSD de todos los sistemas estudiados.

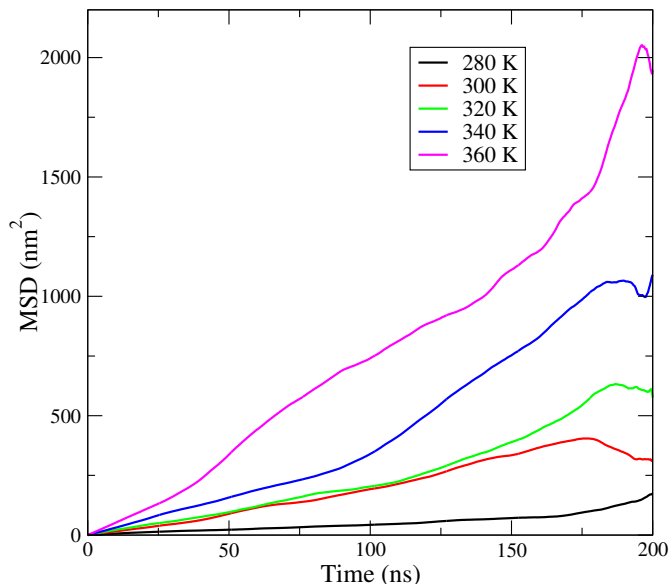


Figura 4.5: MSD del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ϵ en una ventana de 200 ns para $N_{full}=2$ a concentración de 0.0266 mol/kg y varias temperaturas.

MSD del $C_{57}N_3$

Comencemos con el $C_{57}N_3$, en la figura 4.5 se muestra el MSD a distintas temperaturas. En primer lugar notamos que este es aproximadamente lineal hasta llegar a los 175 ns de simulación, a partir de ese punto se presenta un incremento en la pendiente para las temperaturas de 280 K y 360 K, mientras que para las demás temperaturas se presenta una caída.

Ahora bien, un hecho que se aprecia en la figura 4.5 es que a medida que aumentamos la temperatura del sistema, el desplazamiento de los fullerenos es mayor. Además es interesante la gran similitud entre las curvas de 300 K y 320 K, mientras que para las demás temperaturas el MSD es notoriamente diferente.

MSD del $C_{60}F_{18}$

Las gráficas del MSD de $C_{60}F_{18}$ se muestran en la figura 4.6.

Observamos que las moléculas presentan un comportamiento difusivo durante gran parte de la simulación, a excepción del caso de 280 K, en donde observamos un confinamiento de las moléculas de 75 a 150 ns, aspecto que se puede visualizar en la figura C.5 del apéndice C. Al comparar las gráficas del MSD observamos un comportamiento creciente de la pendi-

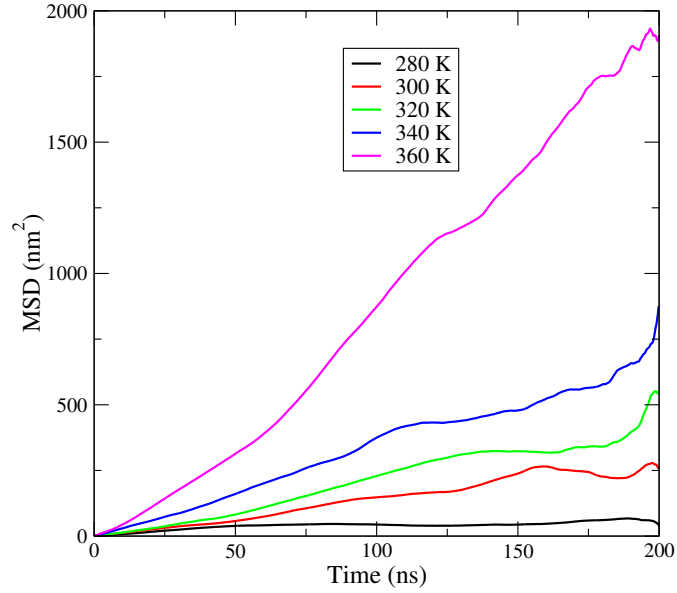


Figura 4.6: MSD del $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ ϵ en una ventana de 200 ns para $N_{full}=2$ a concentración de 0.0266 mol/kg y varias temperaturas.

ente del MSD con la temperatura, indicando que los fullerenos se desplazan mayor distancia a medida que la temperatura se incrementa.

MSD del $C_{60}(OH)_{20}$

Finalmente para el $C_{60}(OH)_{20}$, cuyo MSD se muestra en la figura 4.7, observamos un comportamiento más complejo. En primer lugar, las curvas del MSD a 280 K y 300 K son muy parecidas en los 125 ns de simulación, transcurrido este tiempo observamos una caída en la curva de 300 K, mientras que para 280 K el comportamiento difusivo se mantiene. Por otro lado observamos una gran similitud a las temperatura de 340 K y de 360 K durante 50 ns, sin embargo el desplazamiento es mayor en el primer caso. Para explicar este comportamiento se requiere extender el análisis, por el momento limitaremos esta tesis hasta esta observación.

Es interesante observar el comportamiento del MSD del fullereno $C_{60}(OH)_{20}$ a las temperaturas de 320 K y 360 K. En tales condiciones las moléculas se dispersan de forma difusiva por 80 ns para el primer caso y por 125 ns, luego se observa un comportamiento decreciente en el MSD. Atribuimos este comportamiento a la formación de cúmulos. En este fullereno no se presenta un comportamiento del MSD que sea siempre mayor entre mayor

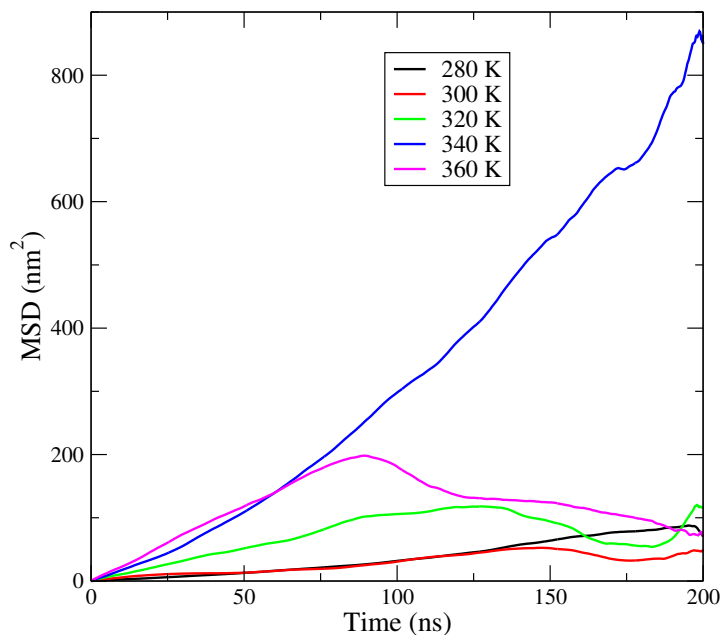


Figura 4.7: MSD del $C_{60}(OH)_{20}$ en agua SPC/ ϵ en una ventana de 200 ns para $N_{full}=2$ a concentración de 0.0266 mol/kg y varias temperaturas.

es la temperatura, sugerimos que se debe a la complicada estructura que posee el fullereno, a las interacciones electrostáticas y de Van der Waals entre el par de moléculas, a la masa de este derivado y a su forma geométrica.

Coefficiente de difusión

Después de realizar las simulaciones y de obtener el MSD para los seis derivados de fullereno, obtuvimos el coeficiente de difusión. Este se presenta en la tabla 4.5 en función de la temperatura. Los datos se graficaron en la figura 4.8.

Tabla 4.5: Coeficiente de difusión de los heterofullerenos estudiados en agua SPC/ ϵ en una mezcla con molalidad de 0.0266 mol/kg en función de la temperatura.

T (K)	$C_{57}N_3$	$C_{60}F_{18}$	$C_{60}(OH)_{12}$	$C_{60}(OH)_{14}$	$C_{60}(OH)_{20}$	$C_{60}(OH)_{24}$
	$D (10^{-5} \text{cm}^2/\text{s})$					
280	0.2020	0.1003	0.0354	0.0396	0.0777	0.1282
300	0.4375	0.3105	0.0589	0.1940	0.0843	0.1077
320	0.5666	0.3886	0.3120	0.3452	0.2176	0.1125
340	1.2074	0.6583	0.4140	0.2730	0.5953	0.3080
360	2.3368	1.5741	0.2957	0.8430	0.3922	0.5048

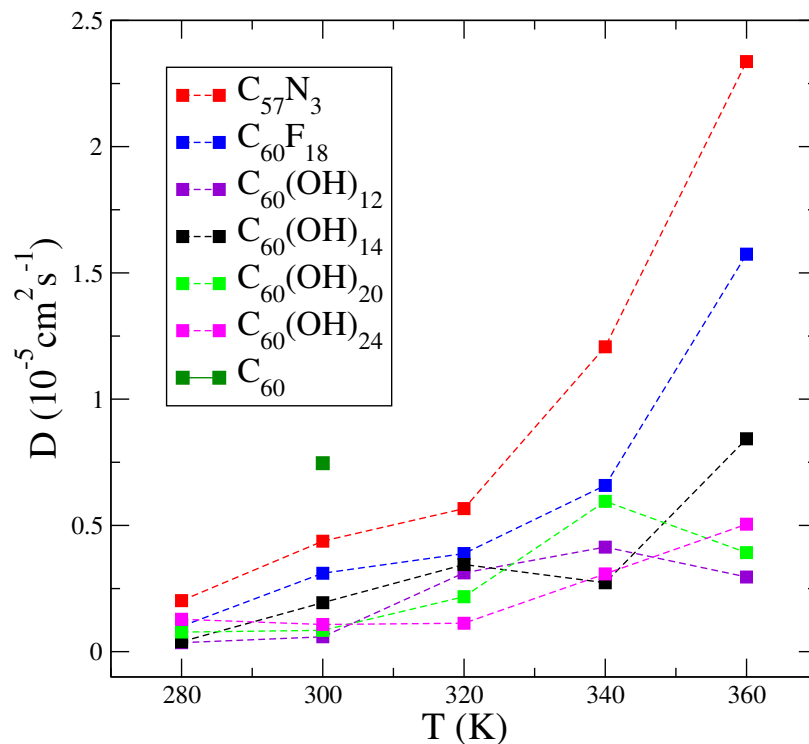


Figura 4.8: Coeficiente de difusión de los heterofullerenos estudiados en agua SPC/ ϵ en función de la temperatura.

En primer lugar es importante notar que el $C_{57}N_3$ tiene el mayor coeficiente de difusión en cada una de las temperaturas, asociamos este hecho a dos factores: que es el fullereno de menor tamaño y más ligero, como se indica en la tabla 3.1. Además observamos que su coeficiente de difusión aumenta con la temperatura.

El siguiente fullereno con mayor coeficiente de difusión es el $C_{60}F_{18}$, en este caso tenemos un comportamiento creciente de D con la temperatura. Su tendencia a dispersarse con mayor facilidad con respecto a los fullerenos se debe a que los parámetros LJ para el átomo de F son menores que los parámetros LJ de los átomos de O presentes en los heterofullerenos $C_{60}(OH)_n$ (véase tabla B.2) aunado a que el $C_{60}F_{18}$ es el segundo fullereno de menor tamaño de entre las especies estudiadas. El hecho de que su D sea menor con respecto al $C_{57}N_3$ se debe a que tiene mayor masa y tamaño.

Ahora bien, respecto a los fullerenos $C_{60}(OH)_n$ es interesante observar que, en cada uno de los casos, el comportamiento de D no es necesariamente creciente con la temperatura. Para el $C_{60}(OH)_{12}$ y el $C_{60}(OH)_{20}$ observamos un decremento entre las temperaturas de 340

K y 360 K; para el $C_{60}(OH)_{14}$ se puede apreciar un decremento entre las temperaturas de 320 K y 340 K; y para el $C_{60}(OH)_{24}$ se manifiesta un decremento ligero entre las temperaturas de 280 K, 300 K y 320 K. También es interesante notar que el fullerol más masivo, el $C_{60}(OH)_{24}$, no posee, en general, el menor coeficiente de difusión, ni que el fullerol de menor tamaño, el $C_{60}(OH)_{20}$, posee un mayor coeficiente de difusión que sus hermanos. Lo que sí es cierto es que todos los fullerolitos tienen, en general, menor coeficiente de difusión que el $C_{57}N_3$ y el $C_{60}F_{18}$. Estas observaciones ponen de manifiesto que D es afectado por la intrincada estructura molecular de los fullerolitos: la disposición de los grupos hidroxilos en la superficie del C_{60} , la magnitud de interacciones electrostáticas y de Van der Waals entre los átomos, la masa de la molécula y su forma geométrica.

Finalmente es importante mencionar que aún no se cuenta con datos experimentales de los heterofullerenos estudiados, sin embargo podemos hacer una primer comparación con el coeficiente de difusión de otras especies, a saber de N-(Monohydrofullerenyl)-L-alanine con $0.078 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, N-(Monohydrofullerenyl)glycylglycine con $0.256 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, N-(Monohydrofullerenyl)glycyl-L-valine con $0.370 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y N-(Monohydrofullerenyl)-c-alanyl-L-alanine con $0.145 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ que fueron estudiadas de forma experimental en una mezcla con agua a 298 K y una concentración de 0.150 g/dL [106], mientras que nuestros sistemas tuvieron una concentración de alrededor de 0.210 g/dL. Se sugiere que la diferencia entre el coeficiente de difusión de las especies se debe las condiciones termodinámicas, la masa de las moléculas y su forma geométrica, no obstante es de resaltar que los datos poseen el mismo orden de magnitud.

4.5 Efecto de la concentración en la difusión de heterofullerenos

Para discutir el efecto de la concentración de fullerenos en agua hemos simulado el $C_{57}N_3$ a tres concentraciones distintas y el $C_{60}F_{18}$ a dos concentraciones diferentes, ambos fullerenos en agua SPC/ ϵ a diferentes temperaturas. A continuación presentamos y discutimos los resultados obtenidos.

MSD

En la figura 4.9 se muestra el MSD del triazafullereno inmerso en agua para tres molalidades distintas a 300 K y 360 K. La primer característica que observamos es la gran diferencia, en los valores de desplazamiento, de la curva a la menor concentración de

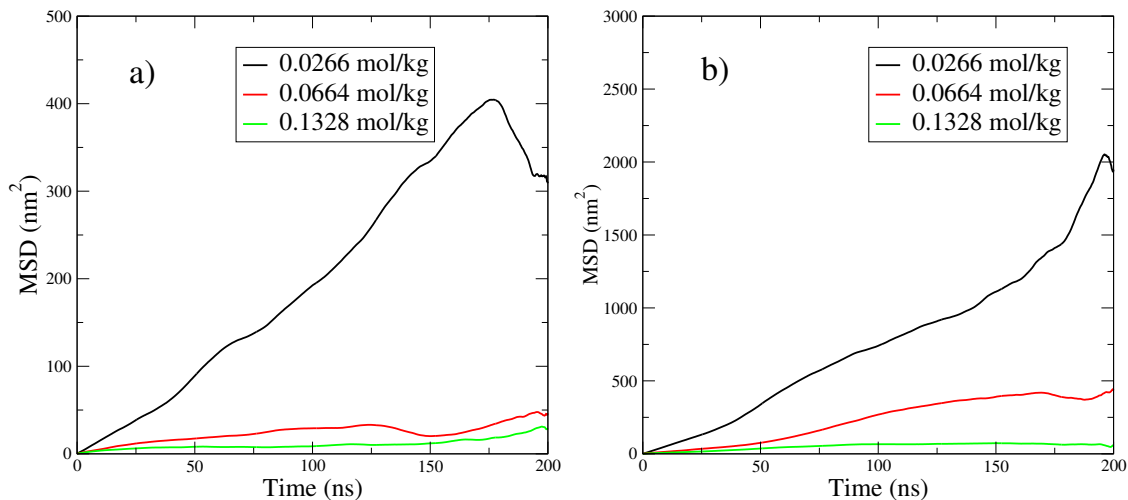


Figura 4.9: MSD del C₅₇N₃ en agua SPC/ε a diferentes concentraciones obtenido de simulaciones de 200 ns a temperaturas a) 300K y b) 360 K.

0.027 mol/kg con respecto a las otras dos. En segundo lugar, observamos que la pendiente del MSD se hace menor conforme la molalidad es mayor. Y en tercer lugar, vemos que a menor concentración, el comportamiento difusivo es más prolongado, adicionalmente cuando tenemos más fullerenos en la mezcla su MSD tiende a presentar una combinación de diversos modos difusivos.

Por otro lado, en la figura 4.10 se muestra el MSD del C₆₀F₁₈ inmerso en agua con dos molalidades distintas a 340 K y 360 K. Similarmente al caso del triazafullereno, también observamos una diferencia muy notoria en el desplazamiento del fullereno con la concentración. Asimismo, a menor molalidad, el fullereno presenta un comportamiento difusivo más prolongando en el MSD, y a mayor concentración los fullerenos son más propensos a manifestar un comportamiento no lineal en MSD, es decir una combinación de los modos difusivos. Atribuimos este comportamiento del MSD, que podría catalogarse como subdifusivo por su dependencia con el tiempo, a que la presencia de un mayor número de fullerenos implica una mayor posibilidad de formación de cúmulos, dado que los fullerenos tienden a atraerse. Como consecuencia, o bien los fullerenos permanecen confinados a una región del sistema, o bien se desplazan conjuntamente pero por una menor distancia.

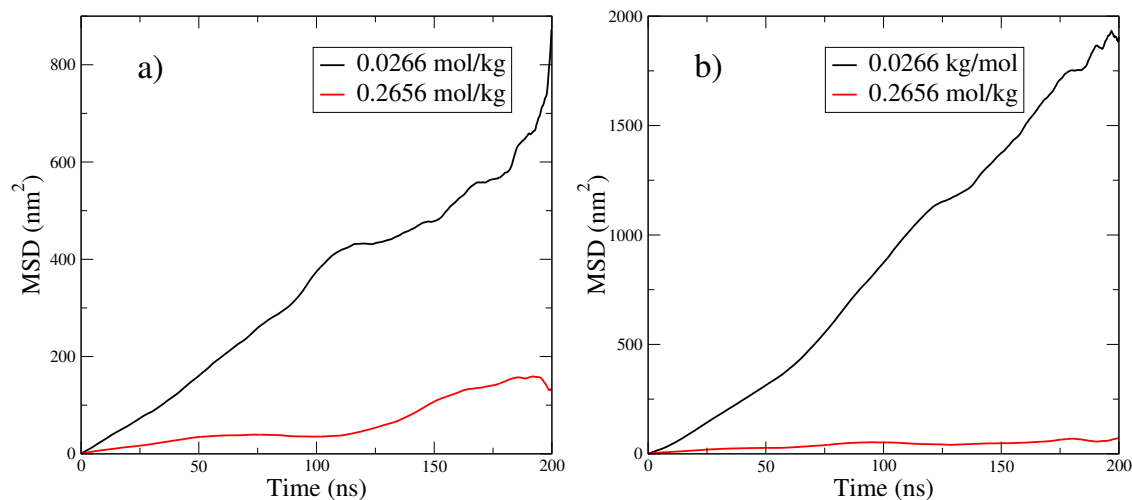


Figura 4.10: MSD del $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ ϵ a diferentes concentraciones obtenido de simulaciones de 200 ns a a) 340K y b) 360 K.

Coefficiente de difusión

En la tabla 4.6 presentamos el coeficiente de difusión D del $C_{57}N_3$ y del $C_{60}F_{18}$ calculado a las concentraciones indicadas y a distintas temperaturas.

Tabla 4.6: Coeficiente de difusión de $C_{57}N_3$ y $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ ϵ en función de la concentración a varias temperaturas.

Fullereno	Molalidad (mol/kg)	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K
		D ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)				
$C_{57}N_3$	0.0266	0.2020	0.4375	0.5666	1.2074	2.3368
	0.0664	0.0920	0.0758	0.4445	0.2209	0.4554
	0.1328	0.0448	0.0626	0.0944	0.1723	0.0960
$C_{60}F_{18}$	0.0266	0.1003	0.3105	0.3886	0.6583	1.5741
	0.2656	0.0310	0.0717	0.0587	0.2473	0.1204

En la figura 4.11 mostramos D en función de la molalidad. Observamos que D manifiesta un comportamiento monótono decreciente cuando la concentración de fullereno aumenta. Lo cual se interpreta físicamente con el hecho de que a mayor número de fullerenos, el espacio disponible para su desplazamiento se reduce, y por tanto su dispersión en el agua se obstaculiza en mayor medida.

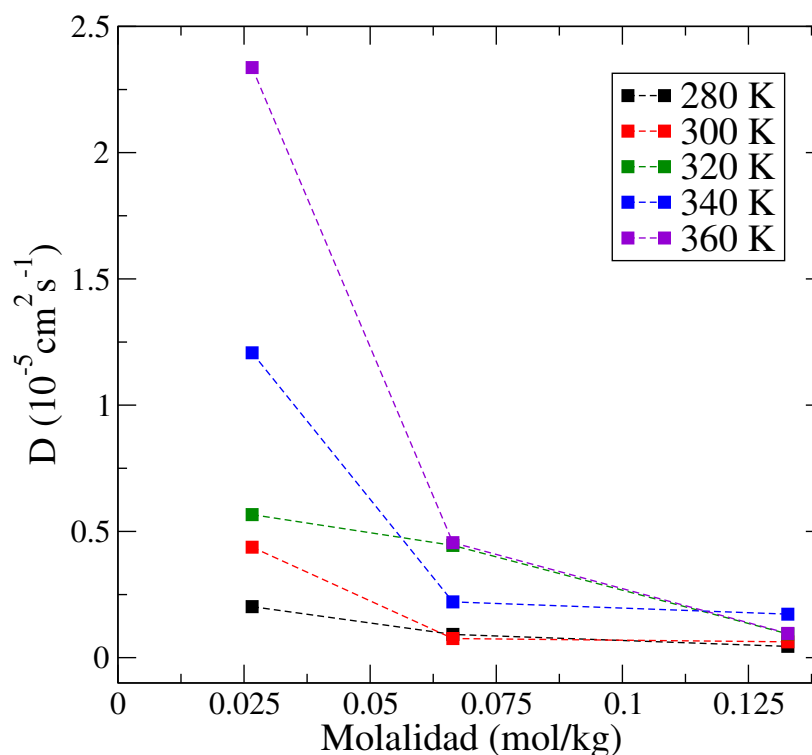


Figura 4.11: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ϵ en función de la concentración a varias temperaturas.

4.5.1 Distancia relativa entre dos fullerenos

La forma del MSD de los sistemas estudiados da indicios de la formación de cúmulos de fullerenos durante su dispersión. Los cúmulos se observan por inspección directa de las trayectorias. Para abordar esta cuestión estudiamos los sistemas que contienen dos fullerenos y calculamos la distancia relativa entre sus centros de masa. Presentamos algunos ejemplos representativos y su interpretación física.

El primer análisis corresponde al $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ϵ a 320 K. La figura 4.12 indica la distancia relativa entre los fullerenos ubicados inicialmente en la celda primaria.

Es interesante que la distancia entre fullerenos crece con el tiempo, esto nos indica que los fullerenos se desplazan entre las moléculas de agua de manera individual, y así ocurre hasta pasar los primeros 100 ns de simulación. Transcurrido ese tiempo observamos que la distancia entre fullerenos tiende a un valor cercano a los 35 nm, esto ocurre porque las moléculas difusoras se atraen entre sí, sin embargo siguen desplazándose, aunque más lentamente.

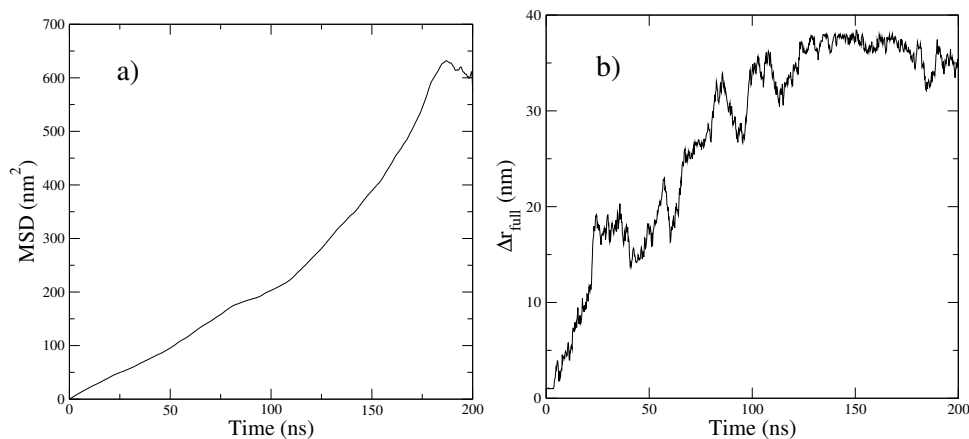


Figura 4.12: a) MSD y b) distancia relativa entre centros de masa de dos moléculas de $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ϵ a 320 K.

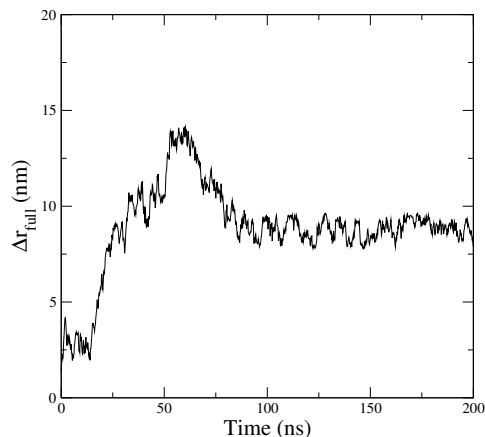


Figura 4.13: Distancia relativa entre centros de masa de dos moléculas de $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ ϵ a 280 K.

Un caso interesante es el que se muestra en la figura 4.13 que describe el comportamiento del $C_{60}F_{18}$. En este caso, la distancia relativa entre las moléculas tiende a incrementar con el tiempo, este comportamiento ocurre durante los primeros 50 ns de la simulación. Transcurrido ese tiempo, la distancia entre fullerenos disminuye hasta llegar a los 100 ns de simulación, luego la distancia fluctúa alrededor de los 8 nm, indicando que los fullerenos se atraen entre sí, y que comenzaron a desplazarse de forma conjunta.

Finalmente comentemos el caso del $C_{60}(OH)_{14}$, cuya distancia relativa entre el par de moléculas se muestra en la figura 4.14. Observamos que durante toda la simulación

los fullerenos permanecieron a una distancia que fluctúa alrededor de 1 nm, lo cual nos indica que las moléculas se desplazan de forma conjunta durante prácticamente toda la simulación. Comparando su MSD con el MSD del C₅₇N₃ a 320 K, mostrado en la figura 4.12, observamos que el C₆₀(OH)₁₄ se desplaza una menor distancia, aún cuando el sistema está a mayor temperatura, pues las moléculas se mueven conjuntamente.

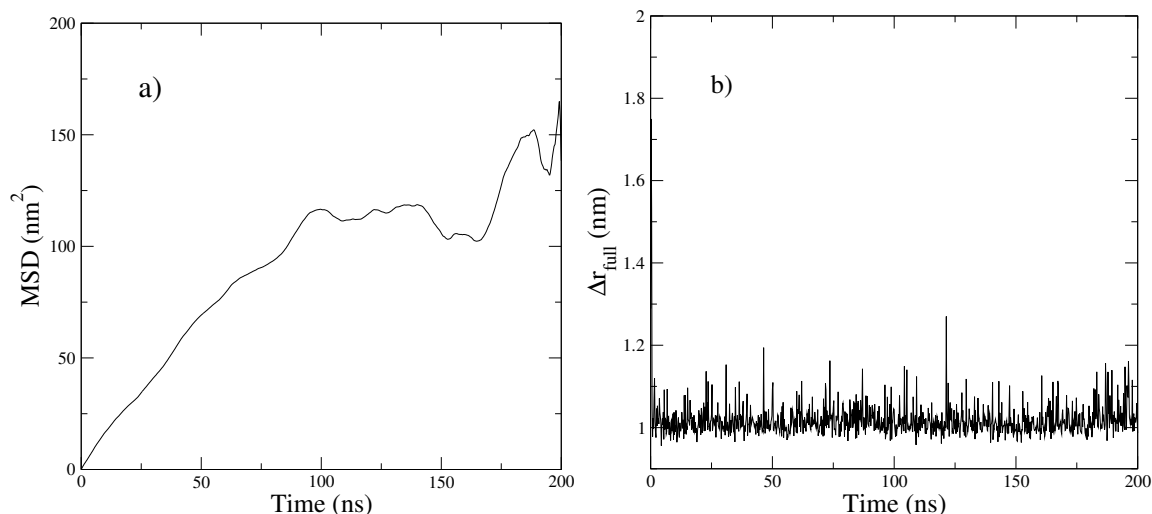


Figura 4.14: a) MSD y b) distancia relativa entre centros de masa de dos moléculas de C₆₀(OH)₁₄ en agua SPC/ε a 340 K.

4.6 Comparación entre agua SPC/E y SPC/ε para el C₅₇N₃

Es interesante cuestionarse sobre el efecto que tiene el modelo de agua en el proceso de difusión. En esta última sección mostramos una comparación entre los modelos SPC/E y SPC/ε en el proceso de difusión del C₅₇N₃.

MSD

En la figura 4.15 mostramos las correspondiente gráficas de MSD a una misma temperatura pero con distintas concentraciones. El primer aspecto relevante es que la molécula del C₅₇N₃ se desplaza mayores distancias en el agua SPC/E. En segundo lugar, que para el SPC/E el comportamiento difusivo de los fullerenos es menos prolongado, como se muestra en la imagen a), que tras pasar los 4 ns de simulación, se muestra un decremento en

la pendiente del MSD y eventualmente una caída, un posible confinamiento de los fullerenos, en el caso de la imagen b) se muestra un decremento del MSD tras haber transcurrido los primeros 8 ns de simulación, asimismo en la imagen c) notamos que ambos modelos presentan autodifusión en los primeros 6 ns de simulación, luego de ello las moléculas de SPC/E presentan un comportamiento superdifusivo.

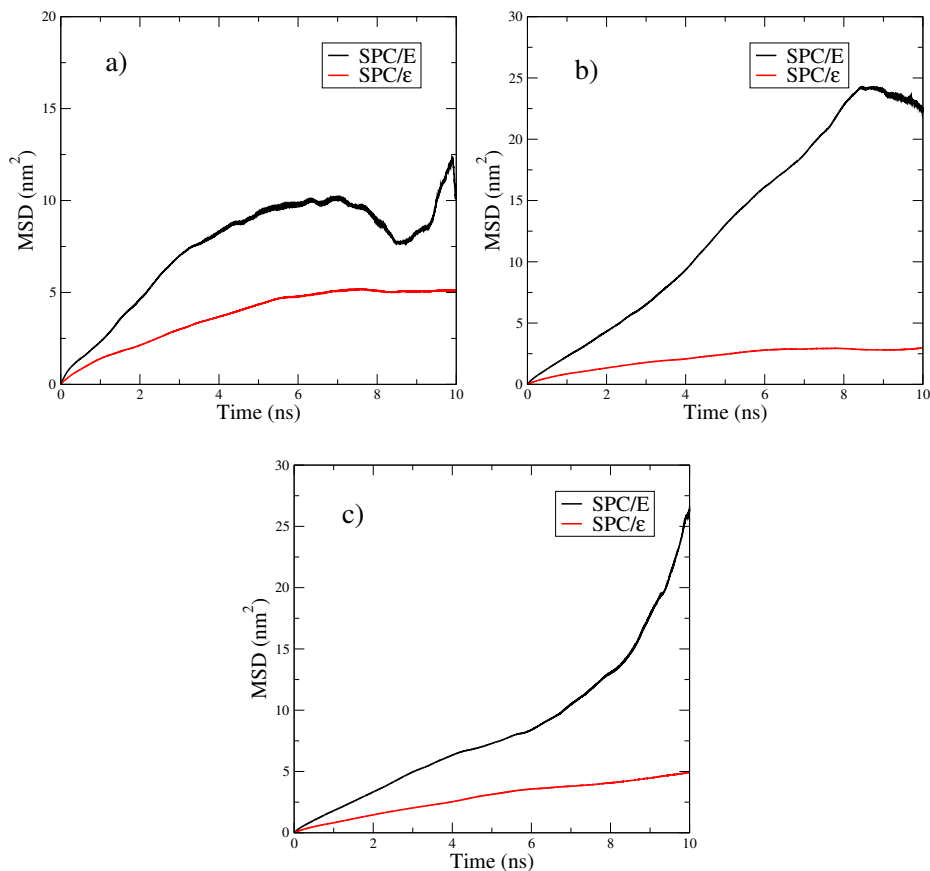


Figura 4.15: Comparación del MSD del $C_{57}N_3$ en agua SPC/E y SPC/ ϵ a 300 K para simulaciones de 10 ns con a) $m=0.0266$ mol/kg, b) $m=0.0664$ mol/kg y c) $m=0.1328$ mol/kg.

Coefficiente de difusión

En la tabla 4.6 presentamos los valores del coeficiente de difusión calculados para ambos modelos de agua, y sus correspondientes gráficas se muestran en la figura 4.16.

Lo más resaltante es que el $C_{57}N_3$ se dispersa con mayor facilidad en el agua SPC/E, esto se debe a que las interacciones LJ son más débiles en este modelo respecto al

Tabla 4.7: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/E y SPC/ ϵ en función de la temperatura a varias concentraciones para simulaciones de 10 ns.

Molalidad (mol/kg)	0.0266	0.0266	0.0664	0.0664	0.1328	0.1328
Modelo de agua	SPC/E	SPC/ ϵ	SPC/E	SPC/ ϵ	SPC/E	SPC/ ϵ
T (K)	D ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)					
280	0.2249	0.0909	0.2325	0.0904	0.2187	0.0557
300	0.2774	0.1194	0.4421	0.0599	0.4958	0.0675
320	0.5385	0.1807	0.4076	0.1461	0.5084	0.2211
340	0.5044	0.5451	0.5676	0.2994	0.2785	0.1085
360	0.6209	1.1213	0.7501	0.3810	0.4045	0.1888

SPC/ ϵ . Otro aspecto relevante es el efecto que tiene la concentración en el caso del SPC/E, como se muestra en la figura 4.16 c). Vemos que para la concentración más alta hay un máximo entre 300 K y 320 K en el coeficiente de difusión, cuyos valores son más grandes que los valores de D para el mismo sistema con una menor concentración. Este efecto puede deberse a principalmente a los valores de los parámetros de interacción del agua SPC/E, y también puede haber un sesgo debido al tiempo de simulación, que es más corto respecto a los resultados que se presentaron en las secciones anteriores.

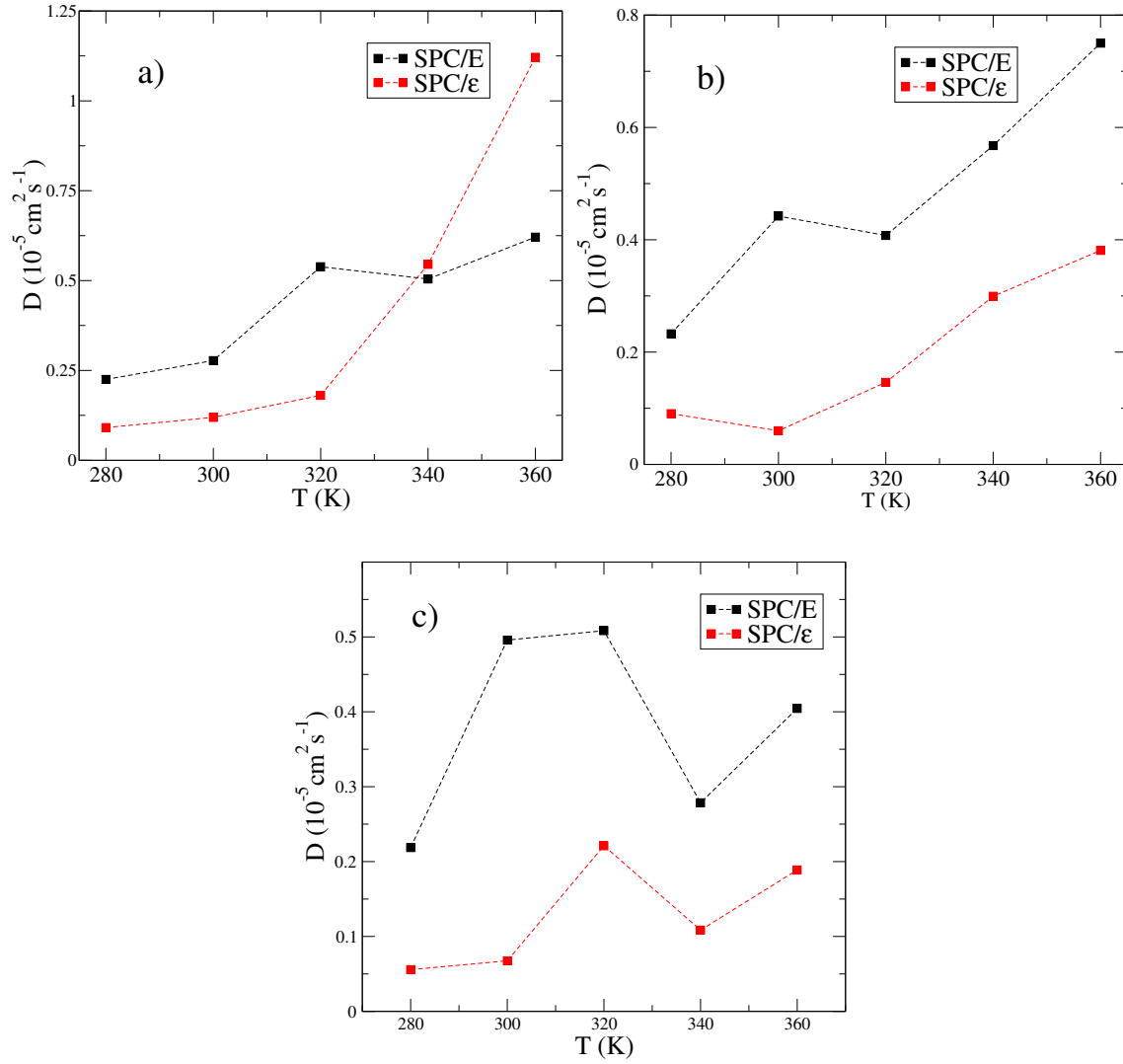


Figura 4.16: Comparación del coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/E y SPC/ ϵ para simulaciones de 10 ns con a) $m=0.0266$ mol/kg, b) $m=0.0664$ mol/kg y c) $m=0.1328$ mol/kg.

Capítulo 5

Conclusiones

En esta tesis hemos estudiado el fenómeno de difusión de fullerenos y derivados de fullereno en agua utilizando simulaciones de dinámica molecular, nuestros estudios revelaron varios aspectos interesantes que se comentan a continuación.

El proceso difusivo se ve afectado por la magnitud de las interacciones de Van der Waals y electrostáticas. La molécula de agua modelada con SPC/E se desplaza mayores distancias que la del modelo SPC/ ϵ , y por tanto tiene mayor coeficiente de difusión. Esta característica se transfiere a los fullerenos, es decir que al simularlos con agua SPC/E presentan mayor coeficiente de difusión que con agua SPC/ ϵ .

Los heterofullerenos $C_{57}N_3$ y $C_{60}F_{18}$ tienen facilidad de desplazarse por autodifusión, mientras que los fullerenoles $C_{60}(OH)_n$ manifiestan un desplazamiento más complejo compuesto por una combinación de diferentes modos difusivos.

Para las moléculas $C_{57}N_3$ y $C_{60}F_{18}$ se observó que su MSD y D incrementa con la temperatura dado que las moléculas difusoras tienen, en promedio, mayor energía cinética. Mientras que para los fullerenoles $C_{60}(OH)_n$ el comportamiento no es monótono, lo que atribuimos al número y a la disposición de los grupos hidroxilos.

En orden de disminución de D , encontramos que el C_{60} posee un mayor coeficiente de difusión que las demás especies estudiadas y es la molécula más ligera y de menor tamaño. Luego está el $C_{57}N_3$ que es el heterofullereno más ligero, de menor tamaño y con menor número de átomos, en tercer lugar encontramos al $C_{60}F_{18}$. Por último se encuentra la familia $C_{60}(OH)_n$.

Para las moléculas C_{60} , $C_{57}N_3$ y $C_{60}F_{18}$ el MSD y el coeficiente de difusión es menor conforme incrementamos la concentración, ya que el espacio disponible para la dispersión

de fullerenos es cada vez menor y la posibilidad de formación de cúmulos de fullerenos se incrementa.

Al analizar la distancia entre fullerenos encontramos tres comportamientos representativos: que los fullerenos pueden desplazarse de forma individual y por tanto explorar una mayor región del sistema; que pueden comenzar a desplazarse de forma individual y eventualmente ser atraídos por otros, formando cúmulos, y ralentizando su desplazamiento; y por último, que desde el inicio los fullerenos se desplacen en forma conjunta.

Debido a la ausencia de datos experimentales no es posible determinar cuál de los dos modelos es más fiable para reproducir el coeficiente de difusión de los heterofullerenos estudiados, sin embargo se sugiere que la capacidad predictiva de los modelos SPC/E y SPC/ ϵ es buena en vista del orden de magnitud de D de nuestros resultados. También se sugiere que si el modelo de agua utilizado reproduce un buen valor para el coeficiente de difusión del agua, entonces será más confiable el resultado de D de los fullerenos simulados en ese modelo de agua.

Es recomendable verificar la dependencia del coeficiente de difusión con el radio de corte, para ello se sugiere probar diferentes valores, lo que es cada vez más factible, dado el avance en el poder de cálculo de las herramientas de cómputo.

Bibliografía

- [1] D. Maiti, et al., *Carbon-Based Nanomaterials for Biomedical Applications: A Recent Study*, *Frontiers in Pharmacology*, **9**, 1401 (2019).
- [2] M. S. Mauter and M. Elimelech, *Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials*, *Env. Sc. Tech.*, **42** 16, 5843-5859 (2008).
- [3] H. W. Kroto ed., *C₆₀ Buckminsterfullerene: Some Inside Stories*, Pan Stanford Series on Nanomaterials and Nanotechnology Volume 1, Pan Stanford Publishing, U. S. (2016).
- [4] H. W. Kroto, et al., *C₆₀: Buckminsterfullerene*, *Nature*, **318** 14, 162-163 (1985).
- [5] E. I. Pochkaeva, et al., *Fullerene derivatives with amino acids, peptides and proteins: From synthesis to biomedical application*, *Prog. Sol. Stat. Chem.*, **57**, 100255 (2020).
- [6] S. Z. Mousabi, S. Nafisi and H. I. Maibach, *Fullerene Nanoparticle in Dermatological and Cosmetic Applications*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **3**, 1071-1087 (2017).
- [7] I. Rašović, *Water-soluble fullerenes for medical applications*, *Materials Science and Technology*, **33** 7, 777-794 (2017).
- [8] S. Goodarzi, et al., *Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friends*, *Materials Today*, **20** 8, 460-480 (2017).
- [9] F. Y. Hsieh, et al., *Water-soluble fullerene derivatives as brain medicine: surface chemistry determines if they are neuroprotective and antitumor*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 11482-114892 (2017).

- [10] V. K. Gupta and T.A. Saleh, *Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview*, Environ. Sci. Pollut. Res. **20**, 2828-2843 (2013).
- [11] K. Yang, L. Zhu and B. Xing, *Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials*, Environ. Sci. Technol., **40** 6, 1855–1861 (2006).
- [12] X. Cheng, A. T. Kan, and M. B. Tomson, *Naphthalene adsorption and desorption from aqueous C₆₀ fullerene.*, J. Chem. Eng. Data, **49** 3, 675–683 (2004).
- [13] D. Y. Lyon, et al., *Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of method and particle size*, Environ. Sci. and Tech. ,**40** 14, 4360-4366 (2006).
- [14] P. Zygouri, et al., *A facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems*, Scientific Reports, **10**, 8244 (2020).
- [15] V. N. Tseluikin, *Preparing Aqueous Dispersions of C₆₀ Fullerene*, Russian Journal of Physical Chemistry A, **92**, 2345 (2018).
- [16] S. Keshri and B. L. Temble, *Thermodynamics of association of water soluble fullerene derivatives [C₆₀(OH)_n, n = 0, 2, 4, 8 and 12] in aqueous media*, J. Chem. Sci., **129**, 1327-1340 (2017).
- [17] S. Keshri and B. L. Temble, *Thermodynamics of hydration of fullerols [C₆₀(OH)_n] and hydrogen bond dynamics in their hydration shells*, J. Chem. Phys., **146**, 074501 (2017).
- [18] S. Keshri, *Insights into the structural and thermodynamic properties of fullerols [C₆₀(OH)_n, n = 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24] in aqueous media*, Fluid Phase Equilibria, **525**, 112805 (2020).
- [19] A. Dawid, K. Górny and Z. Gburski, *The structural studies of fulleranol C₆₀(OH)₂₄, and nitric oxide mixture in water solvent – MD simulation*, Nitric Oxide, **25**, 373-380 (2011).
- [20] R. S. G. D’Rozario, et al., *The interaction of C₆₀ and its derivatives with a lipid bilayer via molecular dynamics simulations*, Nanotechnology, **20**, 115102 (2009).

-
- [21] E. Lindahl, B. Hess and D. van der Spoel, *GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis*, J. Mol. Mod., **7**, 306–317 (2001).
- [22] D. Van Der Spoel, et al., *GROMACS: Fast, Flexible and Free*, J. Comp. Chem., **26**, 1701–1718 (2005).
- [23] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row Publishers, New York (1973).
- [24] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Oxford Graduate Texts (2010).
- [25] R. Chang and J. W. Thoman, *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*, University Science Books, Canada (2014).
- [26] R. H. Petrucci, et al., *Química General: Principios y aplicaciones modernas*, 10ma. edición, Pearson Education, Madrid (2011).
- [27] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Second Edition, Academic Press, London (1983).
- [28] Z. Cheng, et al., *Phase diagram of hard spheres*, Materials Design, **22** 7, 529-534 (2001).
- [29] A. K. Sood, *Structural Ordering in Colloidal Suspensions*, Solid State Physics, **45**, Academic Press, 1-73 (1991).
- [30] Jan K.G. Dhont, *Diffusion*, Scattering Methods for Condensed Matter Research: Towards Novel Applications at Future Sources, Lecture Notes of the 43rd IFF Spring School (2012).
- [31] Z. Pretrasek and P. Schwille, *Precise Measurement of Diffusion Coefficients using Scanning Fluorescence Correlation Spectroscopy*, Biophysical J., **94**, 1437-1448 (2008).
- [32] M. R. Riazi, *A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids*, J. of Petroleum Sc. and Eng., **14**, 235-250 (1996).
- [33] Michael J. Thrippleton, et al., *A fast method for the measurement of diffusion coefficients: one-dimensional DOSY*, Magn. Reson. Chem., **41**, 441-447 (2003).

-
- [34] G. Karaskakis and D. Gavril, *Determination of diffusion coefficients by gas chromatography*, Journal of Chromatography A, **1037**, 147-189 (2004).
- [35] A. Einstein, *Die von der Molekularkinetischen Theorie der Wärme Geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten Suspensierten Teilchen*, Ann. Phys., **17**, 549-560 (1905).
- [36] F. Hirata, *On the interpretation of the temperature dependence of the mean squared displacement (MSD) of protein, obtained from neutron scattering*, Journal of Molecular Liquids, **270**, 218-226 (2018).
- [37] A. Papagiannopoulos, et al., *Microrheology of polymeric solutions using x-ray photon correlation spectroscopy*, J. Phys. Condens. Matter, **17**, 279-285 (2005).
- [38] F. A. Oliveira, et al., *Anomalous Diffusion: A Basic Mechanism for the Evolution of Inhomogeneous Systems*, Front. Phys., **7** 18 (2019).
- [39] H. Sun, et al., *On mean square displacement behaviors of anomalous diffusions with variable and random orders*, Phys. Lett. A, **374**, 906-910 (2010).
- [40] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., Canada (1992).
- [41] E. M. Kirova and G. E. Norma, *Viscosity calculations at molecular dynamics simulations*, Journal of Physics: Conference Science, **653**, 012106 (2015).
- [42] E. Fermi, J. Pasta and S. Ulam, *Studies of non linear problems*, American Mathematical Monthly, **74** (1967).
- [43] B. J. Adler and T. E. Wainwright, *Phase transition for a hard sphere system*, J. Chem. Phys., **31**, 1208 (1957).
- [44] B. J. Adler and T. E. Wainwright, *Studies in molecular dynamics. 1. General method*, J. Chem. Phys., **31**, 1208 (1957).
- [45] I.T. Todorov, et al., *DL-POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism*, J. of Mat. Chem., **16**, 1911-1918 (2006).

-
- [46] A. P. Thompson, et al., *LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales*, Comp. Phys. Comm., **271**, 108171 (2022).
- [47] J. C. Phillips, et al., *Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD*, The J. of Chem. Phys., **153**, 044130 (2020).
- [48] L. Verlet, *Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev., **10** 1, 98-103 (1967).
- [49] W. C. Swope, et al., *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, J. Chem. Phys., **76**, 637-649 (1982).
- [50] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulations Using Particles*, McGraw-Hill, New York (1981).
- [51] S. Nosé, *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, **52** 2, 255-268 (1984).
- [52] M. Parrinello and A. Rahman, *Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study*, Phys. Rev. Lett., **45** 14, 1196-1199 (1980).
- [53] S. Nosé and M. L. Klein, *Constant pressure molecular dynamics for molecular systems*, Mol. Phys., **50** 5, 1055-1076 (1983).
- [54] H. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys., **72** 4, 2384-2393 (1980).
- [55] Spitzer: *Studying the Universe in Infrared, NASA Telescope Finds Elusive Buckyballs in Space*.
- [56] Y. Zhang and S. Kwok, *Detection of C₆₀ in the protoplanetary nebula IRAS 01500+7910*, The Astrophysical Journal, **730**, 126-130 (2011).
- [57] P. R. Buseck, et al., *Fullerenes from the Geological Environment*, Science, **257**, 215-217 (1992).

- [58] W. Krätschmer, et al., *Solid: C₆₀: a new form of carbon*, Nature, **347**, 354-358 (1990).
- [59] A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko and N. V. Kirillova, *New Method for Synthesis of Fullerenes and Fullerene Hydrides from Benzene*, Russ. J. Appl. Chem., **85** 2, 233-238 (2012).
- [60] T. Ikeda, T. Kamo and M. Danno, *New synthesis method of fullerenes using microwaveinduced naphthalenenitrogen plasma at atmospheric pressure*, App. Phys. Lett., **67** 7, 900-902 (1995).
- [61] K. N. Semenov, et al., *Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents*, J. Chem. Eng. Data, **55**, 13-36 (2010).
- [62] E. Nakamura and H. Isobe, *Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology, and Nanoscience*, Acc. Chem. Res., **36** 11, 807-815 (2003).
- [63] G. D. Nielsen, et al., *In vivo Biology and Toxicology of Fullerenes and Their Derivatives*, Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology, **103**, 197-208 (2008).
- [64] B. D. Malhotra and M. Azahar Ali, *Chapter 2 - Functionalized Carbon Nanomaterials for Biosensors*, In Nanomaterials for Biosensors: Fundamentals and Applications, William Andrew Publishing (2018).
- [65] F. Diedrich and M. Gómez-López, *Supramolecular fullerene chemistry*, Chem. Soc. Rev., **28**, 263-277 (1999).
- [66] T. Kawase and H. Kurata, *Ball-, Bowl- and Belt-Shaped Conjugated Systems and Their Complexing Abilities: Exploration of the Concave-Convex π - π Interaction*, Chem. Rev., **106** 12, 5250-5273 (2006).
- [67] G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, et al. , *Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation*, Nature, **454**, 865-868 (2008).
- [68] S. H. Noh, et al., *Self-assembled nitrogen-doped fullerenes and their catalysis for fuel cell and rechargeable metal-air battery applications*, Nanoscale, **9**, 7373-7379 (2017).
- [69] V. M. Mikoushkin, et al., *Core Electron Level Structure in C₆₀F₁₈ and C₆₀F₃₆ Fluorinated Fullerenes*, Tech. Phys. Lett., **35** 3, 256-259 (2009).

- [70] R. Taylor, et al., *Highly Oxygenated Derivatives of Fluorinated C₆₀ and the Mode of Fragmentation of the Fluorinated Cage under Electron Impact Ionization Conditions*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 875-878 (1993).
- [71] R. Taylor, *Fluorinated Fullerenes*, Chem. Eur. J., **7** 19, (2001).
- [72] S. I. Oreshkin, et al., *Study of the Initial Stage of Fluorinated C₆₀F₁₈ Fullerene Adsorption on the Cu(001) Surface*, Jour. of Surf. Inv., 15 5, 36-42 (2018).
- [73] R. Z. Bakhtizin, et al., *Scanning Tunneling Microscopy of Fluorinated Fullerene Molecules on Silicon Surfaces*, Bull. of the Russian Ac. Of Sc. Phys., **28** 1, 34-38 (2014).
- [74] J. Li, A. Takeuchi, et al., *C₆₀ fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1784-1785 (1993).
- [75] B. Vilenko, et al., *Spectroscopic and Photophysical Properties of a Highly Derivatized C₆₀ Fullerol*, Adv. Funct. Matter, **16**, 120-128 (2006).
- [76] K. Kokubo, et al., *Facile Synthesis of Highly Water-Soluble Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxyl Groups*, ACS Nano, **2** 2, 327-333 (2008).
- [77] L. Monticelli, *On Atomistic and Coarse-Grained Models for C₆₀ Fullerene*, J. Chem. Theory Comput., **8**, 1370-1378 (2012).
- [78] R. Rivelino, C. Maciel and E. Fileti, *Note on the Free Energy of Transfer of Fullerene C₆₀ Simulated by Using Classical Potentials*, The J. of Phys. Chem. Lett. B., **113** 20, 7045-7048 (2009).
- [79] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquid*, J. Am. Chem. Soc., **118** 45, 11225-11236 (1996).
- [80] C. S. Yannoni, et al. *NMR Determination of the Bond Length in C₆₀*, J. Am. Chem. Soc., **113** 8, 3190-3192 (1991).
- [81] L. A. Girifalco, *Interaction Potential for C₆₀*, J. Phys. Chem., **95**, 5370-5371 (1991).
- [82] L. A. Girifalco, *Molecular Properties of C₆₀ in the Gas and Solid Phases*, J. Phys. Chem., **96**, 858-861 (1992).

- [83] S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard, *DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations*, J. Phys. Chem., **94**, 8897-8909 (1990).
- [84] C. Oostenbrik, et al., *A Biomolecular Force Field Based on the Free Enthalpy of Hydration and Solvation: The GROMOS Force-Field Parameter Sets 53A5 and 53A*, J. of Comp. Chem., **25** 13, 1656-1676 (2004).
- [85] A. K. Malde, et al., *An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0*, J. Chem. Theory Comput., **7**, 4026-4037 (2011).
- [86] K. B. Koziara, M. Stroet, A. K. Malde and A. E. Mark, *Testing and validation of the Automated Topology Builder (ATB) version 2.0: prediction of hydration free enthalpies*, J. Comput. Aided. Mol. Des., **28**, 221-233(2014).
- [87] M. Stroet, et al., *Automated Topology Builder version 3.0: Prediction of solvation free enthalpies in water and hexane*, J. Chem. Theory Comput., **14** 11, 5834-5845 (2018).
- [88] W. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten, *VMD - Visual Molecular Dynamics*, J. Molec. Graphics, **14**, 33-38 (1996).
- [89] J. S. Coursey, et al., *Atomic Weights and Isotopic Compositions (version 4.1)*. Extraído de <http://physics.nist.gov/Comp> consultado el 14 de octubre de 2022. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [90] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*, Academic Press, Amsterdam (1996).
- [91] M. Guerrero Legarreta, *El Agua*, La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México (2015).
- [92] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press (1969).
- [93] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, *Potential energy function for atomic-level simulations of Water and organic and biomolecular systems*, Proc. Natl. Acad. Sci., **102**, 6665-6670 (2005).
- [94] W. L. Jorgensen, et al., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*, J. Chem. Phys., **79** 2, 926-935 (1983).

- [95] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *The Missing Term in Effective Pair Potentials*, J. Phys. Chem., **91** 24, 6269-6271 (1987).
- [96] R. Fuentes-Azcatl, F. Noé Mendoza and J. Alejandre, *Improved SPC force field of water based on the dielectric constant: SPC/ ϵ* , Physica A, **420**, 116-123 (2015).
- [97] C. Vega and J. L. F. Abascal, *Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective*, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 19663-19688 (2011).
- [98] Sklogwiki, *SPC/E model of water*. Extraído de http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/SPC/E_model_of_water, consultado el 20 de junio de 2022.
- [99] H. J. C. Berendsen, et al., *Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration*, Intermolecular Forces. The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, **14**, Springer, Dordrecht (1981).
- [100] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa, *Thermodynamic and dynamic anomalous behavior in the TIP4P/ ϵ water model*, Physica A, **444**, 84-94 (2016).
- [101] C. Bergonzo and T. E. Cheatham III, *Improved Force Field Parameters Lead to a Better Description of RNA Structure*, J. Chem. Theory Comput., **11**, 3969-3972 (2015).
- [102] C. Maciel and E. E. Fileti, *Note on the Free Energy of Transfer of Fullerene C₆₀ Simulated by Using Classical Potentials*, J. Phys. Chem. B, **113** 20, 7045-7048 (2009).
- [103] Kenneth T. Gillen, D. C. Douglass and M. J. R. Hoch, *Self-Diffusion in Liquid Water to -31°C*, J. Chem. Phys., **57**, 5117 (1972).
- [104] M. Uematsu and E. U. Franck, *Static Dielectric Constant of Water and Steam*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **9**, 1291-1306 (1980).
- [105] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water*, Jor. of Chem. Phys., **114** 1, 363-366 (2001).
- [106] G. I. Timofeeva, et al., *Molecular characteristics of water-soluble fullerene derivatives of amino acids and peptides*, Russian Chemical Bulletin, **45** 4, 834-837 (1996).

Apéndice A

Comandos de simulación en GROMACS

En este apéndice mostramos a detalle los comandos de GROMACS utilizados en el protocolo de simulación de los sistemas fullerenos-agua, es importante mencionar que también nos apoyamos del software VMD para visualizar a los sistemas y en el software Xmgrace realizar las gráficas.

El protocolo consta de cuatro etapas: Solvatación, Minimización de la energía, Equilibrio y Producción.

Fullereno en celda y solvatación

En esta etapa insertamos las moléculas solvente (fullerenos) y del soluto (agua) dentro de una caja cúbica mediante el siguiente conjunto de comandos. En una terminal nos ubicamos en el directorio de trabajo y procedemos a ejecutar las siguientes líneas:

```
1 source /opt/gromacs-5.0.7/bin/GMXRC.bash
2 gmx insert-molecules -nmol N -ci fuller.pdb -box 3.5 3.5 3.5 -o caja.gro
3 gmx editconf -f caja.gro -box 7 7 7 -center 3.5 3.5 3.5 -o centeCaja.gro
4 vmd centeCaja.gro
5 gmx insert-molecules -f centeCaja.gro -nmol 4181 -ci agua.pdb -box 7 7 7
-o caja2.gro
6 vmd caja2.gro
```

1. Utilizamos este comando para cargar las variables de GROMACS en nuestro equipo.
2. Procedemos a insertar N moléculas de fullereno en una caja cúbica con longitud de lado de 3.5 nm, nombramos *caja.gro* al archivo de salida.

3. Extendemos la celda cúbica generada en el paso anterior a una con longitud de lado de 7 nm, así aseguramos que los fullerenos quedan centrados en la caja cúbica, llamamos *centeCaja.gro* al nuevo archivo de salida.
4. Utilizamos VMD para visualizar el archivo *centeCaja.gro* y asegurar que no existan traslapes entre los fullerenos.
5. Insertamos 4181 moléculas de agua en la caja que ya contiene a los fullerenos, el archivo de salida es *caja2.gro*.
6. Visualizamos *caja2.gro* para asegurar que no queden moléculas de agua dentro algún fullereno.

Minimización de la energía

La minimización de la energía consiste en hallar una configuración en las posiciones de las moléculas que minimice la energía potencial, para realizar esta tarea el paquete GROMACS tiene implementado el algoritmo de *descenso más pronunciado*. En una terminal y dentro del directorio de trabajo ejecutamos las siguientes líneas

```
1 gmx grompp -f fileMinimiza.mdp -c caja2.gro -p file.top -o min.tpr
2 gmx mdrun -v -deffnm min
```

1. Realizamos la compilación del algoritmo de minimización considerando los parámetros del archivo de entrada *fileminimiza.mdp*. El campo de fuerzas se indica en el archivo *file.top*.
2. Ejecutamos la minimización de la energía.

Simulación NPT (equilibrio):

Para la etapa de Equilibrio realizamos una simulación a condiciones NPT, estando en el directorio de trabajo ejecutamos las siguientes líneas

```
1 gmx grompp -f npt.mdp -c min.gro -p file.top -o npt.tpr
2 gmx mdrun -v -deffnm npt &
3 gmx energy -f npt.edr -o Lx.xvg
4 gmx energy -f npt.edr -o PressNPT.xvg
5 gmx energy -f npt.edr -o VolNPT.xvg
6 xmgrace -free Lx.xvg
7 xmgrace -free PressNPT.xvg
8 xmgrace -free VolNPT.xvg
```

1. Compilamos el algoritmo para la simulación a condiciones NPT, los parámetros de simulación se indican en el archivo *npt.mdp*, la configuración inicial del sistema se indica en *min.gro*.
2. Ejecutamos la simulación a condiciones NPT.
- 3-5. Luego de concluir la simulación NPT, calculamos la longitud de celda, presión y volumen como función del tiempo.
- 6-8. con Xmgrace visualizamos las gráficas de la longitud de celda, presión y volumen para analizar las fluctuaciones de dichas variables, y eventualmente asegurar que el sistema se encuentra en equilibrio.

Simulación NVT (producción):

Finalmente en la etapa de producción realizamos una simulación a condiciones NVT, los comandos utilizados fueron los siguientes:

```
1 gmx grompp -f nvt.mdp -c npt.gro -p file.top -o nvt.tpr
2 mpirun -np 4 gmx mdrun -s nvt.tpr -deffnm nvt &
3 gmx msd -f nvt.xtc -s nvt.tpr -o msd.xvg
4 gmx msd -f nvt.xtc -s nvt.tpr -mol -o msdMol.xvg
```

1. Compilamos el algoritmo para la simulación a condiciones NVT, los parámetros de simulación se cargan a través del archivo *nvt.mdp*, la configuración inicial del sistema se toma de la configuración final de la simulación NPT contenida en el archivo *npt.gro*.
2. Ejecutamos la simulación a condiciones NVT.
- 3-4. Tras finalizar la simulación a condiciones NVT, calculamos el desplazamiento cuadrático medio de los fullerenos a partir de las coordenadas de los átomos (línea 3), y a partir de las coordenadas del centro de masa de los fullerenos (línea 4).

Extracción de trayectorias para dos fullerenos

En algunos sistemas se obtuvo la distancia relativa entre dos fullerenos, para ello ejecutamos los siguientes comandos:

```
1 gmx trjconv -s nvt.tpr -f nvt.xtc -pbc nojump -o coord_fuller.gro
```

1. Esta comando extrae las coordenadas de los centros de masa de los fullerenos sin tomar en cuenta las condiciones de frontera periódicas.

Apéndice B

Detalles de los modelos

En este apéndice detallamos los parámetros LJ y las cargas eléctricas en los átomos de carbono en el fullereno pristino y en los átomos que componen a cada derivado de fullereno estudiado.

Tabla B.1: Parámetros 1-4 LJ entre pares de átomos presentes en los fullerenos estudiados.

Tipo de átomo	Ref.	$\sigma_{ii}(\text{nm})$	$\epsilon_{ii}(\text{kJ/mol})$	$C_{ii}^{(6)}(\text{kJ mol}^{-1}\text{nm}^6)$	$C_{ii}^{(12)}(\text{kJ mol}^{-1}\text{nm}^{12})$
C(C ₆₀)	[79]	0.3550	0.2929	0.00234488	5.91995E-06
C(C ₅₇ N ₃ , C ₆₀ F ₁₈ , C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.3361	0.4059	0.00234062	3.374569E-06
C _{Aro} (C ₆₀ F ₁₈ , C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.3521	0.3073	0.00234062	4.45632E-06
C _{Pos} (C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.2811	1.0252	0.002025	1.00E-06
N(C ₅₇ N ₃)	[84]	0.2976	0.8768	0.00243641	1.69260E-06
F(C ₆₀ F ₁₈)	[84]	0.2940	0.4559	0.00117786	7.60733E-07
H _{S14} (C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0	0	0	0
O _{Alc} (C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.2967	0.6509	0.00177494	1.21000E-06

Tabla B.2: Parámetros de LJ entre pares de átomos de la misma especie.

Tipo de átomo	Ref.	$\sigma_{ii}(\text{nm})$	$\epsilon_{ii}(\text{kJ/mol})$	$C_{ii}^{(6)}(\text{kJ mol}^{-1}\text{nm}^6)$	$C_{ii}^{(12)}(\text{kJ mol}^{-1}\text{nm}^{12})$
C(C ₆₀)	[79]	0.3550	0.2929	0.00234488	5.91995E-06
C(C ₅₇ N ₃)	[81]	0.3469	0.2764	0.00192674	3.43647E-06
N(C ₅₇ N ₃)	[83]	0.33695	0.6066	0.00355140	5.19778E-06
C(C ₆₀ F ₁₈ , C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.3581	0.2774	0.00234062	4.93728E-06
C _{Aro} (C ₆₀ F ₁₈ , C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.3521	0.3073	0.00234062	4.45632E-06
C _{Pos} (C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.2811	1.0252	0.002025	1.00E-06
F(C ₆₀ F ₁₈)	[84]	0.2940	0.4559	0.00117786	7.60733E-07
H _{S14} (C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0	0	0	0
O _{Alc} (C ₆₀ (OH) _n)	[84]	0.2967	0.6509	0.00177494	1.21000E-06

Para determinar los parámetros de interacción entre especies atómicas distintas utilizamos la regla de combinación geométrica

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(6)} &= \left(C_{ii}^{(6)} C_{jj}^{(6)} \right)^{1/2} \\ C_{ij}^{(12)} &= \left(C_{ii}^{(12)} C_{jj}^{(12)} \right)^{1/2} \end{aligned} \tag{B.1}$$

Cargas eléctricas

Todas las cargas de los átomos de C en el C₆₀ se asignaron igual a cero. Los átomos no listados en las siguientes tablas tienen carga igual a cero.

Tabla B.3: Cargas eléctricas en los átomos del C₅₇N₃.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
N3	N	-1.17
C2	C	0.39
C4	C	0.39
C6	C	0.39
C11	C	0.39
N12	N	-1.17
C13	C	0.39
C16	C	0.39
C19	C	0.39
N20	N	-1.17
C22	C	0.39
C42	C	0.39

Tabla B.4: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}F_{18}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
F18	F	-0.094
C15	C _{Aro}	0.207
C11	C	0.079
F14	F	-0.088
C8	C	0.132
F9	F	-0.09
C17	C	0.145
F10	F	-0.088
C5	C	0.145
F5	F	-0.088
C2	C	0.132
F3	F	-0.09
C16	C	0.079
F2	F	-0.088
C1	C	0.132
F1	F	-0.09
C3	C	0.145
F4	F	-0.088
C6	C	0.145
F8	F	-0.088
C7	C	0.132
F7	F	-0.09
C9	C	0.079
F13	F	-0.088
C10	C	0.132
F11	F	-0.09
C13	C	0.145
F16	F	-0.088
C14	C	0.145
F17	F	-0.088
C18	C	0.132
F12	F	-0.09
C28	C _{Aro}	-0.06
C22	C _{Aro}	-0.06
C20	C _{Aro}	-0.06
C19	C _{Aro}	-0.06
C21	C _{Aro}	-0.06
C27	C _{Aro}	-0.06
C45	C _{Aro}	-0.06
C46	C _{Aro}	-0.054
C54	C _{Aro}	0.008
C48	C _{Aro}	0.008

Tabla B.5: Continuación de la tabla B.4: Cargas eléctricas en los átomos del C₆₀F₁₈.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
C38	C _{Aro}	-0.054
C33	C _{Aro}	-0.06
C34	C _{Aro}	0.002
C26	C _{Aro}	-0.06
C25	C _{Aro}	-0.054
C4	C _{Aro}	0.207
F6	F	-0.094
C24	C _{Aro}	-0.054
C23	C _{Aro}	-0.06
C30	C _{Aro}	0.002
C29	C _{Aro}	-0.06
C35	C _{Aro}	-0.054
C12	C _{Aro}	0.213
F15	F	-0.094
C41	C _{Aro}	-0.054
C43	C _{Aro}	-0.06
C52	C _{Aro}	0.002
C57	C _{Aro}	0.006
C56	C _{Aro}	0.003
C51	C _{Aro}	0.008
C42	C _{Aro}	0.008
C44	C _{Aro}	0.003
C36	C _{Aro}	0.006
C37	C _{Aro}	0.003
C31	C _{Aro}	0.008
C32	C _{Aro}	0.008
C39	C _{Aro}	0.003
C40	C _{Aro}	0.006
C50	C _{Aro}	0.003
C55	C _{Aro}	0.007
C49	C _{Aro}	0.007
C47	C _{Aro}	0.007
C53	C _{Aro}	0.007
C58	C _{Aro}	0.007
C60	C _{Aro}	0.007
C59	C _{Aro}	0.003

Tabla B.6: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{12}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
H84	H _{S14}	0.232
O83	O _{Alc}	-0.291
C42	C _{Aro}	0.165
C41	C	0.128
O63	O _{Alc}	-0.292
H64	H _{S14}	0.246
C32	C _{Aro}	-0.022
C31	C _{Aro}	-0.009
C30	C _{Aro}	-0.007
C37	C _{Aro}	-0.005
C36	C _{Aro}	-0.007
C35	C _{Aro}	0.003
C48	C _{Aro}	-0.005
C47	C _{Aro}	0.004
C46	C _{Aro}	0.005
C34	C _{Aro}	0.000
C60	C _{Aro}	-0.002
C33	C _{Aro}	0.005
C44	C _{Aro}	0.017
C43	C _{Aro}	-0.075
C57	C _{Aro}	-0.006
C10	C _{Aro}	-0.009
C9	C _{Aro}	-0.005
C2	C _{Aro}	-0.004
C1	C _{Aro}	-0.004
C6	C _{Aro}	-0.013
C5	C _{Aro}	-0.016
C4	C _{Aro}	-0.078
C3	C _{Aro}	-0.015
C11	C _{Aro}	-0.013
C59	C _{Aro}	-0.084
C29	C	0.131
O79	O _{Alc}	-0.299
H80	H _{S14}	0.248
C12	C	0.099
O77	O _{Alc}	-0.311
H78	H _{S14}	0.242
C13	C	0.130
O75	O _{Alc}	-0.298
H76	H _{S14}	0.247
C14	C	0.099
O73	O _{Alc}	-0.312

Tabla B.7: Continuación de la tabla B.6: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{12}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
H74	H _{S14}	0.243
C15	C	0.130
O71	O _{Alc}	-0.298
H72	H _{S14}	0.247
C16	C	0.100
O69	O _{Alc}	-0.314
H70	H _{S14}	0.244
C17	C _{Aro}	-0.081
C18	C _{Aro}	-0.012
C19	C _{Aro}	0.007
C7	C _{Aro}	-0.007
C8	C _{Aro}	0.005
C20	C _{Aro}	0.004
C21	C _{Aro}	-0.013
C22	C _{Aro}	0.013
C23	C _{Aro}	-0.068
C24	C _{Aro}	0.196
O61	O _{Alc}	-0.271
H62	H _{S14}	0.235
C25	C	0.088
O65	O _{Alc}	-0.341
H66	H _{S14}	0.243
C26	C	0.131
O67	O _{Alc}	-0.299
H68	H _{S14}	0.247
C27	C _{Aro}	-0.017
C28	C _{Aro}	-0.076
C38	C _{Aro}	-0.012
C39	C _{Aro}	-0.017
C40	C _{Aro}	-0.076
C58	C	0.096
O81	O _{Alc}	-0.312
H82	H _{S14}	0.243
C49	C _{Aro}	-0.007
C50	C _{Aro}	-0.084
C51	C _{Aro}	0.009
C52	C _{Aro}	-0.003
C53	C _{Aro}	-0.004
C54	C _{Aro}	0.000
C55	C _{Aro}	0.000
C45	C _{Aro}	-0.006
C56	C _{Aro}	-0.009

Tabla B.8: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{14}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
H14	H _{S14}	0.225
O14	O _{Alc}	-0.299
C12	C _{Aro}	0.200
C4	C	0.076
O12	O _{Alc}	-0.294
H12	H	0.233
C3	C _{Pos}	0.204
O10	O _{Alc}	-0.303
H10	H _{S14}	0.234
C2	C	-0.106
C1	C _{Pos}	0.195
O8	O _{Alc}	-0.254
H8	H _{S14}	0.200
C6	C _{Pos}	0.161
O9	O _{Alc}	-0.296
H9	H _{S14}	0.235
C5	C	0.064
H11	O _{Alc}	-0.300
O11	H	0.233
C15	C _{Aro}	0.199
O13	O _{Alc}	-0.291
H13	H _{S14}	0.222
C14	C _{Aro}	-0.070
C13	C _{Aro}	-0.065
C39	C _{Aro}	-0.006
C38	C _{Aro}	-0.038
C28	C _{Aro}	0.033
C27	C _{Aro}	0.005
C26	C _{Aro}	-0.011
C16	C _{Aro}	-0.115
C17	C _{Aro}	-0.028
C18	C _{Aro}	-0.004
C19	C _{Aro}	0.062
C7	C _{Aro}	-0.117
C8	C _{Aro}	0.084
C9	C _{Aro}	-0.019
C10	C _{Aro}	-0.017
C57	C _{Aro}	0.020
C43	C _{Aro}	-0.009
C42	C _{Aro}	-0.023
C41	C _{Aro}	-0.016
C32	C _{Aro}	0.018
C31	C _{Aro}	0.032
C40	C _{Aro}	-0.017
C58	C _{Aro}	0.015

Tabla B.9: Continuación de la tabla B.8: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{14}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
C29	C _{Aro}	-0.114
C11	C _{Aro}	-0.033
C59	C _{Aro}	0.011
C30	C _{Aro}	-0.092
C37	C _{Aro}	0.010
C36	C _{Aro}	-0.015
C35	C	-0.130
C48	C _{Pos}	0.205
O3	O _{Alc}	-0.304
H3	H _{S14}	0.237
C47	C	0.066
O5	O _{Alc}	-0.299
H5	H	0.232
C46	C	0.081
O4	O _{Alc}	-0.294
H4	H	0.230
C34	C _{Pos}	0.156
O2	O _{Alc}	-0.297
H2	H _{S14}	0.234
C60	C _{Pos}	0.197
O1	O _{Alc}	-0.253
H1	H _{S14}	0.199
C33	C _{Aro}	-0.033
C44	C _{Aro}	-0.073
C45	C _{Aro}	0.203
O6	O _{Alc}	-0.305
H6	H _{S14}	0.244
C55	C _{Aro}	-0.103
C54	C _{Aro}	-0.160
C21	C _{Aro}	0.001
C20	C _{Aro}	-0.048
C56	C _{Aro}	-0.036
C22	C _{Aro}	-0.045
C23	C _{Aro}	0.054
C24	C _{Aro}	-0.014
C25	C _{Aro}	0.002
C50	C _{Aro}	-0.016
C49	C _{Aro}	0.023
C51	C _{Aro}	-0.001
C52	C _{Aro}	-0.088
C53	C _{Aro}	0.214
O7	O _{Alc}	-0.300
H7	H _{S14}	0.222

Tabla B.10: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{20}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
H20	H _{S14}	0.229
O20	O _{Alc}	-0.239
C51	C	0.143
C48	C	-0.096
C35	C	-0.037
C36	C	-0.071
C37	C _{Pos}	0.224
O18	O _{Alc}	-0.261
H18	H _{S14}	0.229
C30	C	-0.023
C31	C	-0.116
C32	C _{Pos}	0.221
O16	O _{Alc}	-0.280
H16	H _{S14}	0.229
C33	C	-0.102
C34	C	-0.141
C60	C _{Pos}	0.219
O19	O _{Alc}	-0.258
H19	H _{S14}	0.221
C46	C _{Pos}	0.215
O17	O _{Alc}	-0.284
H17	H _{S14}	0.231
C45	C	-0.157
C44	C _{Pos}	0.210
O14	O _{Alc}	-0.294
H14	H _{S14}	0.231
C43	C	-0.081
C42	C	-0.067
C41	C	-0.078
C58	C	-0.056
C29	C	-0.088
C11	C	0.140
O4	O _{Alc}	-0.294
H4	H _{S14}	0.230
C3	C	-0.079
C2	C	-0.053
C1	C _{Pos}	0.218
O1	O _{Alc}	-0.283

Tabla B.11: Continuación de la tabla B.10: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{20}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
H1	H _{S14}	0.235
C6	C	-0.103
C5	C _{Pos}	0.219
O2	O _{Alc}	-0.283
H2	H _{S14}	0.231
C4	C	-0.082
C12	C	-0.072
C13	C _{Pos}	0.221
O10	O _{Alc}	-0.279
H10	H _{S14}	0.234
C14	C	-0.100
C15	C	-0.107
C16	C _{Pos}	0.219
O5	O _{Alc}	-0.276
H5	H _{S14}	0.232
C17	C	-0.094
C18	C _{Pos}	0.222
O6	O _{Alc}	-0.283
H6	H _{S14}	0.235
C19	C	-0.096
C7	C	-0.095
C8	C _{Pos}	0.221
O3	O _{Alc}	-0.282
H3	H _{S14}	0.237
C9	C	-0.074
C10	C	-0.018
C59	C _{Pos}	0.182
O8	O _{Alc}	-0.269
H8	H _{S14}	0.232
C57	C	-0.058
C56	C _{Pos}	0.216
O9	O _{Alc}	-0.277
H9	H _{S14}	0.235
C20	C	-0.093
C21	C	-0.100
C22	C _{Pos}	0.218
O7	O _{Alc}	-0.283
H7	H _{S14}	0.234

Tabla B.12: Continuación de la tabla B.11: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{20}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
C23	C	-0.057
C52	C	-0.085
C53	C	-0.091
C47	C	-0.031
C54	C _{Pos}	0.216
C55	C	-0.089
O12	O _{Alc}	-0.280
H12	H _{S14}	0.228
C24	C	-0.083
C25	C	-0.061
C26	C	-0.069
C27	C	-0.070
C49	C	-0.015
C50	C _{Pos}	0.181
O15	O _{Alc}	-0.267
H15	H _{S14}	0.232
C28	C _{Pos}	0.215
O11	O _{Alc}	-0.277
H11	H _{S14}	0.230
C38	C	-0.097
C39	C	-0.104
C40	C _{Pos}	0.255
O13	O _{Alc}	-0.284
H13	H _{S14}	0.236

Tabla B.13: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{24}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
H23	H _{S14}	0.258
O23	O _{Alc}	-0.315
C22	C	0.105
C19	C	0.103
O22	O _{Alc}	-0.332
H22	H _{S14}	0.256
C7	C	0.091
O21	O _{Alc}	-0.358
H21	H	0.269
C1	C	0.102
O4	O _{Alc}	-0.345
H4	H	0.250
C2	C	0.106
O5	O _{Alc}	-0.284
H5	H _{S14}	0.182
C3	C	0.091
O6	O _{Alc}	-0.347
H6	H	0.223
C4	C	0.099
O2	O _{Alc}	-0.316
H2	H _{S14}	0.224
C5	C	0.113
O1	O _{Alc}	-0.332
H1	H	0.225
C6	C	0.107
O3	O _{Alc}	-0.342
H3	H	0.227
C17	C _{Aro}	0.005
C16	C _{Aro}	-0.003
C15	C _{Aro}	0.001
C14	C _{Aro}	-0.011
C13	C _{Aro}	-0.010
C12	C	-0.017
C29	C	0.096
O7	O _{Alc}	-0.345
H7	H _{S14}	0.236
C11	C	0.093
O12	O _{Alc}	-0.341
H12	H	0.251
C59	C	0.095

Tabla B.14: Continuación de la tabla B.13: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{24}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
O11	O _{Alc}	-0.364
H11	H _{S14}	0.262
C10	C	-0.038
C9	C	-0.022
C8	C	0.103
O20	O _{Alc}	-0.311
H20	H _{S14}	0.217
C20	C	0.095
O19	O _{Alc}	-0.343
H19	H	0.257
C21	C	0.094
O24	O _{Alc}	-0.339
H24	H _{S14}	0.263
C54	C	-0.027
C53	C _{Aro}	0.012
C47	C _{Aro}	-0.007
C46	C _{Aro}	0.007
C34	C _{Aro}	-0.001
C33	C _{Aro}	-0.009
C32	C _{Aro}	-0.005
C31	C _{Aro}	0.000
C30	C _{Aro}	-0.004
C37	C _{Aro}	-0.005
C36	C _{Aro}	0.006
C35	C _{Aro}	-0.003
C60	C _{Aro}	0.001
C48	C _{Aro}	0.009
C51	C _{Aro}	0.004
C50	C _{Aro}	0.004
C25	C _{Aro}	-0.003
C24	C _{Aro}	0.004
C18	C _{Aro}	-0.019
C23	C _{Aro}	-0.024
C52	C _{Aro}	0.008
C26	C _{Aro}	-0.002
C27	C _{Aro}	-0.006
C49	C _{Aro}	0.002
C28	C _{Aro}	0.007
C38	C _{Aro}	0.006
C39	C _{Aro}	-0.005

Tabla B.15: Continuación de la tabla B.14: Cargas eléctricas en los átomos del $C_{60}(OH)_{24}$.

Identidad del átomo	Tipo de átomo	Carga (e)
C40	C _{Aro}	-0.001
C58	C	0.100
O8	O _{Alc}	-0.356
H8	H _{S14}	0.252
C41	C	0.095
O9	O _{Alc}	-0.356
H9	H _{S14}	0.260
C42	C	0.087
O10	O _{Alc}	-0.359
H10	H	0.264
C43	C	0.090
O14	O _{Alc}	-0.354
H14	H	0.263
C44	C	0.096
O15	O _{Alc}	-0.350
H15	H _{S14}	0.266
C45	C	0.103
O16	O _{Alc}	-0.345
H16	H	0.266
C55	C	0.104
O17	O _{Alc}	-0.300
H17	H _{S14}	0.233
C56	C	0.097
O18	O _{Alc}	-0.349
H18	H	0.259
C57	C	0.099
O13	O _{Alc}	-0.357
H13	H _{S14}	0.259

Apéndice C

Gráficas del MSD

En este apéndice mostramos las curvas del MSD de todos los sistemas estudiados. La etiqueta ATM indica los cálculos utilizando las coordenadas de los átomos en cada molécula y la etiqueta CM indica los cálculos utilizando las coordenadas de los centros de masa.

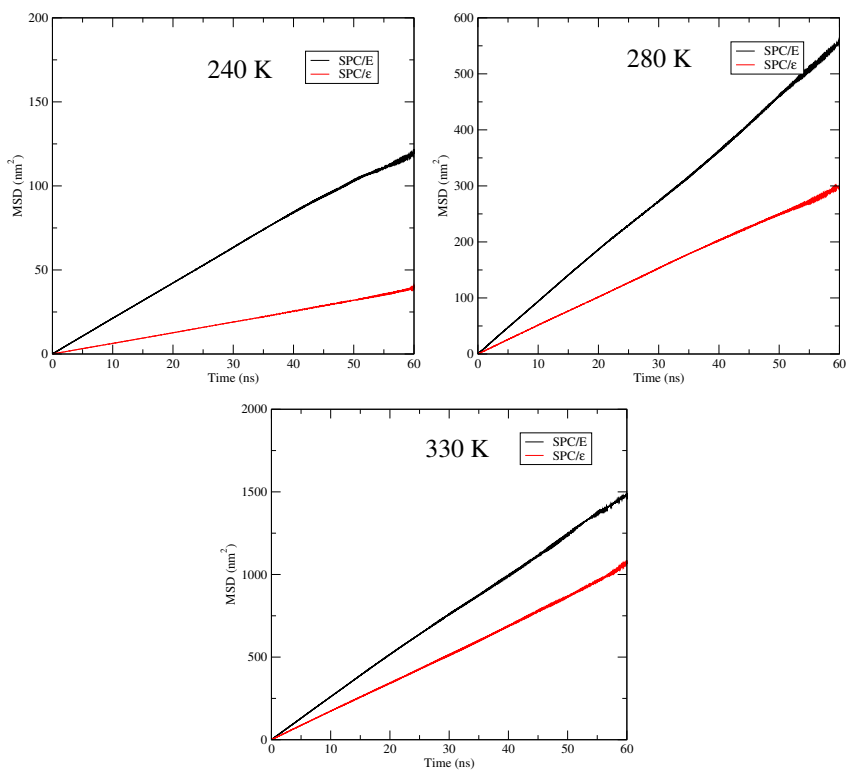


Figura C.1: MSD de los modelos de agua SPC/E y SPC/ε a diferentes temperaturas.

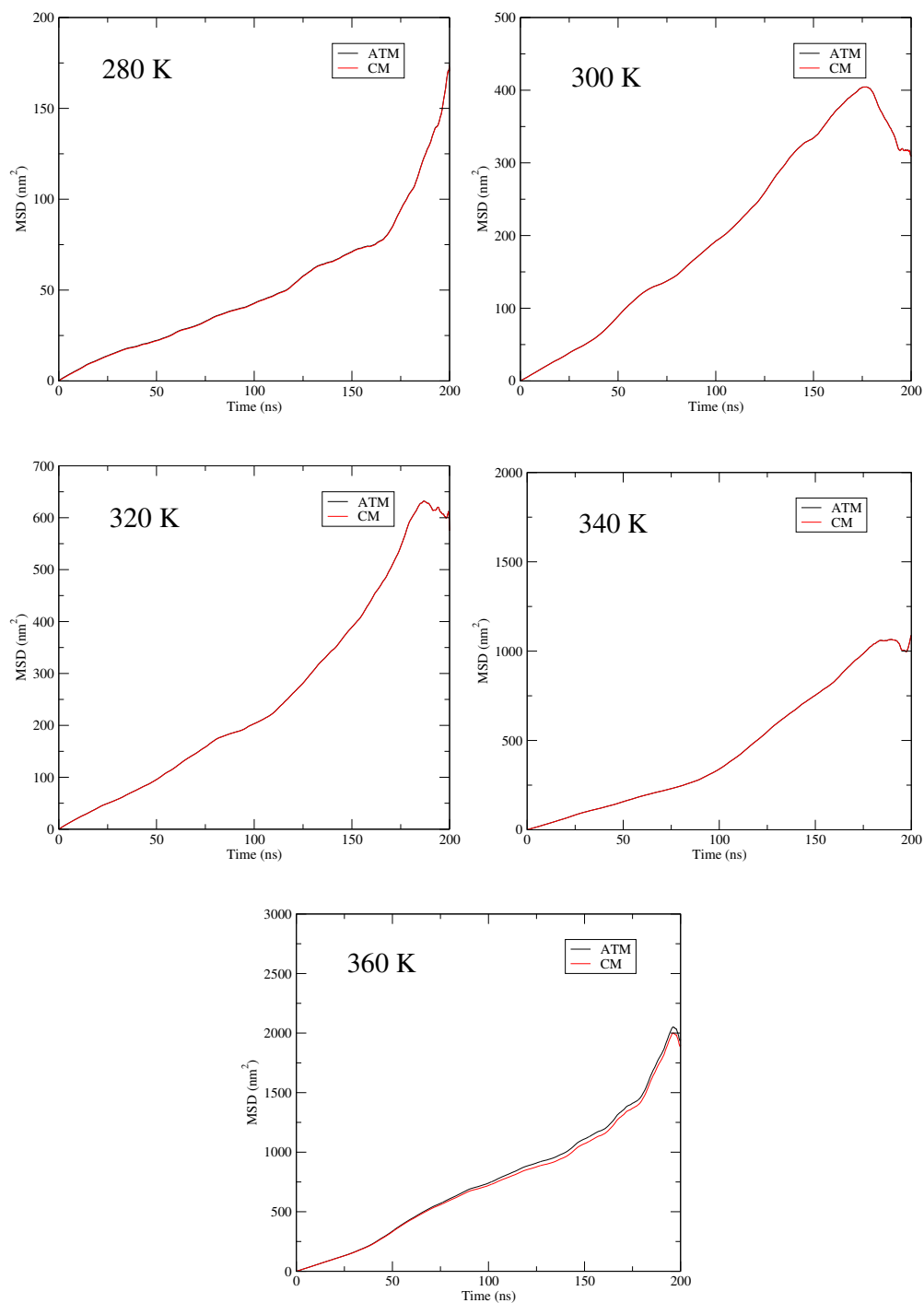


Figura C.2: MSD del heterofullereno C_{57}N_3 en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=2$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 200 ns).

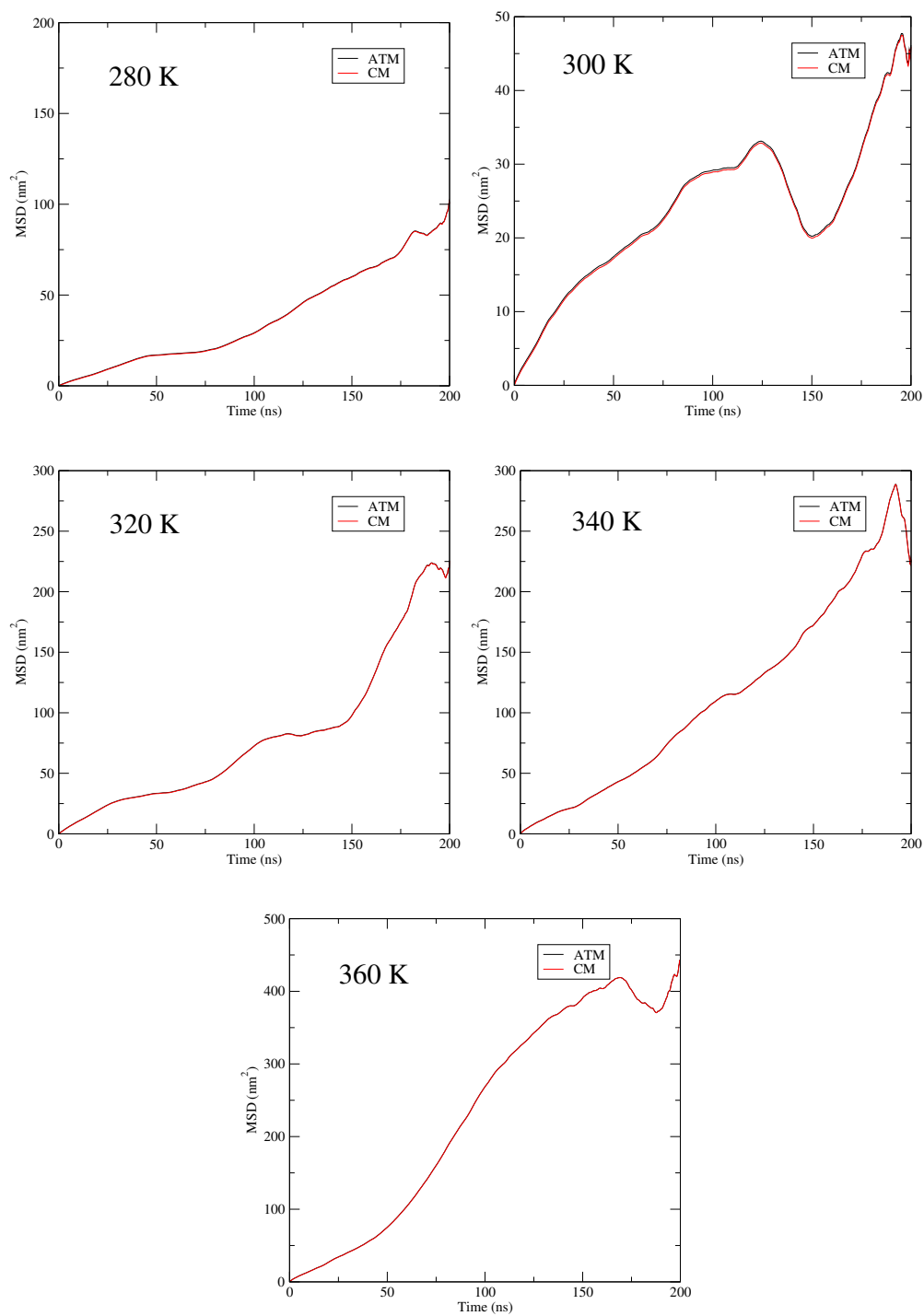


Figura C.3: MSD del heterofullereno C_{57}N_3 en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=5$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 200 ns).

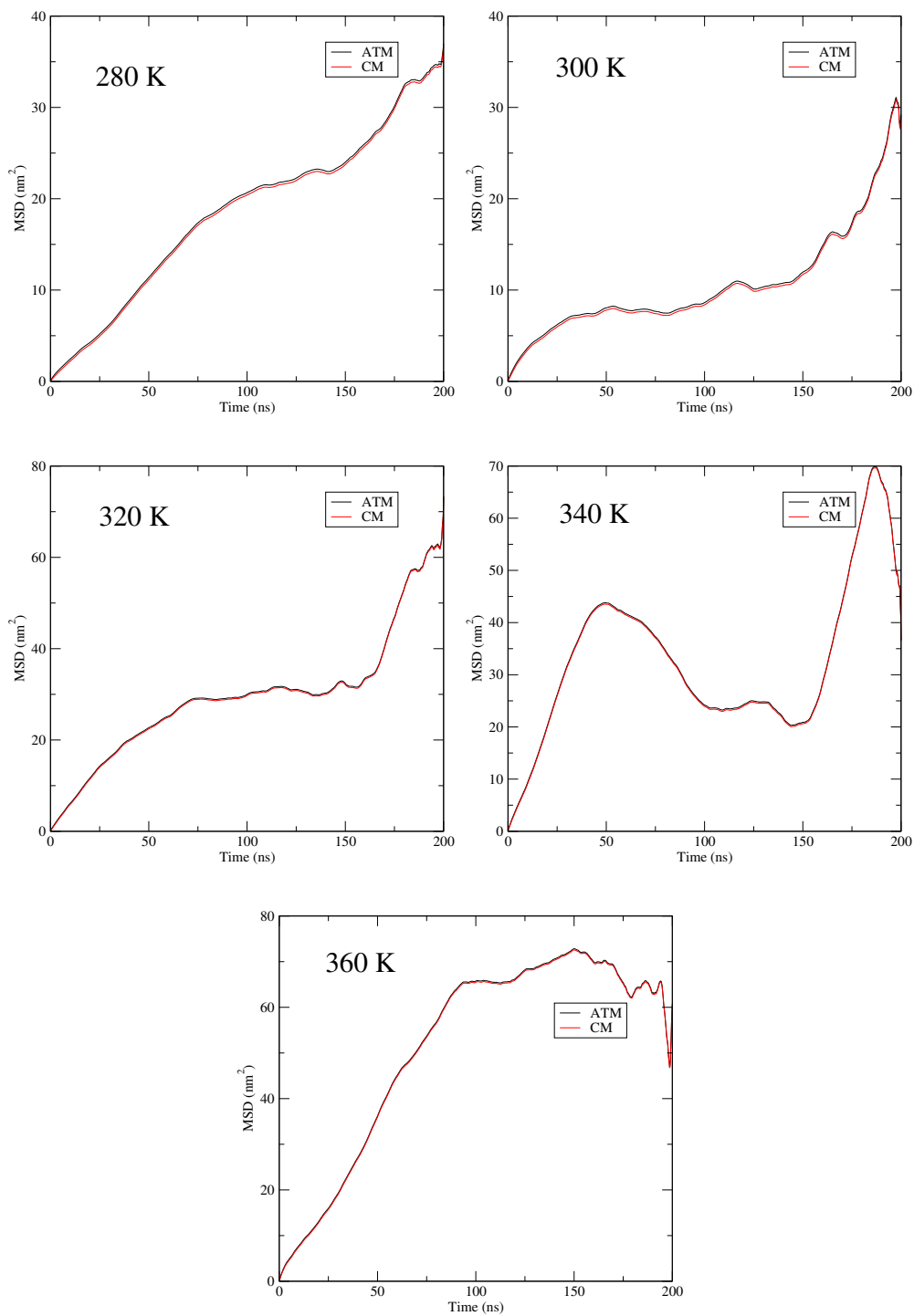


Figura C.4: MSD del heterofullereno $C_{57}N_3$ en agua SPC/ε para $N_{full}=10$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 200 ns).

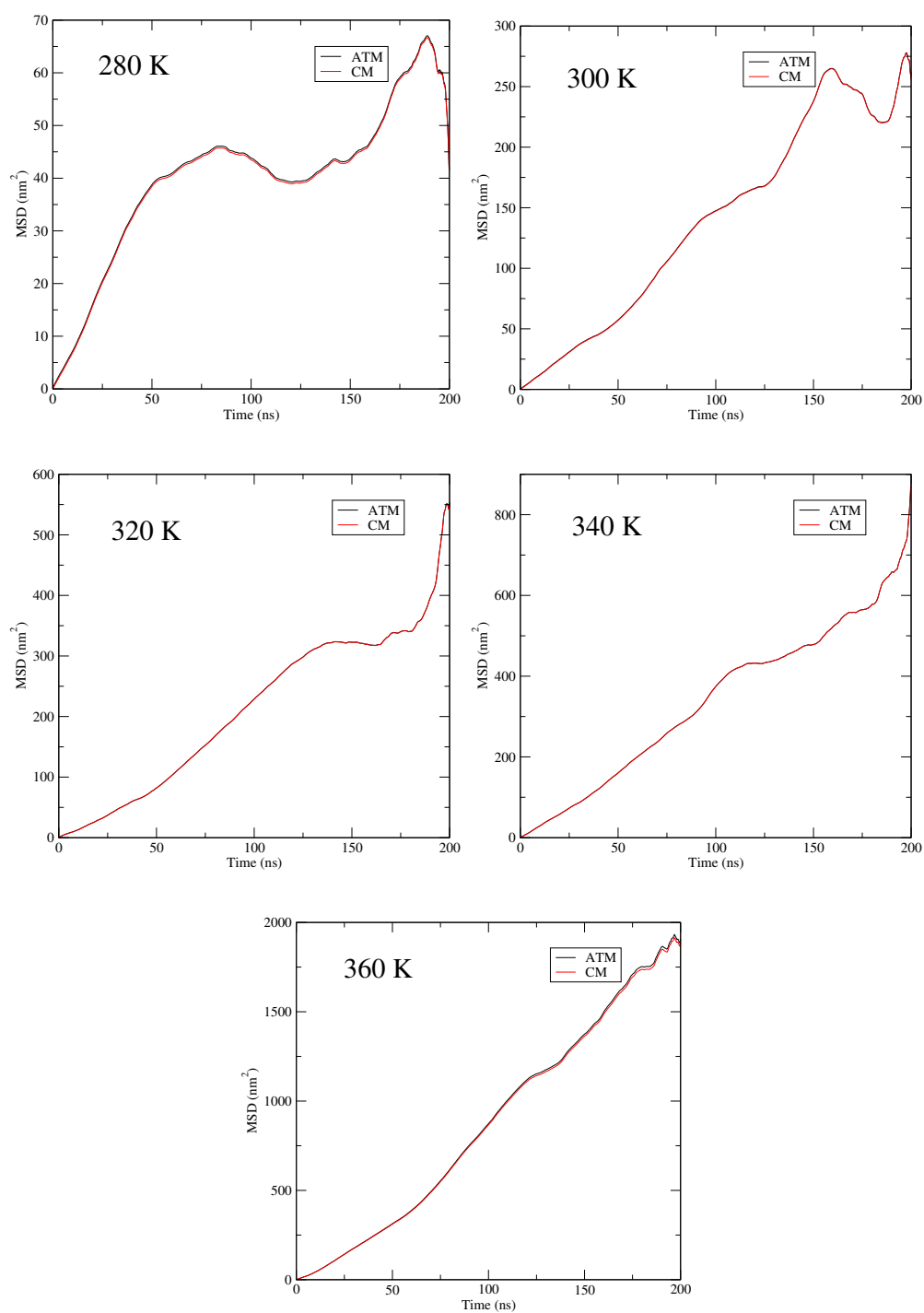


Figura C.5: MSD del heterofullereno $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ε para $N_{full}=2$ a diferentes temperaturas.

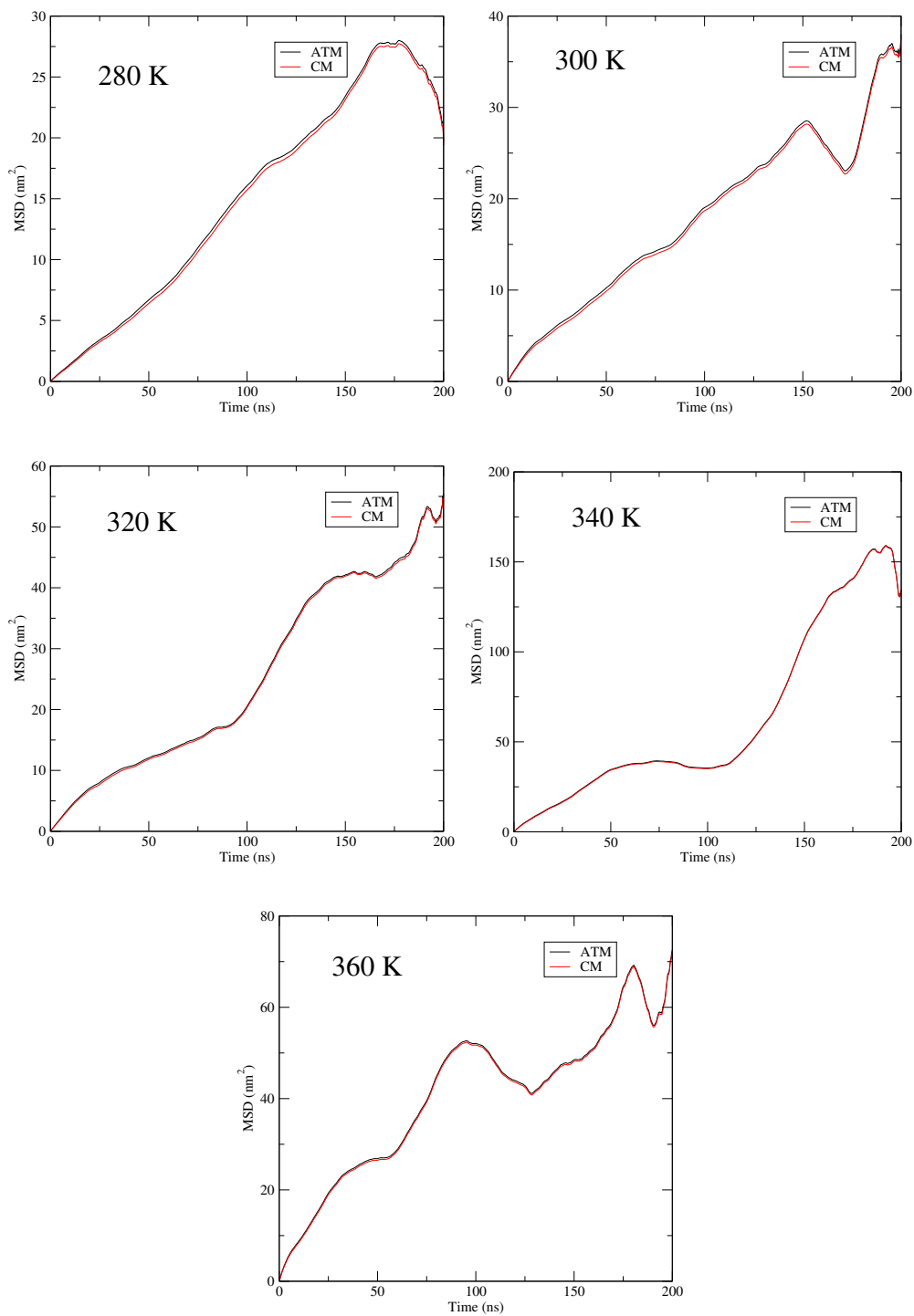


Figura C.6: MSD del heterofullereno $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ε para $N_{full}=20$ a diferentes temperaturas.

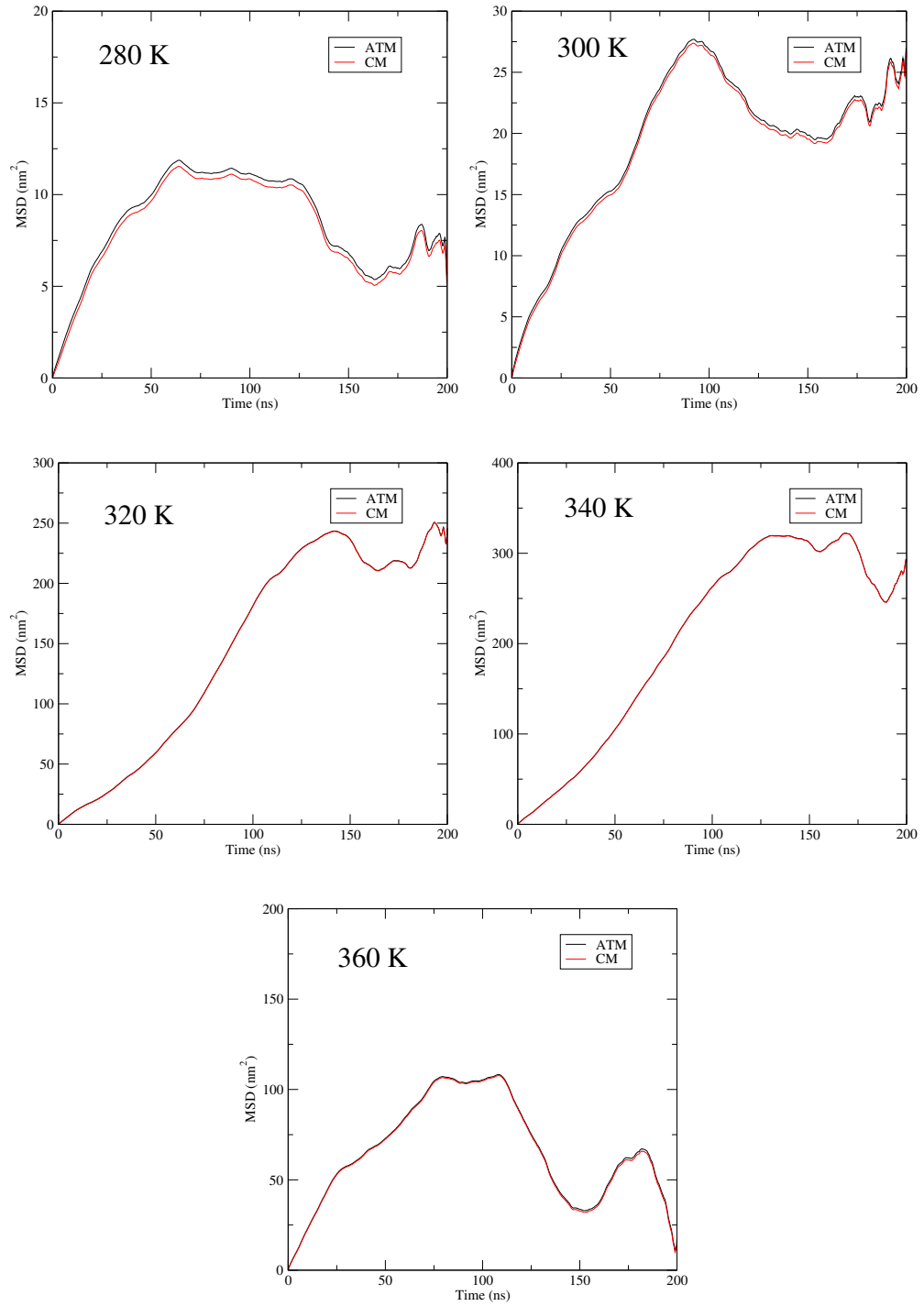


Figura C.7: MSD del heterofullereno $C_{60}(OH)_{12}$ en agua SPC/ ϵ para $N_{full}=2$ a diferentes temperaturas.

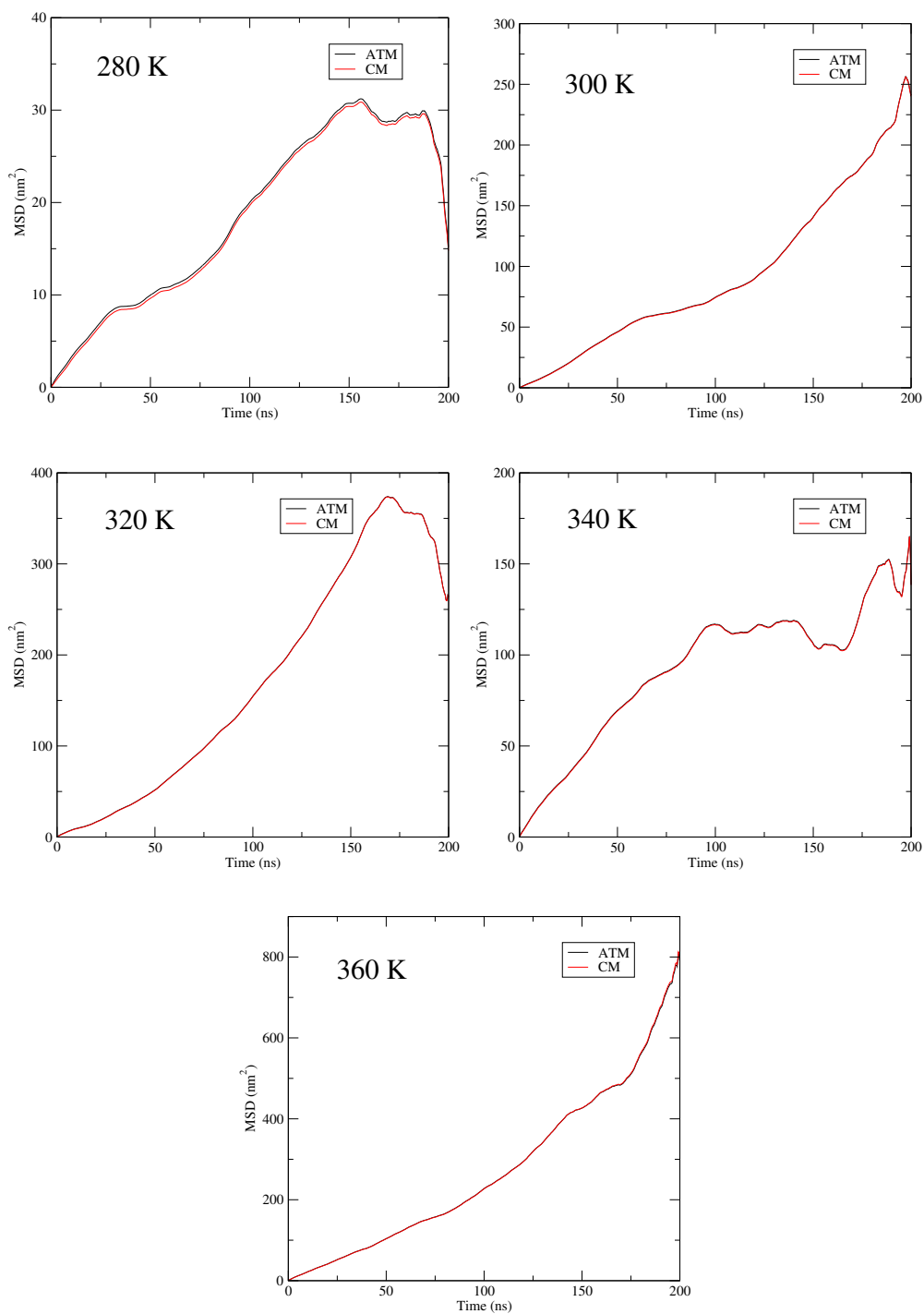


Figura C.8: MSD del heterofullereno $\text{C}_{60}(\text{OH})_{14}$ en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=2$ a diferentes temperaturas.

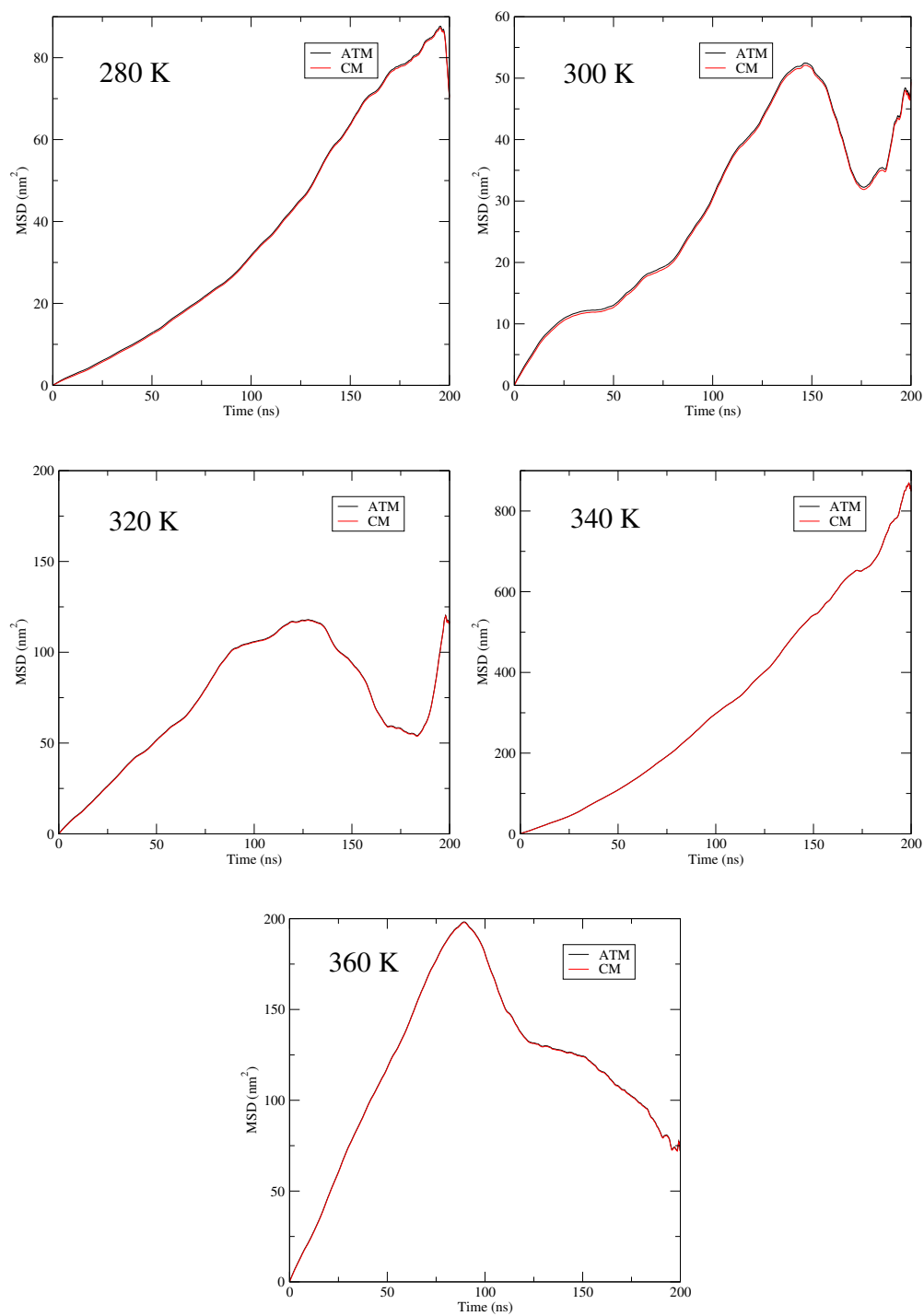


Figura C.9: MSD del heterofullereno $\text{C}_{60}(\text{OH})_{20}$ en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=2$ a diferentes temperaturas.

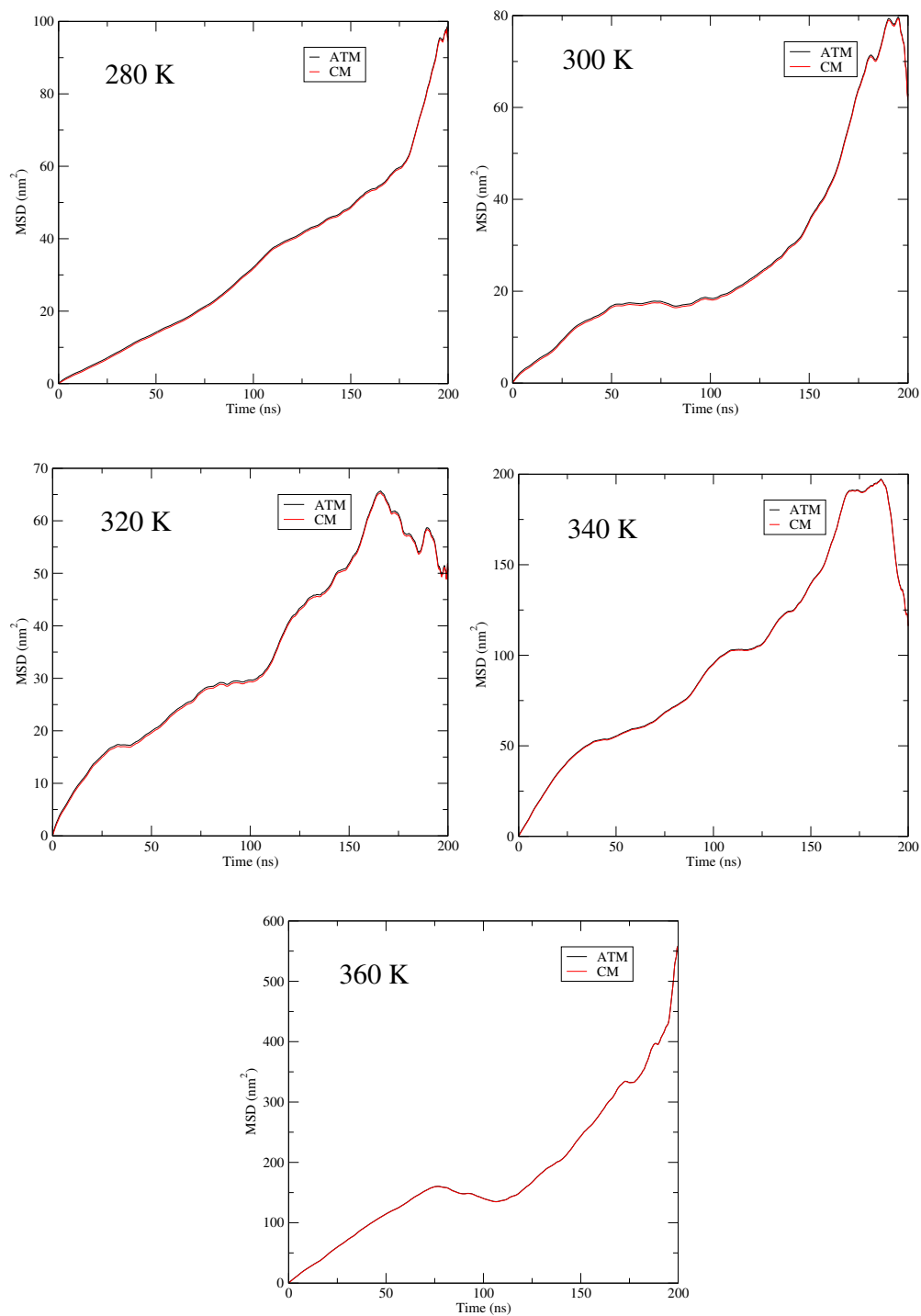


Figura C.10: MSD del heterofullereno $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=2$ a diferentes temperaturas.

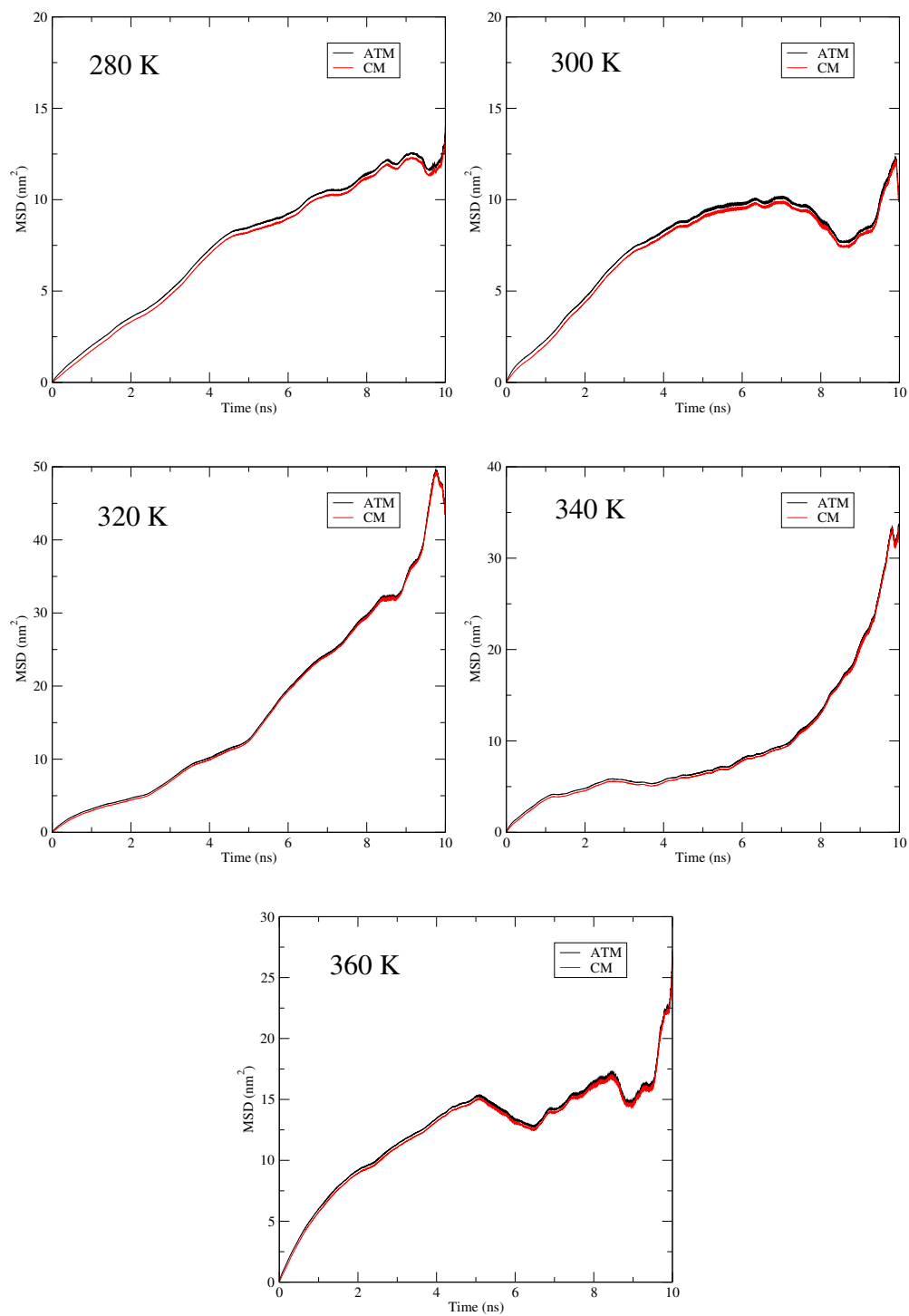


Figura C.11: MSD del heterofullereno $C_{57}N_3$ en agua SPC/E para $N_{full}=2$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 10 ns).

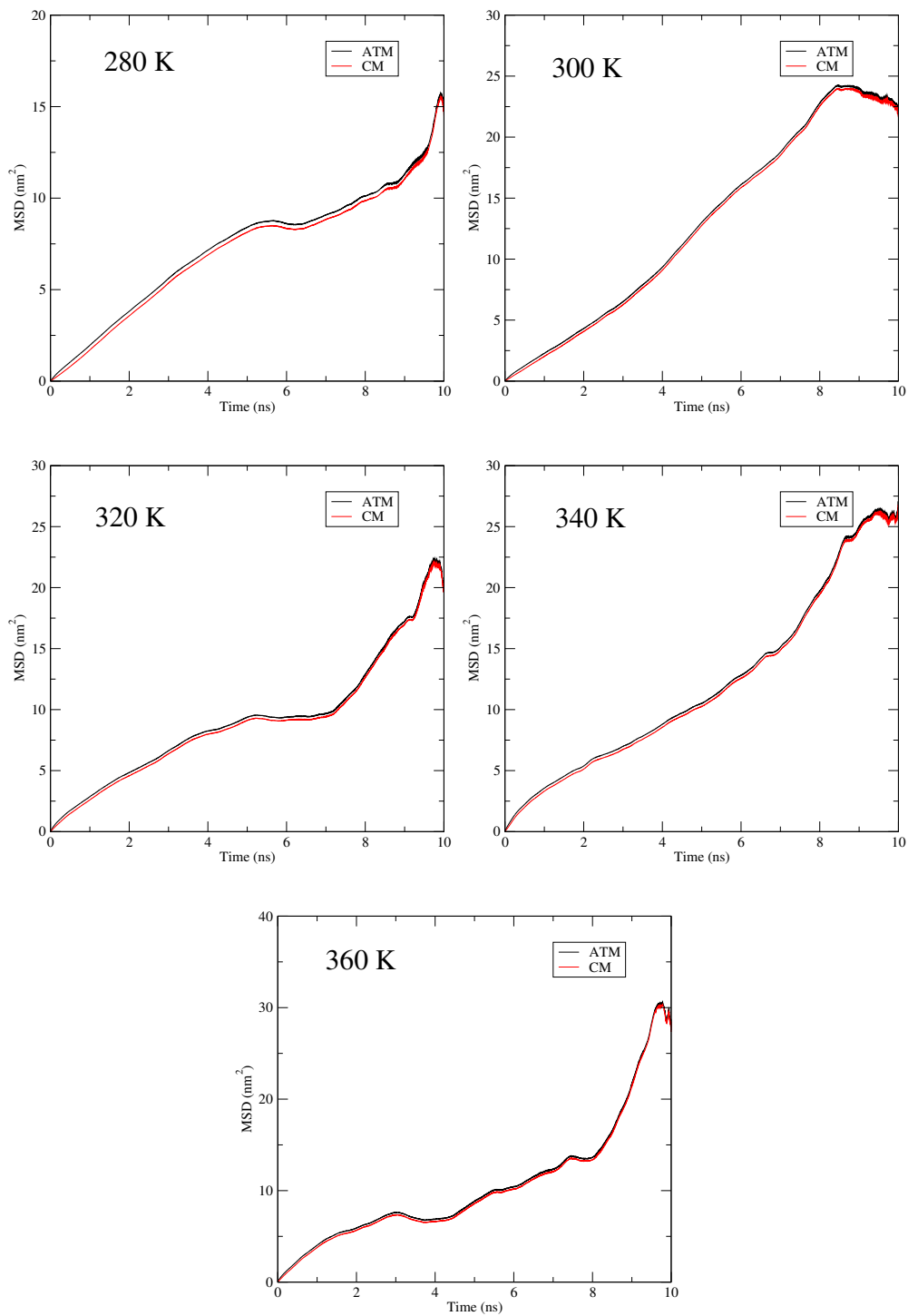


Figura C.12: MSD del heterofullereno $C_{57}N_3$ en agua SPC/E para $N_{full}=5$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 10 ns).

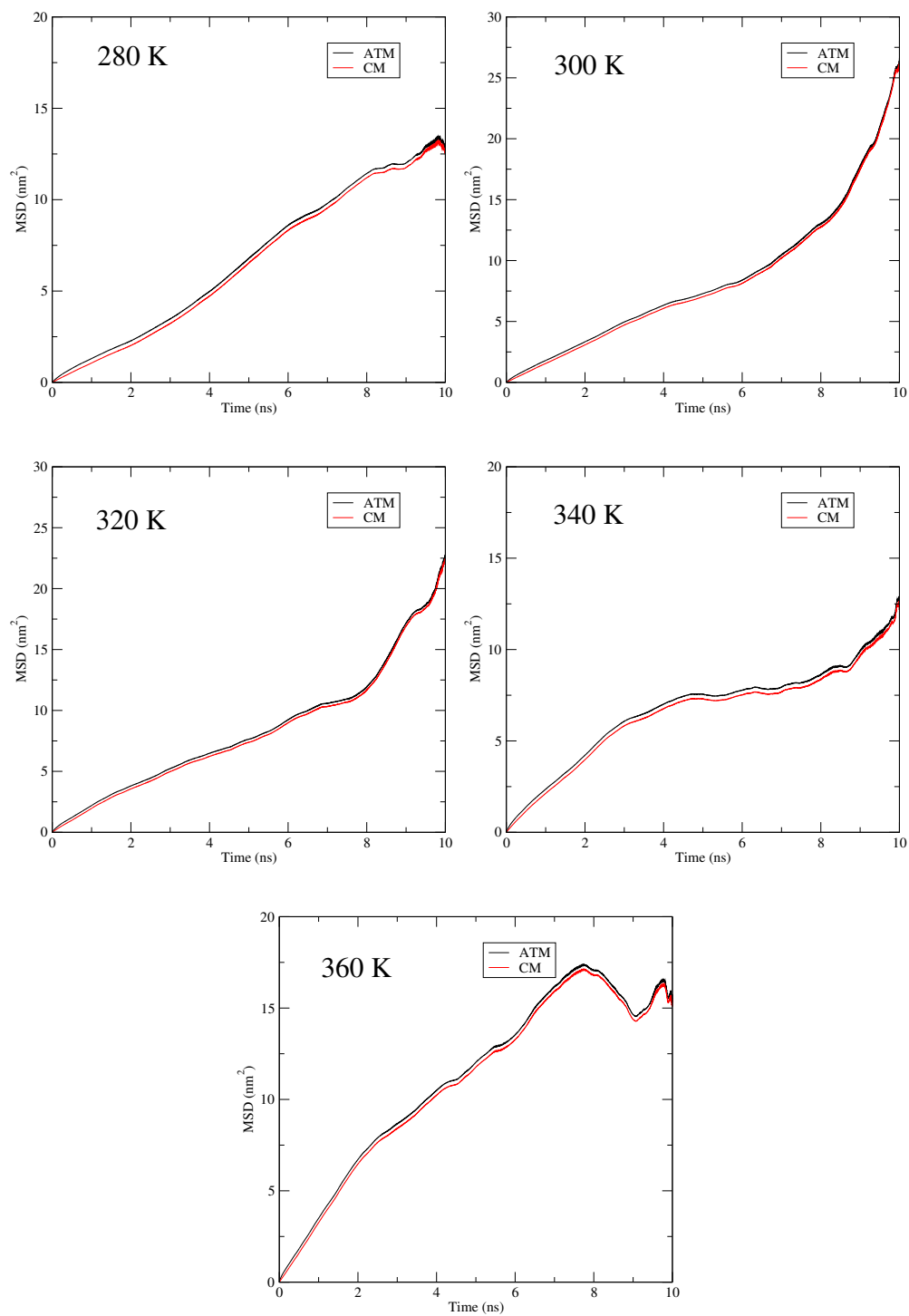


Figura C.13: MSD del heterofullereno $C_{57}N_3$ en agua SPC/E para $N_{full}=10$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 10 ns).

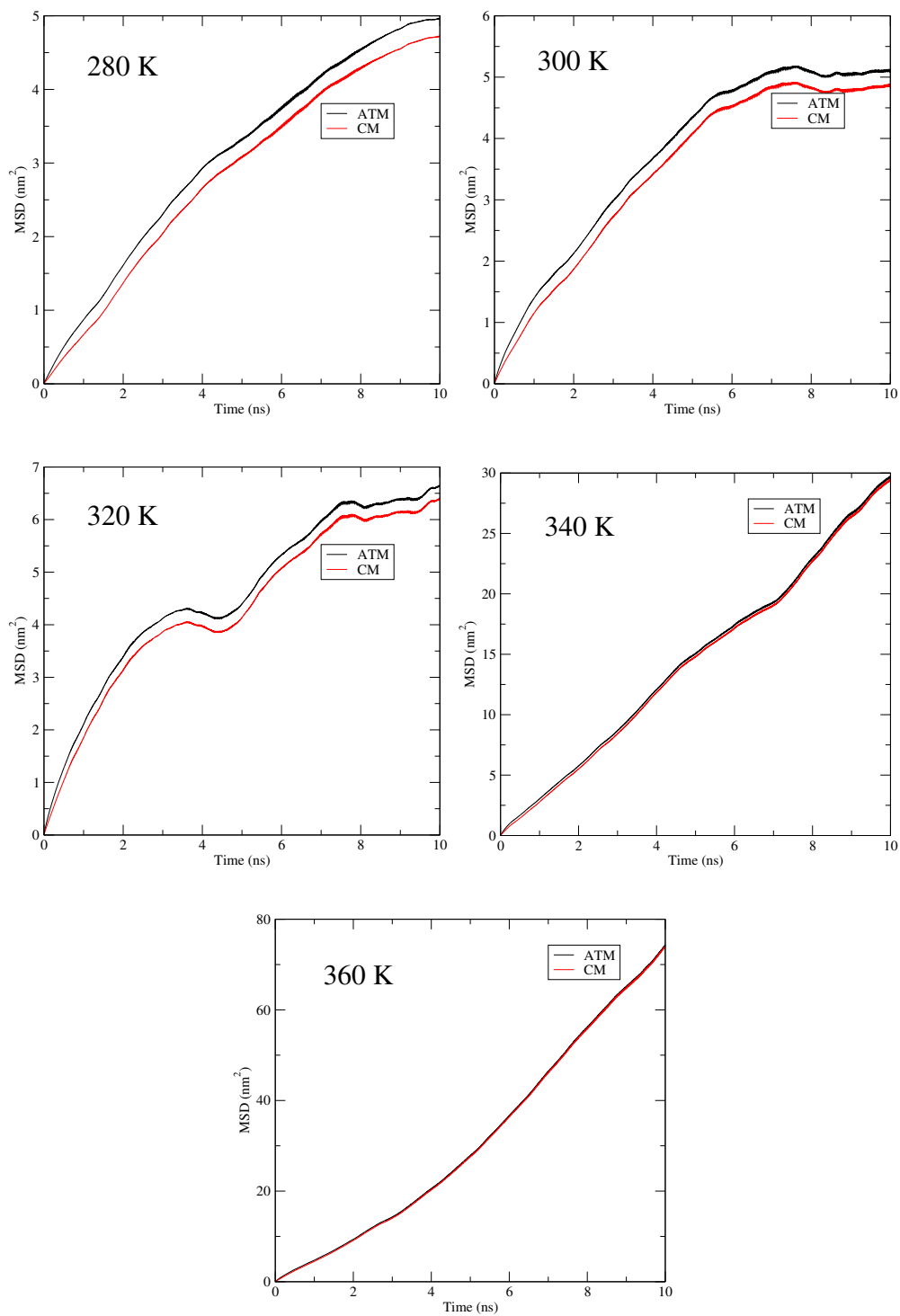


Figura C.14: MSD del heterofullereno C_{57}N_3 en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=2$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 10 ns).

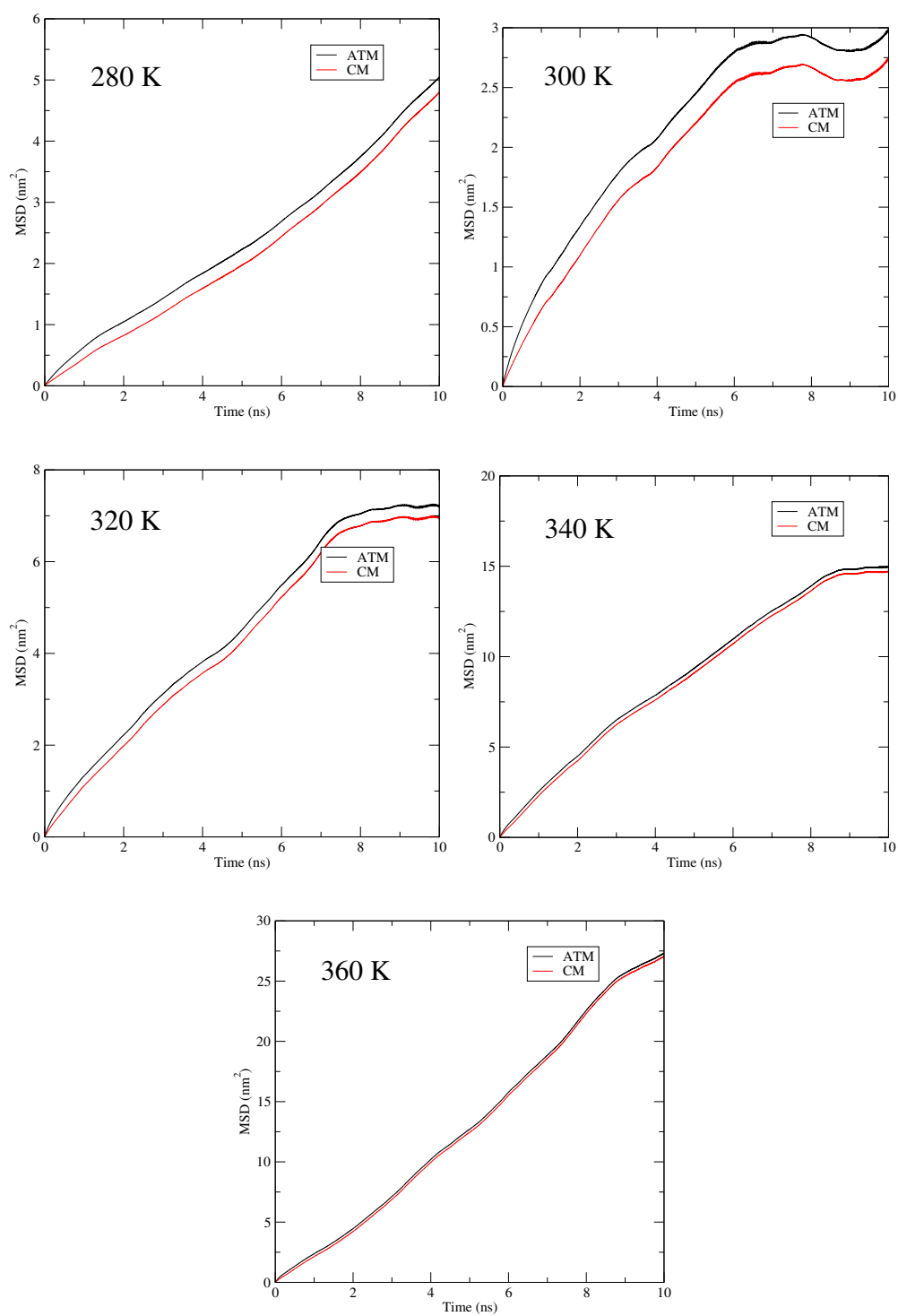


Figura C.15: MSD del heterofullereno C_{57}N_3 en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=5$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 10 ns).

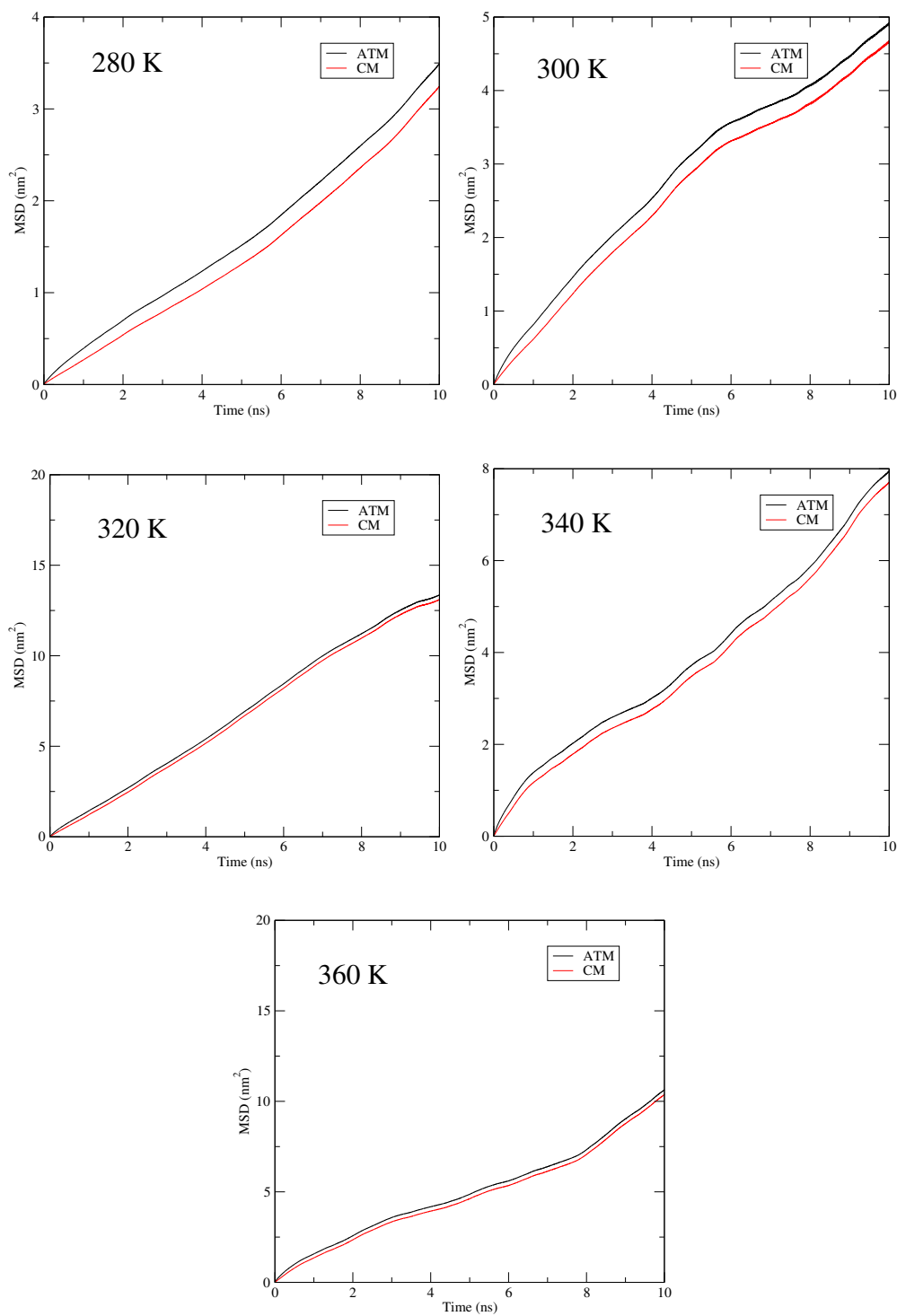


Figura C.16: MSD del heterofullereno C_{57}N_3 en agua SPC/ ϵ para $N_{\text{full}}=10$ a diferentes temperaturas (simulaciones de 10 ns).

Apéndice D

Tablas de datos del coeficiente de difusión

Tabla D.1: Coeficiente de difusión del C_{60} en agua SPC/ ε en función de la concentración a 300 K.

N_{full}	Molalidad (mol/kg)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
2	0.0266	0.2356	0.2324
		0.5170	0.5170
		1.4867	1.4867
5	0.0664	0.0932	0.0931
		0.1825	0.1825
		0.2342	1.4867
10	0.1328	0.0836	0.0836
		0.0479	0.0479

Tabla D.2: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=2$ (simulaciones de 200 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.1001	0.0994
	0.0729	0.0728
	0.0681	0.0681
	0.1427	0.1426
	0.3386	0.3387
	0.4903	0.4904
300	0.2549	0.2549
	0.4495	0.4495
	0.3964	0.3774
	0.5992	0.5993
	0.4972	0.4971
320	0.3340	0.3338
	0.2965	0.2965
	0.4197	0.4197
	0.6937	0.6937
	1.0891	1.0891
340	0.5122	0.5122
	1.3972	1.3972
	1.7126	1.7127
360	0.9432	0.9293
	1.5130	1.4688
	1.0478	0.9724
	5.9562	5.8634

Tabla D.3: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=5$ (simulaciones de 200 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.0604	0.0602
	0.0852	0.0852
	0.1300	0.1300
	0.0923	0.0923
300	0.0811	0.0805
	0.0332	0.0332
	0.0745	0.0744
	0.0626	0.0626
	0.1277	0.1277
320	0.1528	0.1526
	0.2224	0.2224
	0.5388	0.5388
	0.8641	0.8642
340	0.1440	0.1437
	0.1603	0.1603
	0.2441	0.2441
	0.2166	0.2166
	0.3396	0.3396
360	0.2227	0.2226
	0.7102	0.7104
	0.4331	0.4335

Tabla D.4: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=10$ (simulaciones de 200 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.0352	0.0342
	0.0412	0.0411
	0.0343	0.0343
	0.0691	0.0690
300	0.0252	0.0251
	0.0256	0.0256
	0.0695	0.0694
	0.1302	0.1300
320	0.0930	0.0926
	0.0665	0.0664
	0.0436	0.0437
	0.0550	0.0550
	0.2138	0.2140
340	0.1537	0.1529
	0.1885	0.1884
	0.0124	0.1387
	0.2717	0.2717
360	0.0915	0.0915
	0.1437	0.1437
	0.1150	0.1150
	0.0340	0.0340

Tabla D.5: Coeficiente de difusión del $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=2$.

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.1385	0.1383
	0.1136	0.1136
	0.0490	0.0490
	0.1412	0.1411
300	0.2042	0.2040
	0.3306	0.3305
	0.1566	0.1566
	0.5509	0.5509
320	0.2828	0.2828
	0.4945	0.4945
340	0.4838	0.4837
	0.6365	0.6365
	0.9971	0.9971
	0.3786	0.3786
	0.7957	0.7957
360	1.1346	1.1254
	2.1106	2.0939
	0.9468	0.9462
	2.1290	2.1060

Tabla D.6: Coeficiente de difusión del $C_{60}F_{18}$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=20$.

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.0218	0.0210
	0.0338	0.0335
	0.0247	0.0250
	0.0441	0.0443
300	0.0292	0.0289
	0.0294	0.0294
	0.1568	0.1566
320	0.0233	0.0236
	0.0942	0.0935
340	0.1107	0.1103
	0.2430	0.2432
	0.3883	0.3884
360	0.1119	0.1115
	0.1354	0.1353
	0.0719	0.0718
	0.1630	0.1626

Tabla D.7: Coeficiente de difusión del $C_{60}(\text{OH})_{12}$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=2$.

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.0490	0.0476
	0.0310	0.0308
	0.0269	0.0268
300	0.0908	0.0878
	0.0590	0.0589
	0.0282	0.0282
	0.0593	0.0593
320	0.1757	0.1756
	0.2851	0.2851
	0.4752	0.4752
340	0.2994	0.2993
	0.5287	0.5287
360	0.3560	0.3550
	0.1753	0.1743
	0.3581	0.3555

Tabla D.8: Coeficiente de difusión del $C_{60}(OH)_{14}$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{full}=2$.

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}cm^2/s$)	D_{CM} ($10^{-5}cm^2/s$)
280	0.0437	0.0431
	0.0349	0.0351
	0.0405	0.0404
300	0.1603	0.1602
	0.1080	0.1080
	0.3137	0.3137
320	0.1660	0.1659
	0.3348	0.3348
	0.5349	0.5349
340	0.2168	0.2168
	0.1009	0.1009
	0.2731	0.2731
	0.5013	0.5013
360	0.3513	0.3509
	0.6360	0.6378
	0.4991	0.5074
	1.9110	1.8506

 Tabla D.9: Coeficiente de difusión del $C_{60}(OH)_{20}$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{full}=2$.

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}cm^2/s$)	D_{CM} ($10^{-5}cm^2/s$)
280	0.0425	0.0420
	0.0566	0.0569
	0.0898	0.0895
	0.1222	0.1223
300	0.0902	0.0867
	0.0510	0.0511
	0.0958	0.0960
	0.1023	0.1017
320	0.1680	0.1679
	0.2673	0.2673
340	0.2947	0.2945
	0.5931	0.5931
	0.8982	0.8983
360	0.3922	0.3922

Tabla D.10: Coeficiente de difusión del $C_{60}(OH)_{24}$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{full}=2$.

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}cm^2/s$)	D_{CM} ($10^{-5}cm^2/s$)
280	0.0461	0.0460
	0.0812	0.0813
	0.0467	0.0467
	0.3404	0.3376
300	0.0481	0.0480
	0.0749	0.0750
	0.0345	0.0346
	0.1249	0.1245
	0.2562	0.2566
320	0.1052	0.1051
	0.0756	0.0755
	0.0498	0.0498
	0.1418	0.1418
	0.1900	0.1904
340	0.2911	0.2906
	0.1863	0.1864
	0.2305	0.2304
	0.2739	0.2739
	0.2995	0.2993
	0.5667	0.5672
360	0.3607	0.3607
	0.4829	0.4830
	0.6709	0.6708

Tabla D.11: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/E en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=2$ (simulaciones de 10 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.2818	0.2795
	0.1685	0.1700
300	0.3758	0.3738
	0.1803	0.1797
320	0.2408	0.2400
	0.4719	0.4718
	0.9033	0.9036
340	0.5668	0.5575
	0.2352	0.2346
	0.2108	0.2112
	1.0098	1.0096
360	0.9707	0.9621
	0.5349	0.5342
	0.3617	0.3620

Tabla D.12: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/E en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=5$ (simulaciones de 10 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.3055	0.3018
	0.2297	0.2282
	0.1652	0.1645
300	0.3485	0.3455
	0.5374	0.5371
320	0.3157	0.3156
	0.1841	0.1843
	0.7227	0.7231
340	0.3008	0.3007
	0.8350	0.8340
360	0.6325	0.6091
	0.2729	0.2777
	0.3128	0.3125
	1.7924	1.7907

Tabla D.13: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/E en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=10$ (simulaciones de 10 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.1773	0.1670
	0.2651	0.2654
300	0.2572	0.2545
	0.1742	0.1741
	0.3784	0.3784
	1.2030	1.1466
320	0.3268	0.3162
	0.2239	0.2237
	0.9782	0.9818
340	0.3260	0.3213
	0.1539	0.1541
	0.3582	0.3574
360	0.5481	0.5433
	0.2786	0.2779
	0.3893	0.3899

Tabla D.14: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ε en función de la temperatura para $N_{\text{full}}=2$ (simulaciones de 10 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	D_{CM} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)
280	0.1195	0.1122
	0.0661	0.0658
300	0.1195	0.1194
320	0.2359	0.2350
	0.1259	0.1262
340	0.4931	0.4922
	0.5977	0.5975
360	0.7768	0.7746
	1.4669	1.4668

Tabla D.15: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ϵ en función de la temperatura para $N_{full}=5$ (simulaciones de 10 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}cm^2/s$)	D_{CM} ($10^{-5}cm^2/s$)
280	0.0716	0.0692
	0.1102	0.1106
300	0.0603	0.0594
320	0.1641	0.1562
	0.1191	0.1186
	0.1594	0.1593
340	0.3492	0.3441
	0.2522	0.2521
360	0.4910	0.4905
	0.2718	0.2708

Tabla D.16: Coeficiente de difusión del $C_{57}N_3$ en agua SPC/ ϵ en función de la temperatura para $N_{full}=10$ (simulaciones de 10 ns).

Temperatura (K)	D_{ATM} ($10^{-5}cm^2/s$)	D_{CM} ($10^{-5}cm^2/s$)
280	0.0476	0.0433
	0.0665	0.0654
300	0.0944	0.0925
	0.0395	0.0401
	0.0691	0.0693
320	0.2348	0.2332
	0.2081	0.2081
340	0.1087	0.1083
360	0.1718	0.1707
	0.1214	0.1206
	0.2742	0.2743