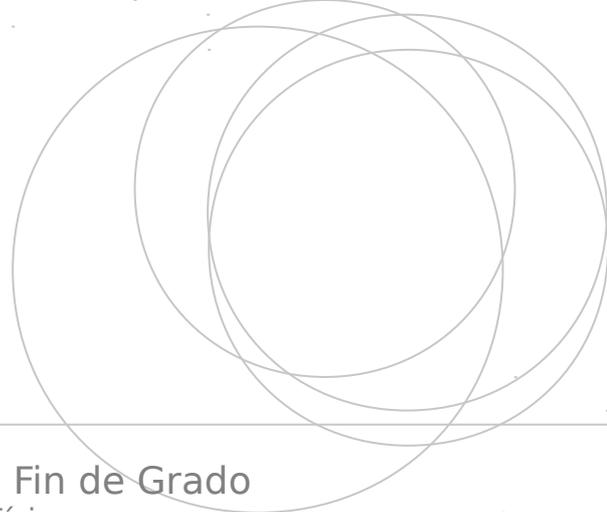




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Fisikako Gradua / Grado en Física

Simulación molecular de agua supercrítica

Egilea/Autor/a:

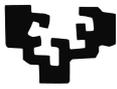
Álvaro Sáiz

Zuzendaria/Director/a:

Hegoi Manzano, Iñigo Etxebarria

© 2017, Álvaro Sáiz.

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

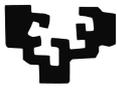




Índice:

1 - Introducción y objetivos	-----	1
2 - Base teórica	-----	3
2.1 - Agua supercrítica	-----	3
2.2 - Método de simulación	-----	4
2.3 - Potencial de interacción	-----	7
3 - Desarrollo computacional	-----	9
3.1 - Creación del entorno de simulación	-----	9
3.2 - Programación de las simulaciones	-----	10
3.3 - Cálculo de otras propiedades	-----	11
4 - Análisis de los resultados	-----	12
4.1 - Clusterización y enlaces de hidrógeno	-----	15
4.2 - Momento dipolar molecular	-----	20
4.3 - Calor específico y coeficiente de expansión térmica	-----	22
5 - Conclusiones.	-----	24
6 - Referencias.	-----	26

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Euskadi
2 0 0 6



1 - Introducción y objetivos.

El agua es sin duda uno de los compuestos más importantes en la Tierra. En su forma líquida compone la base de la vida tal y como la conocemos, tiene increíbles capacidades como solvente y participa en incontables procesos biológicos, muchos de ellos imprescindibles para cualquier ser viviente. Además, bajo las condiciones de presión y temperatura que se dan en la tierra, también aparece en forma de gas y de sólido, siendo indispensable en gran número de fenómenos y procesos geológicos también en alguna de estas formas.

El agua en la Tierra no es solo abundante, si no que gracias a sus propiedades, (algunas poco comunes, como su aumento de densidad al congelarse), ha sido empleada desde siempre por el ser humano desde el inicio de la civilización para multitud de procesos tecnológicos. Es por ello que fue y sigue siendo imprescindible entender su estructura y sus propiedades, para poder dar predicciones precisas sobre su comportamiento en diferentes situaciones termodinámicas, con especial interés en las dependencias de estas debido a variaciones en presión y temperatura.

Para las condiciones usuales en la superficie de la tierra y para fluidos acuosos (fluidos compuestos en su mayor parte por agua y que se comportan de manera muy similar a esta), ya sea en forma de sólido, líquido o gas; existen numerosos y muy detallados modelos capaces de predecir prácticamente cualquiera de sus propiedades, permitiendo análisis teóricos y reproducciones fieles de los resultados experimentales sin necesidad de tener que recurrir cada vez a los datos medidos en laboratorios. Sin embargo, para condiciones más extremas, con temperaturas y presiones elevadas, los fluidos entran en una fase que se aleja de su forma líquida, pero que no puede considerarse completamente un gas, denominada *fase supercrítica*.

Aunque estas condiciones de alta presión y temperatura no se den de forma natural en nuestro entorno, pueden darse bajo la superficie terrestre o en algunas localizaciones del fondo marino y por lo tanto es relevante el estudio de las propiedades del agua en esta fase supercrítica para la comprensión de ciertos procesos geoquímicos. Debido a la gran compresibilidad de los fluidos supercríticos, pequeñas variaciones de la presión pueden conllevar grandes variaciones de densidad, que a su vez afectan a la difusividad, la viscosidad y a las propiedades dieléctricas y solventes del medio, influenciando en gran medida a los mecanismos de las reacciones químicas en el agua [1]. Algunos modelos de convección hidrotérmica sugieren que condiciones cercanas a las críticas dan un comportamiento capaz de explicar las propiedades de transporte y convectivas de algunas fuentes hidrotérmicas del fondo marino, las cuales pueden estar a temperaturas de hasta 680K [1]

No solamente eso, si no que el agua supercrítica también podría ser de interés a nivel tecnológico, pudiendo usarse como medio químico ecológico con posibles aplicaciones tecnológicas en el sector de tratamiento de residuos [3]. Un ejemplo es la descomposición de las aguas residuales gracias a procesos de oxidación de agua supercrítica [4]. Bajo estas condiciones supercríticas las propiedades solventes del agua cambian con respecto a las del agua en condiciones subcríticas. El agua deja en gran medida de comportarse como un solvente polar y como resultado los compuestos orgánicos clorados (de efectos perjudiciales en el medio ambiente) se vuelven solubles en el agua lo cual permite un tratamiento más eficaz de los



mismos [4]. Además, este cambio en la solubilidad produce precipitaciones de sales anteriormente disueltas, permitiendo que estas sean tratadas con métodos convencionales usados en residuos sólidos. Estas interesantes propiedades solventes del agua supercrítica ocurren principalmente por la clusterización (agrupación de las moléculas de agua) del fluido [1], lo que permite el transporte de compuestos a la vez que mantiene un comportamiento similar al del vapor, por ello, es importante comprender adecuadamente la clusterización del sistema.

Las simulaciones computacionales son una herramienta muy potente para el estudio de fluidos moleculares, incluyendo por supuesto el agua. Estas permiten la comprobación de modelos empíricos, la ampliación de la teoría y el estudio de diversas propiedades de sistemas complejos con la ventaja de no tener que realizar un proceso experimental real, siendo de gran ayuda en el ámbito de la termodinámica de fluidos y en muchas otras áreas de estudio [1][5]. A lo largo del trabajo, se estudiarán las propiedades del agua supercrítica a través de simulaciones y haciendo uso de diversos recursos computacionales.

Existen varios modelos de caracterización del agua en estado supercrítico, pero en este trabajo nos centraremos en el modelo de potencial ReaxFF (que proviene de “Campo de Fuerzas Reactivo”, en inglés), comprobando la precisión con la que predice las propiedades del agua en condiciones cercanas y por encima de su temperatura supercrítica. Para ello se realizarán simulaciones en el conjunto isóbaro-isotermo (NPT) a 600 y 800 Kelvin y bajo unas condiciones de presión de 5, 25, 50, 75 y 100 Mpa. Se contrastarán los datos obtenidos para las isothermas con los valores experimentales conocidos y también se estudiarán algunas de las propiedades del agua, como los enlaces de hidrógenos, la clusterización, el momento dipolar molecular, el calor específico y el coeficiente de expansión isoterma para las condiciones de presión y temperatura especificadas.

Como objetivo secundario, también se pretende adquirir experiencia práctica en el uso de diferentes recursos computacionales, como el código LAMMPS [6] especializado en simulaciones de dinámica molecular y los diferentes tipos de software empleados para la visualización y el análisis de los datos de la simulación (Ovito, hojas de cálculo, programación); familiarizándose, asimismo, con el tratamiento de los datos y la extracción de información de los mismos.

2 - Base teórica

2.1 - Agua supercrítica

A partir del denominado *punto crítico* situado en el diagrama de fases (**Figura 1**) en 647,096 K y 22,064 MPa [7] el agua entra en su fase supercrítica. En este estado el agua existe en forma de agrupaciones de moléculas (clústers) tipo líquido formadas por enlaces de hidrógeno, pero dispersas a lo largo del volumen en una fase tipo gas [8]. La clusterización es heterogénea y las diferentes estructuras que se forman dan propiedades diferentes al agua [7]. En esta fase, las propiedades del agua (y otros fluidos supercríticos) y su comportamiento como líquido o gas varían en función de la temperatura, la presión y su densidad, pero sin una distinción clara entre ambas fases, de hecho, en los fluidos supercríticos no existe tensión de superficie con su fase gaseosa, líquida o cualquier otra fase supercrítica porque dichas interfases no existen[7].

Las propiedades del agua supercrítica son muy diferentes a las del agua líquida ambiente. Uno de los ejemplos ya mencionados es que el agua supercrítica es mal solvente de electrolitos, a diferencia del agua líquida, mientras que por otra parte es muy buen solvente para moléculas no polares, gracias a su baja permitividad y a que sus enlaces de hidrógeno son mucho menos abundantes [7]. La viscosidad y la constante dieléctrica también decrecen en esta fase [7].

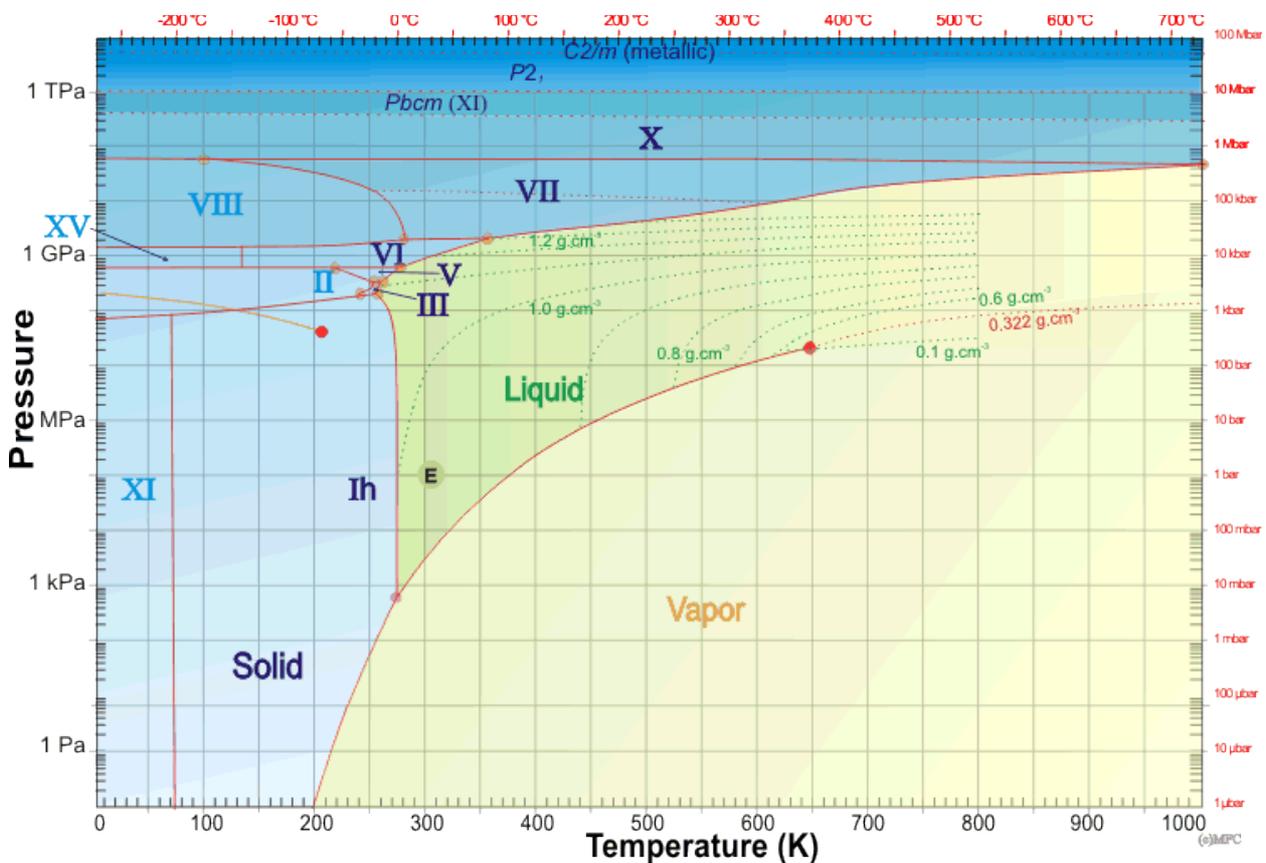


Figura 1: Diagrama de fases del agua [7].

El agua es también una molécula polar, gracias a su estructura (**Figura 2**), propiedad que le confiere un momento dipolar neto y le permite la creación de los enlaces de hidrógeno. El momento dipolar de la molécula depende de las cargas de cada átomo, la distancia del enlace entre H-O y el ángulo formado por los enlaces H-O, en forma general:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i (\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (1)$$

dónde \vec{r} es la posición del centro de masa de la molécula y \vec{r}_i , q_i las posiciones y las cargas de los átomos de la molécula [9].

En nuestra simulación ni las distancias H-O ni las cargas de cada átomo están definidos explícitamente, si no que se calculan en cada paso, por lo que se permite la variación de las tres cantidades recién mencionadas. Esto se tendrá en cuenta en el cálculo del momento dipolar más adelante.

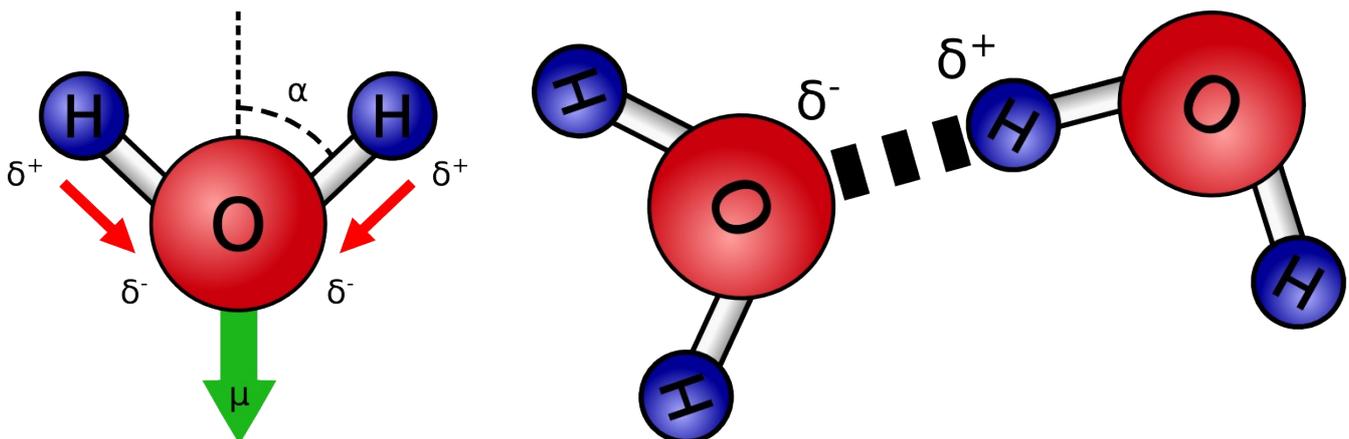


Figura 2: Diagrama de la molécula de agua mostrando su momento dipolar y un enlace de hidrógeno.

2.2 - Método de simulación

Los métodos más comunes para la simulación de moléculas en un sistema son aquellos basados en el método de Monte Carlo (MC) y los basados en el método de Dinámica Molecular (MD, de las siglas en inglés)[1].

Las simulaciones, siguiendo cualquiera de los dos métodos, se realizan imponiendo una serie de condiciones y restricciones correspondientes a diferentes conjuntos de mecánica estadística. El más común es el conjunto *canónico* (NVT) donde el número de partículas, el volumen y la temperatura se mantienen constantes. Sin embargo, en este trabajo se empleará el conjunto *isóbaro-isotermo* (NPT) donde además del número de partículas, se mantienen constantes la presión y la temperatura, pues una gran cantidad de experimentos de laboratorio se realizan bajo estas condiciones. Más concretamente, se emplearán termostatos y barostatos del tipo Nosé-Hoover. Un termostato (o barostato) de Nosé-Hoover mantiene la temperatura y/o la presión en



un valor medio fijo a lo largo de la simulación, pero permite que se den ligeras fluctuaciones de la temperatura y la presión en cada uno de los pasos. De esta manera, el sistema es menos “rígido” y se obtienen resultados más realistas, además de que las fluctuaciones pueden ser utilizadas para el cálculo de algunas propiedades, como veremos más adelante. Una explicación más profunda y extensa del método viene dada en los trabajos de Nosé y Hoover [10] [11].

En las simulaciones MC, se generan un gran número de configuraciones de partículas en equilibrio. Se comienza por una configuración “arbitraria” creada por ordenador con un generador de números aleatorios, entonces, se realiza un movimiento de prueba en una partícula seleccionada de forma aleatoria o cíclica. Este movimiento implica un cambio de posición (y de orientación, si se trata de moléculas) y por lo tanto una variación de energía. Se calcula la energía potencial, ΔU , asociada a este movimiento y si $\Delta U \leq 0$, entonces el paso se acepta de inmediato. En el caso que $\Delta U > 0$, entonces primero se calcula el factor de Boltzmann $\exp(-\Delta U/k_B T)$ y se compara con un número generado aleatoriamente entre el 0 y el 1. Si el factor es mayor que este número, entonces se acepta el paso, de lo contrario, se desecha. Es decir, los pasos se aceptan siempre que la variación de energía sea favorable o con una probabilidad de $\exp(-\Delta U/k_B T)$ si su energía mayor que cero [1].

Siguiendo este procedimiento se van generando una serie de configuraciones moleculares en un *proceso de Markov* con una densidad de probabilidad que es proporcional al factor de Boltzmann, que corresponde con el conjunto canónico (NVT). Una de las ventajas del método de Monte Carlo es que puede adaptarse fácilmente a otros conjuntos estadísticos. Por ejemplo, para emplear el conjunto NPT, se pueden introducir movimientos de prueba que incluyan una variación de volumen. En ese caso, también habría que modificar el criterio de aceptación, de modo que en vez de la variación de energía, se comprobaría cual ha sido la variación de la entalpía en cada caso [12]. Típicamente se generan unas 10^6 configuraciones, tras un período de equilibrado de aproximadamente la misma longitud [1].

en las simulaciones MD, que son el tipo de simulaciones que se emplearán en este trabajo, se integran y resuelven las ecuaciones de dinámica newtoniana de cada partícula, obteniéndose sus velocidades y empleándolas para calcular su posición en el siguiente paso temporal. El tamaño del paso temporal depende de la energía del sistema, de la estabilidad del algoritmo empleado para hacer los cálculos y de otras propiedades del sistema. En nuestro caso las ecuaciones del movimiento utilizadas son las del artículo de Shinoda [13], las cuales combinan las ecuaciones hidrostáticas de Martyna, Tobias y Klein [14] con la energía propuesta por Parrinello y Rahman [15]. El método de integración temporal utiliza los integradores Verlet y rRESPA derivados por Tuckerman en su trabajo [16].

A la hora de elegir el tamaño del paso temporal, si se toma un paso demasiado grande, el algoritmo podría fallar y/o el cálculo numérico divergir, pero tampoco conviene tomar un paso demasiado corto para no ralentizar innecesariamente el cálculo. El tamaño de paso típico para las simulaciones de fluidos acuosos es del orden de los femtosegundos (10^{-15} s) y en este trabajo se ha empleado en concreto un paso de 0,2 fs debido a que se han manejado temperaturas y energías relativamente elevadas. La duración total de la simulación será de 200 ps (10^6 pasos).



Cada uno de estos pasos es en realidad un posible microestado del sistema y, si realizamos estos cálculos durante un número lo suficientemente grande de pasos, las propiedades termodinámicas del sistema pueden calcularse a través de las medias de los microestados que hemos calculado en nuestra simulación, asumiendo la denominada *hipótesis ergódica*. La hipótesis ergódica nos dice que todos los microestados posibles del sistema son equiprobables a lo largo del tiempo, siendo por lo tanto equivalente una media en los microestados a una media temporal [17]. En algunos procesos concretos, la hipótesis ergódica no se cumple, sin embargo, es una de las bases de la mecánica estadística y nos permite obtener información útil de la simulación.

Por ejemplo, la temperatura puede obtenerse a través de la energía cinética media de las partículas en el sistema mediante la expresión:

$$\langle T \rangle = \frac{2}{3 N k_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} \right\rangle \quad (2)$$

Donde m_i y v_i son la masa y la velocidad de las moléculas del sistema, respectivamente.

Para el conjunto NPT con el que vamos a trabajar, también hay otras propiedades interesantes que pueden ser calculadas, como la entalpía:

$$H = \langle U \rangle + P \langle V \rangle \quad (3)$$

Y el calor específico (isóbaro) y el coeficiente de expansión térmica pueden obtenerse a través de sus fluctuaciones:

$$C_P = \left(\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{N k_B T^2} \right) \quad (4)$$

$$\alpha_P = \left(\frac{\langle HV \rangle - \langle H \rangle \langle V \rangle}{N k_B T^2 \langle V \rangle} \right) \quad (5)$$

Finalmente, debe tenerse en cuenta que tanto en las simulaciones de dinámica molecular como en las de Monte Carlo, se trabaja con un conjunto de partículas de pequeño tamaño, generalmente de $100 < N < 10.000$ partículas, que en cualquier caso es muy inferior al número de Avogadro (N_A) que sería lo característico para un sistema macroscópico, es por ello que se emplean las denominadas *condiciones periódicas de contorno*. De esta manera, se considera que la caja de la simulación está completamente rodeada por un número de cajas idénticas en todas direcciones, de modo que para cada partícula en una posición \vec{r} tenemos otra partícula equivalente en la posición $\vec{r} + (n_x \cdot d_x, n_y \cdot d_y, n_z \cdot d_z)$, siendo n_i un número entero y d_i las dimensiones de la caja de la simulación. Con esto lo que se pretende conseguir es evitar los efectos que aparecerían en los bordes y obtener una simulación más precisa de lo que ocurriría en el interior del volumen del compuesto simulado. Que las propiedades de un pequeño sistema



periódico representen fielmente las propiedades del sistema macroscópico depende de lo que se trate de estudiar, hay propiedades que surgen precisamente de las anisotropías del sistema, pero para el caso que nos ocupa (un fluido homogéneo de agua) es totalmente razonable y prácticamente indispensable usar este método.

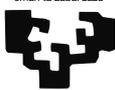
2.3 - Potencial de interacción.

Los pares de potenciales que describen las interacciones intermoleculares en las simulaciones de dinámica molecular de sistemas acuosos se pueden dividir en dos tipos (de forma muy amplia), teniendo en cuenta cual es su origen: potenciales empíricos y de mecánica cuántica [1]. Los potenciales empíricos, al estar ajustados para encajar con los datos experimentales de diferentes propiedades del agua, tienen en cuenta de forma implícita efectos que surgen de la interacción de varios cuerpos, mientras que los basados en mecánica cuántica solo tienen en cuenta la energía de interacción entre las partículas de la molécula. En los potenciales de este último tipo, se realiza una expansión del potencial cuántico para incorporar los efectos de varios cuerpos [18].

Aunque los potenciales mecánico-cuánticos sean de gran importancia desde el punto de vista teórico, son los potenciales empíricos los que más atención reciben dentro de las simulaciones moleculares [1]. Un ejemplo de potencial cuántico es el MCY de Matsuoka y colaboradores, un potencial con relevancia en simulaciones de altas temperaturas, pero que sin embargo no describe correctamente la relación presión-densidad del agua [19]. Algunos otros métodos más prometedores, basados también en primeros principios (como el método de Car-Parrinello), son muy exigentes en términos computacionales [1], por lo que sus aplicaciones se ven restringidas para el estudio de fluidos relativamente complejos.

Entre los potenciales empíricos existe una amplia variedad de posibilidades. Algunos ejemplos de potenciales empíricos que han sido empleados para describir de forma satisfactoria propiedades del agua en condiciones supercríticas son el modelo ST2, el modelo de carga puntual simple SPC, el TIP4P y el TIP5P [1]. Estos y otros modelos de agua han sido y siguen siendo empleados y modificados para realizar simulaciones y son comparados entre ellos y con resultados experimentales para comprobar su eficacia. Si bien ninguno es capaz de reproducir de forma satisfactorias todas las fases del agua al mismo tiempo [1], sí que han demostrado que, dentro de su rango, muchas de las propiedades de sistemas acuosos pueden ser reproducidas de forma cualitativa e incluso cuantitativa (en muchos casos) sin importar el tipo de potencial empleado, dando validez a estos modelos.

El modelo de potencial empleado en las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo, denominado ReaxFF, es un potencial reactivo empírico desarrollado por Adri van Duin y colaboradores [20] para su empleo en simulaciones de dinámica molecular. Mientras que los potenciales tradicionales necesitan una definición explícita de los enlaces entre los diferentes átomos de la simulación, los potenciales reactivos (como ReaxFF) tienen en cuenta solamente el orden de enlace, permitiendo la creación y ruptura de los enlaces a lo largo de la simulación. El propósito principal de esto es poder realizar simulaciones en las que ocurran reacciones químicas.



Aunque en este trabajo las simulaciones sean únicamente de agua, sin reacciones químicas con otros elementos, las moléculas formarán *clústers* (agrupaciones de moléculas) a través de enlaces de hidrógeno. Estas estructuras son de interés pues algunas propiedades de agua, en especial sus capacidades como solvente, aparecen precisamente debido a interacciones de enlaces de hidrógeno de sus moléculas. El uso de un potencial reactivo como ReaxFF permite realizar un estudio de la formación de dichos enlaces, así como de los clústers.

Como en el caso de la mayoría de los potenciales de interacción empíricos, la energía total del sistema se divide en una serie de contribuciones de energía parciales y se trata de dar una descripción de cada una de estas contribuciones por separado, parametrizándolas de acuerdo a los resultados experimentales. Para el caso del potencia ReaxFF, las contribuciones a la energía son:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{under} + E_{over} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaal} + E_{Coulomb} \quad (6)$$

En este potencial, las contribuciones energéticas dependen fundamentalmente del orden de enlace de cada átomo. Típicamente, se entiende por orden de enlace el número de enlaces en los que participa un átomo, sin embargo, debido a la hibridación y el solapamiento de orbitales, el orden de enlace no es siempre necesariamente un número entero. Una de las aproximaciones fundamentales del potencial ReaxFF es que el orden de enlace de un par de partículas se puede deducir directamente de la distancia r_{ij} entre ellas y este orden de enlace es el que se emplea posteriormente para el cálculo de las energías [20]. Este orden de enlace se calcula explícitamente mediante la siguiente fórmula:

$$BO'_{ij} = \exp \left[p_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[p_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}^\sigma}{r_o} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[p_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}^{\sigma\sigma}}{r_o} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (7)$$

Donde la primera exponencial tiene en cuenta la contribución de los enlaces de hidrógenos intermoleculares y las dos siguientes exponenciales la de los dos enlaces sigma intramoleculares. Los parámetros $p_{bo,i}$ se ajustan experimentalmente.

Una vez calculado el orden de enlace, este se utiliza en los cálculos de todas las contribuciones energéticas. Aquí se da una explicación general del potencial y cada una de las contribuciones energéticas, para una descripción más extensa referirse al trabajo de Adri van Duin [20] Dónde se da una formulación explícita de cada uno de los cálculos de energía (para el caso de hidrocarburos).

En primer lugar se tiene en cuenta la energía de los enlaces de la molécula E_{bond} . Sin embargo, debido a la fórmula empleada para ello, es posible que se den casos de *infracoordinación* o *sobrecoordinación*, es decir, que a una partícula se le adjudiquen enlaces de más o de menos. Estos casos son corregidos a través de las energías de infra/sobrecoordinación E_{under} y E_{over} respectivamente.



El término de ángulos de valencia E_{val} da cuenta de las energías asociadas a las desviaciones de los ángulos entre los enlaces de la molécula con respecto a sus valores en equilibrio. Para reproducir la estabilidad de sistemas que contienen átomos con dos enlaces dobles, se añade una contribución negativa adicional, o *penalti* E_{pen} . Para moléculas más grandes, también considera la contribución de energía ligada a los ángulos de torsión E_{tors} (El ángulo entre el plano formado por los tres primeros átomos de la molécula y el plano formado por los tres últimos).

E_{conj} describe la contribución de los efectos de conjugación a la energía molecular (es un término que tiene en cuenta la superposición de los orbitales tipo p). Finalmente, los términos $E_{vdWaals}$ y $E_{Coulomb}$ hacen referencia a las contribuciones de las fuerzas de Van der Waals y las interacciones coulombianas entre los átomos del sistema.

Es importante hacer notar que esta descripción es general y que las fórmulas y los parámetros de cada una de las contribuciones a la energía fueron inicialmente obtenidos para hidrocarburos y posteriormente extendidas para otros compuestos y por lo tanto términos como E_{pen} y E_{tors} no serán necesarios en nuestra simulación. El modelo de ReaxFF empleado en las simulaciones cuenta con las fórmulas y los parámetros actualizados para los átomos de hidrógeno y oxígeno y ha sido proporcionados por el equipo del propio Adri van Duin.

3 - Desarrollo computacional.

A continuación se explican los programas realizados y empleados a lo largo del trabajo. Se atenderá al propósito general del programa y no a la programación en sí; no obstante, se incluyen los programas de forma explícita en el anexo por si se quisiese profundizar en el tema.

3.1 - Creación del entorno de simulación.

Antes de poder comenzar la simulación propiamente dicha, es necesario crear la caja de simulación y disponer los átomos en ella. El código de LAMMPS, que es en el que se han escrito los programas de las simulaciones, ofrece la posibilidad de crear un número concreto de átomos en una caja de las dimensiones especificadas. Estos átomos se colocan de forma arbitraria, por lo que para el caso de moléculas es necesario que los enlaces entre los átomos de las moléculas estén explícitamente definidos. Como hemos visto, este no es el caso para los potenciales reactivos como ReaxFF que permiten una creación y ruptura dinámica de enlaces, por esta razón, se escribe un sencillo programa en lenguaje Fortran que coloca las moléculas de forma regular.

Inicialmente, se colocan 267 moléculas (801 átomos) dentro de una caja cúbica de 20 Å de lado, de esta forma, al comenzar la simulación partiremos de una densidad inicial de aproximadamente 1 kg/m³ (1 g/cc). La densidad disminuirá rápidamente al inicio de la

simulación, aumentando el volumen, pero es razonable comenzar con el valor del agua en condiciones ambiente. La estructura de cada molécula es inicialmente la de una molécula de vapor aislada [7] y se disponen en forma de cubo a una distancia de 2,75 Å entre ellas.

Por supuesto, una distribución tan regular no es energéticamente favorable y, de realizar la simulación directamente con este archivo, los átomos se verían afectados por fuerzas de interacción violentas hasta que la simulación se estabilizase. Para ahorrar tiempo y recursos en las simulaciones, se realizará un proceso de minimización de la energía del sistema recién creado, lo cual distribuirá las moléculas por todo el volumen de la caja de simulación (que en este caso es de 20 Å) de una manera más eficiente. El código de LAMMPS nos permite hacer esto de manera extremadamente sencilla usando simplemente el comando “*minimize*” [6] sobre el archivo que contiene las posiciones de los átomos (**Figura 3**).

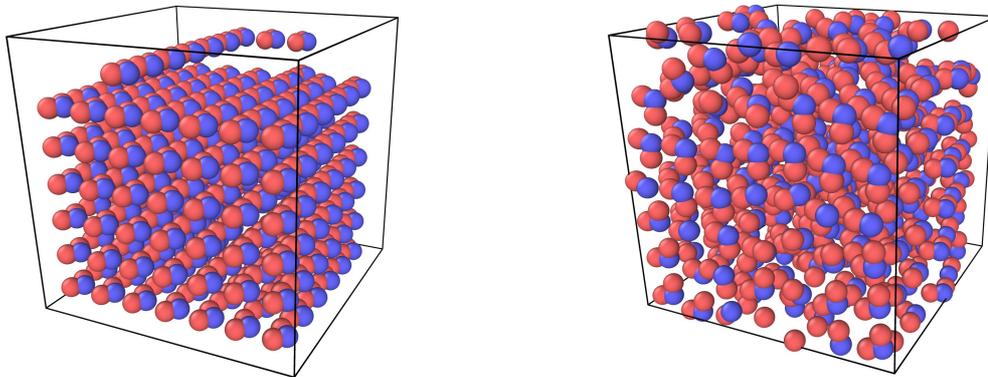


Figura 3: Caja de la simulación antes (izquierda) y después (derecha) de realizar la minimización de la energía. Hidrógenos en rojo, oxígenos en azul.

3.2 - Programación de las simulaciones.

Se ha mencionado que para las simulaciones se empleará el código de LAMMPS (las siglas son de “Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator” en inglés) [6]. LAMMPS permite escribir un programa con órdenes para realizar cálculos utilizando una sintaxis propia y una gran cantidad de funciones disponibles enfocadas a las simulaciones y análisis de dinámica molecular. Una vez escrito el programa solamente es necesario leerlo con el ejecutable de LAMMPS que, como cualquier intérprete de un lenguaje de programación, le dirá al ordenador lo que debe hacer.

El programa, a grandes rasgos, lee el archivo con las posiciones de los átomos tras la minimización vista en el apartado anterior, crea velocidades semi-aleatorias para las partículas, de manera que la energía cinética total del sistema equivalga a la de un sistema con una temperatura de 600/800 K, que son las temperaturas de nuestras simulaciones. Resuelve las ecuaciones del movimiento de la forma mencionada en el apartado 2.2, calculando así las nuevas posiciones de las partículas y las nuevas propiedades termodinámicas del sistema, y repite el



proceso para el siguiente paso, manteniendo el sistema a bajo un termostato y un barostato de Nosé-Hoover a la temperatura y presión seleccionadas.

Este programa se ejecuta cambiando los valores de presión y temperatura especificados en el mismo para realizar las diez simulaciones con las que se trabajarán a continuación. Cada 100 pasos, se vuelcan en un archivo de texto los datos de los átomos (tipo, posición, carga, velocidad...) y en otro los datos termodinámicos del sistema completo (Energía potencial y cinética, presión, temperatura, volumen y densidad). Es habitual no escribir los datos tras cada uno de los pasos de la simulación (si no cada cierto número de ellos) para evitar la incomodidad de trabajar con archivos excesivamente grandes, ya que, como se comprobará más adelante, tener más cantidad de datos no arrojará mejores ni más precisos resultados.

En total, tendremos los datos de 10.000 configuraciones diferentes para nuestro sistema, dispuestos en forma de lista en un archivo. Se realizará una media de los valores de las diferentes propiedades obtenidos para todas las configuraciones con un simplísimo programa que lea los archivos que contienen los datos y se estudiarán los resultados.

3.3 - Cálculo de otras propiedades.

La mayoría de las propiedades que se discutirán en este trabajo pueden ser analizadas directamente a través de las medias de los datos presentes en los archivos de salida de las simulaciones, pero otras propiedades, como el momento dipolar de las moléculas, necesita la realización de algunos cálculos.

Para el momento dipolar molecular en concreto, lo primero es agrupar los átomos en moléculas, ya que estas no están explícitamente definidas en nuestro potencial. LAMMPS cuenta con una función que permite la agrupación de las partículas en *chunks* o “bloques” de átomos que se encuentren entre ellos a una distancia menor o igual a la definida. Utilizando esta función, con una distancia de 1.2 Å se agruparán los átomos de tres en tres formando moléculas de agua. Esta distancia es algo superior a la distancia H-O de la molécula de agua, calculada en 0.942 Å [6], ya que la temperatura puede hacer que dicha distancia aumente [1]. El archivo de salida se ordena de manera que las posiciones y las cargas de los átomos aparezcan en grupos de tres (molécula a molécula).

Se crea entonces un pequeño programa que lea las posiciones y las cargas de los átomos y calcule el momento dipolar siguiendo la fórmula (1). Es importante mencionar que el programa creado no tiene en consideración las condiciones periódicas de contorno empleadas en la simulación, por lo que las distancias ($r_i - r$) que se medirán para las moléculas que se encuentran cerca de los bordes (con un átomo en un extremo de la caja y los otros dos en el extremo opuesto) serán totalmente incorrectas. Los momentos dipolares que se calculan para estas moléculas son de un orden de magnitud superior a los correctos, por lo que son fácilmente identificables y se descartan automáticamente.



De la misma manera, para el cálculo del calor específico y el coeficiente de expansión térmica, se crea otro programa que lea los datos termodinámicos obtenidos de las simulaciones y realice los cálculos de las fórmulas (3)-(5), teniendo en cuenta los correspondientes cambios de unidades.

4 - Análisis de los resultados.

En primer lugar van a comprobarse los resultados de la simulación, comparando los datos obtenidos con las funciones de estado experimentales conocidas para el agua. Para ello se toman el último 25% de los valores de la densidad calculados en la simulación. La razón por la que no se toman todos los valores de la simulación es debido a que esta necesita de un período para equilibrarse. La simulación comienza en un estado con una densidad de 1 g/cc, que es la correspondiente a las condiciones de ambiente, por lo que se reducirá rápidamente hasta que finalmente acabará oscilando en torno a un valor que será el correspondiente a nuestras condiciones de presión y temperatura. Como vemos en la **Figura 4**, El sistema se equilibra muy rápidamente, por lo que podríamos tomar una muestra mucho más grande, sin embargo, los valores que obtenemos a penas se diferencian, por lo que tomar solo el último 25% nos hará mucho más cómodo y rápido el análisis sin una pérdida de precisión significativa. Tanto si tomamos un 75%, como un 50%, como un 25% de la muestra, el valor medio se diferencia en menos del 1%, un error que en todos los casos es menor al error cuadrático medio.

También vamos a comprobar si la elección del número de moléculas es adecuado, para ello se realizarán tres simulaciones a 800K y 100MPa, la primera de ellas con 200 moléculas, la segunda con 267 y la última con 350 moléculas. En la **Figura 5** se presenta una comparación de algunas de las características del sistema para los 3 casos. Se ve claramente como los valores se superponen, indicando que la simulación arrojará los mismos resultados incluso si hacemos variar el número de moléculas del sistema. También se han medido los valores medios de la densidad, obteniéndose en los tres casos un valor de $\rho = (0,46 \pm 0,03)$ g/cc. Esto es especialmente importante en el límite superior, puesto que necesitamos moléculas suficientes para que los cálculos sean confiables (una simulación con solo un puñado de moléculas no describe lo que ocurre en un sistema macroscópico), pero cada molécula que añadimos a la simulación aumenta también la carga del ordenador y el tiempo de cálculo, por lo que es conveniente no usar más de las estrictamente necesarias. En nuestro caso, podríamos haber reducido el número de moléculas a 200 ya que nos arroja los mismos resultados, aunque no ha sido necesario puesto que las simulaciones no han sido pesadas y la reducción de tiempo de cálculo no era significativa.

Una vez hechas estas comprobaciones, se calcula el valor medio de la densidad para cada caso y se representa la densidad del fluido frente a la presión para las dos isotermas (**Figura 6**). Para la isoterma de 800 K, vemos que los resultados se adaptan bastante bien a la curva experimental, estando el punto más alejado (correspondiente a la simulación a 75MPa) justamente dentro de los márgenes de error de la simulación. En el caso de la isoterma de 600 K vemos que, de forma similar, todos los valores son también aceptables dentro del margen de error.

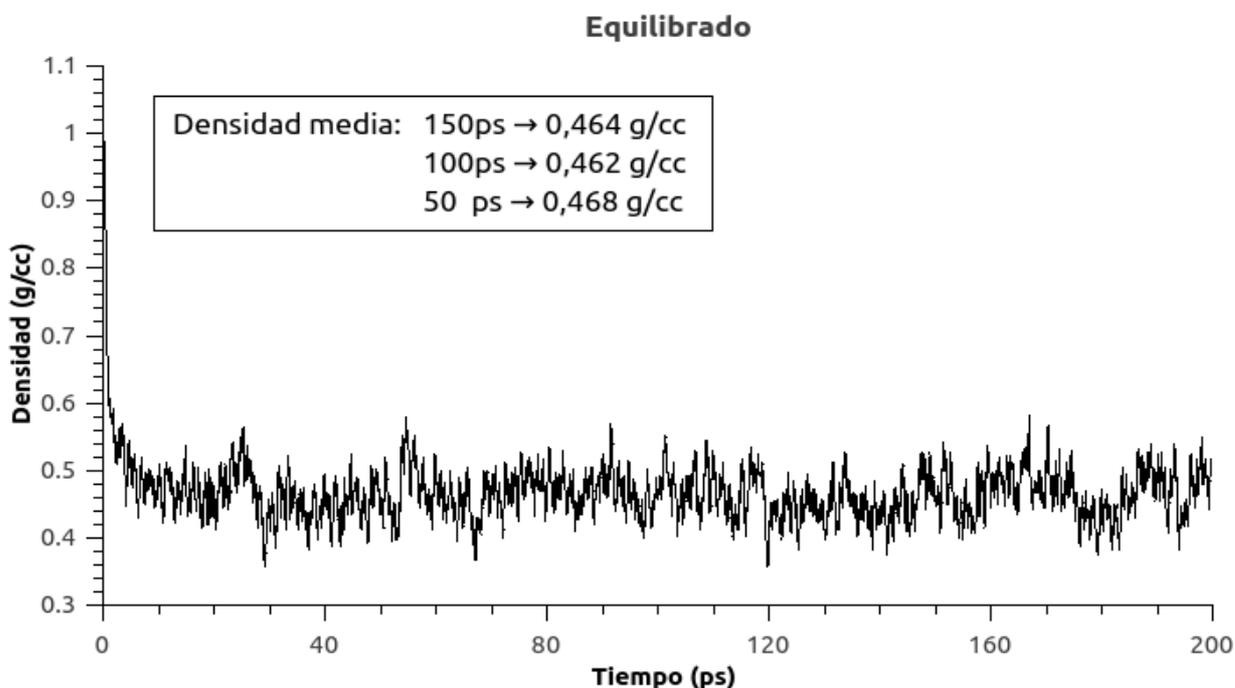


Figura 4: Equilibrado del sistema de 267 moléculas a 800K y 100MPa

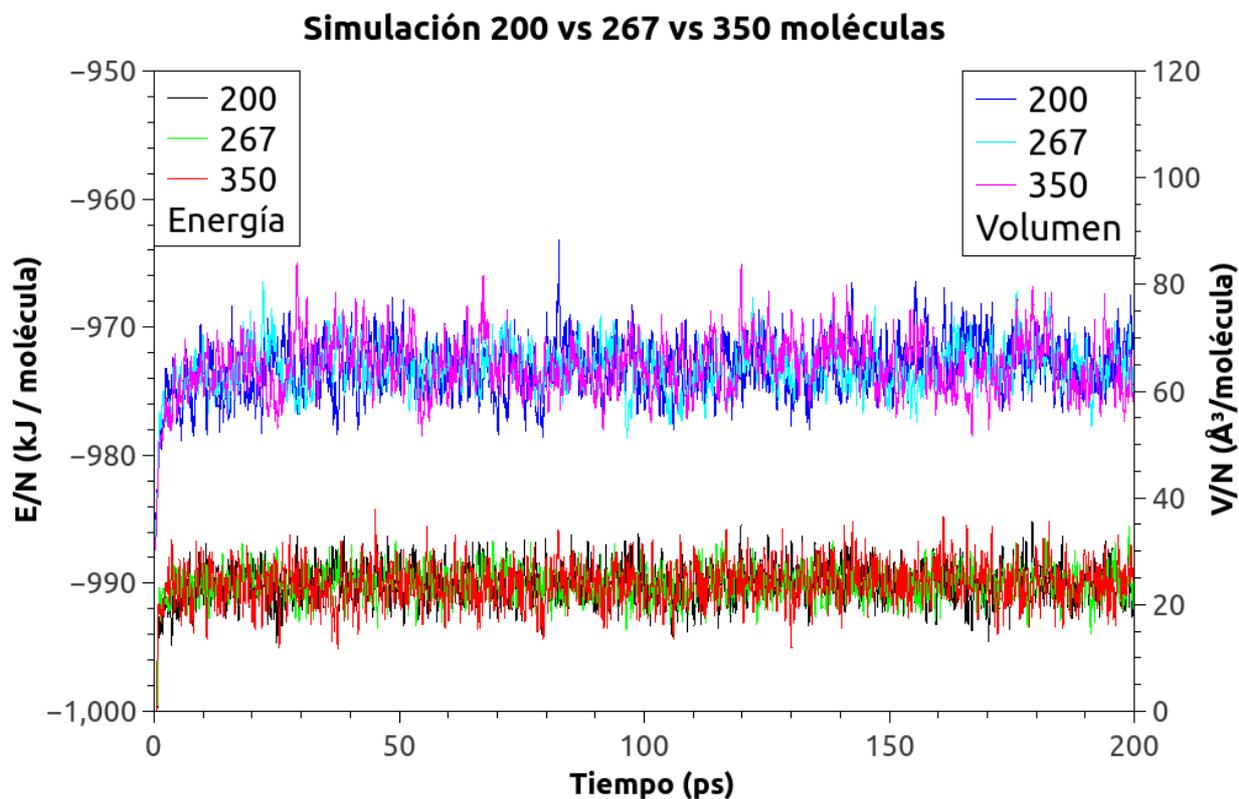


Figura 5: Comparativa de la Energía y la densidad moleculares para los sistemas de 200, 267 y 350 moléculas.



Tras haber comprobado que el potencial ReaxFF predice con suficiente exactitud el comportamiento del agua a temperaturas y presiones relativamente altas, podemos hallar información significativa sobre sus demás propiedades.

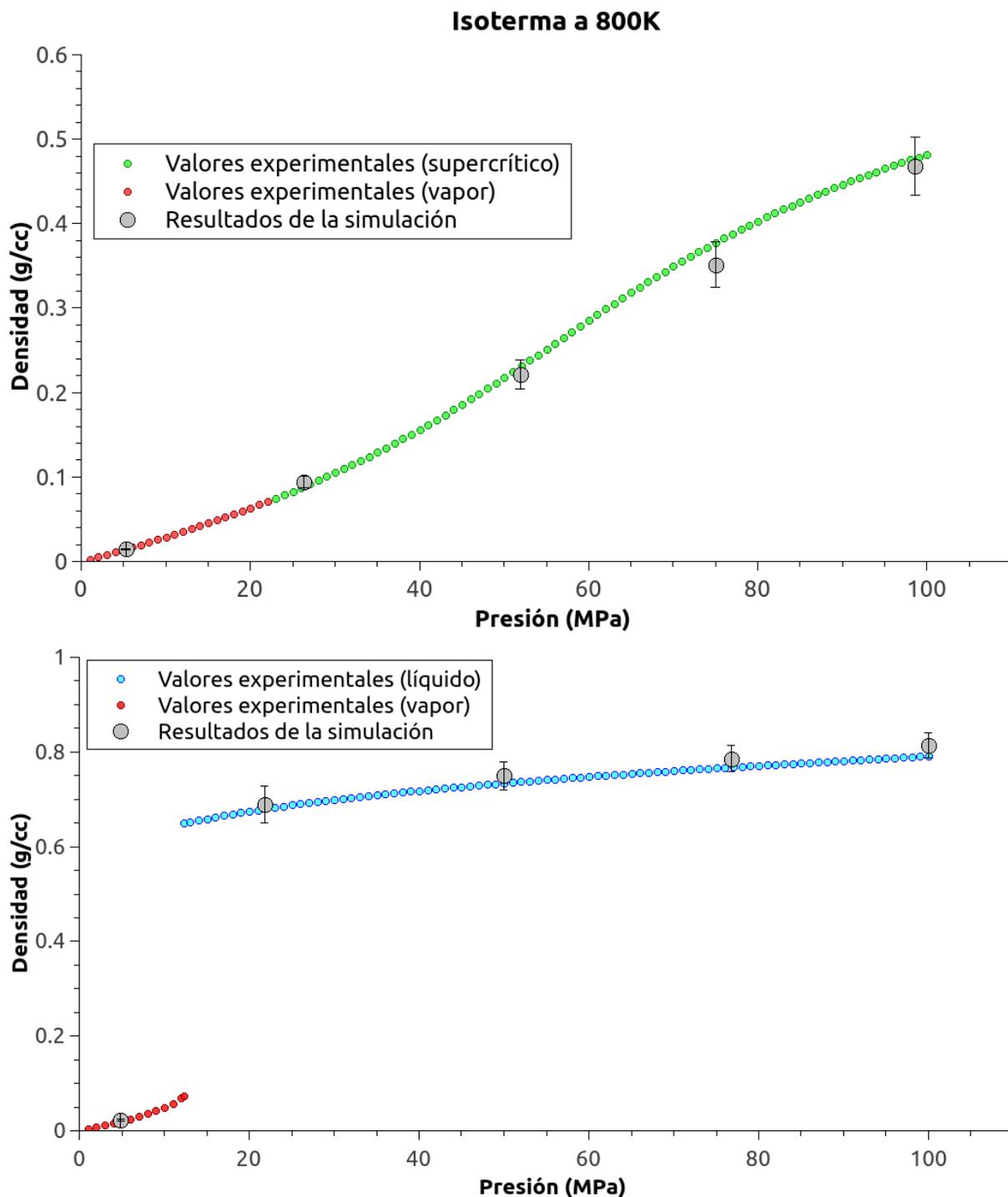


Figura 6: Comparativa de los valores experimentales [21] de la densidad y los obtenidos a través de la simulación para 800 K y 600 K.

4.1- Clusterización y enlaces de hidrógeno.

Para los análisis cuantitativos de enlazamientos de hidrógeno en simulaciones, lo más común es emplear criterios o restricciones geométricas, de manera que dos moléculas puedan considerarse enlazadas siempre que cumplan estos criterios. Generalmente, esta restricción consiste en que la distancia entre los oxígenos de un par de moléculas sea menor a un valor dado, sin embargo, también existen estudios que buscan analizar este fenómeno de manera más precisa y que incluyen restricciones en el ángulo entre las moléculas o el balance de energías del par de moléculas [22] [23]. En este trabajo se tomarán en consideración únicamente las distancias relativas entre las moléculas.

La primera idea de la clusterización la podemos obtener a través de la función de distribución del sistema. La función de distribución es calculada en la forma de una función $g_{ij}(r)$ que nos da la probabilidad de encontrar un par de átomos i, j , a una distancia de r entre ellos en relación a la probabilidad que se esperaría para una distribución completamente aleatoria de los mismos átomos en un sistema con la misma densidad:

$$g_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho dr \quad \text{dónde } \rho \text{ es la densidad del sistema.} \quad (8)$$

Esta función tiende por lo tanto a 1 según aumenta la distancia ya que a nivel macroscópico se trata de un sistema homogéneo, y además, los valores superiores a 1 nos indican que hay una agrupación no aleatoria de las moléculas y nos dan una idea de la clusterización del sistema.

En la **Figura 7** se representan las distribuciones radiales oxígeno-oxígeno, $g_{oo}(r)$, para las isotermas de 800K y 600K a diferentes presiones. Se observa un máximo entorno a una distancia algo menor de 3Å, cuya posición es mayormente independiente de la presión. Debido a la agrupación del agua mediante enlaces de hidrógeno (clusterización), se deduce inmediatamente que esta distancia es precisamente la correspondiente al tamaño de los enlaces de hidrógeno en el sistema. El valor del máximo disminuye con la presión puesto que con el aumento de la densidad, los átomos tienen menos espacio en el que distribuirse y por lo tanto deben diferir menos de una distribución aleatoria; del mismo modo, también disminuye con la temperatura y el subsecuente aumento de densidad.

Con esta información en mente, podemos realizar un cálculo del número de enlaces de hidrógeno en el sistema. Como ya se ha mencionado, para considerar que un par de moléculas están enlazadas mediante un enlace de hidrógeno se aplicará una restricción puramente geométrica, en concreto, que la distancia entre el par de oxígenos de la molécula sea menor o igual a 3 Å que es el tamaño de enlace que hemos deducido de la función de distribución.

Nº enlaces / molécula	5MPa	25 MPa	50 MPa	75 MPa	100 MPa
600 K	0,07 ± 0,01	0,83 ± 0,05	0,90 ± 0,04	0,95 ± 0,04	0,99 ± 0,04
800 K	0,026 ± 0,008	0,14 ± 0,02	0,28 ± 0,03	0,40 ± 0,04	0,52 ± 0,04

Tabla 1: N° de enlaces de hidrógeno por molécula de H₂O para un sistema de 267 moléculas.

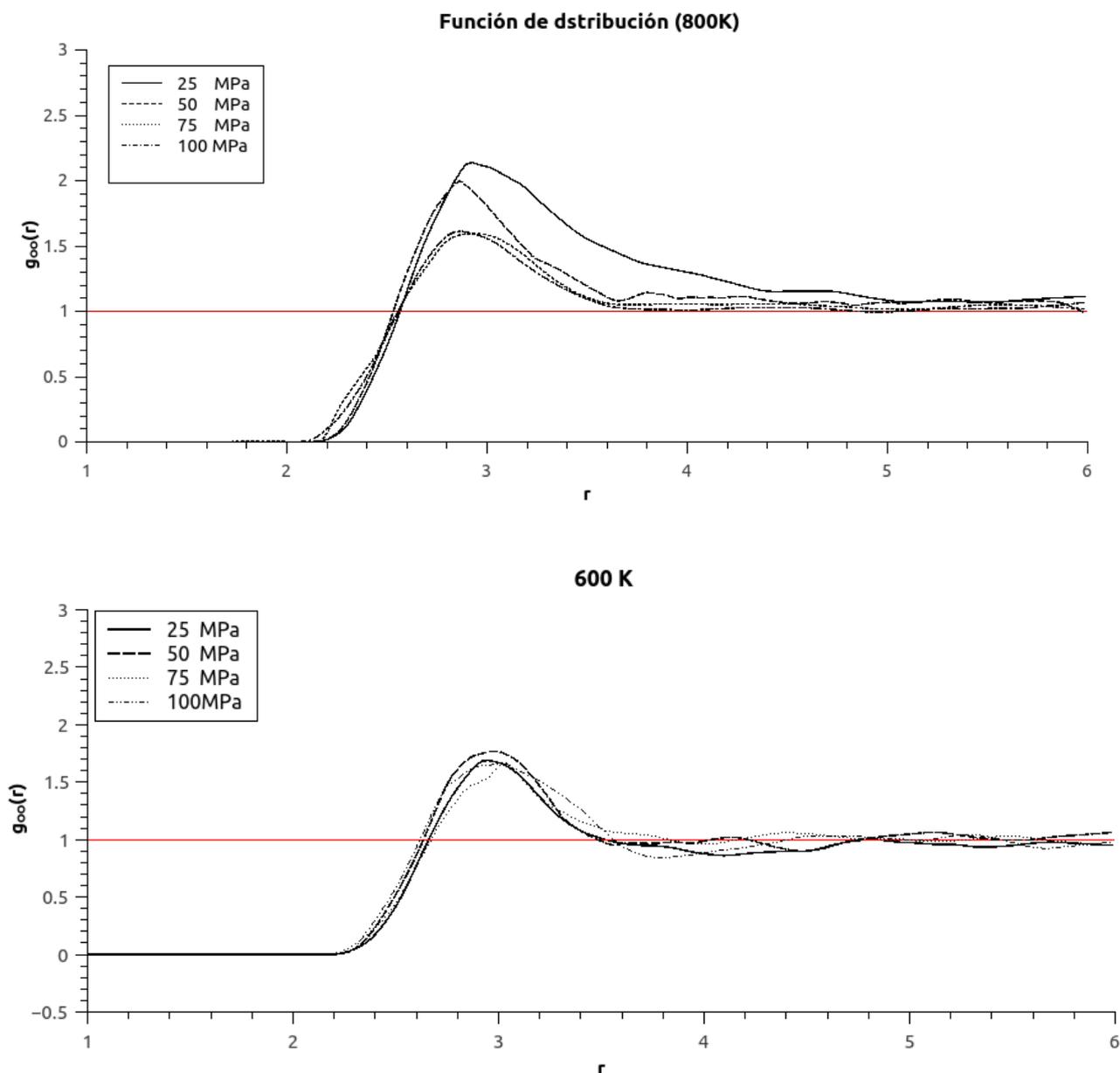


Figura 7: Funciones de distribución radiales O-O a 800 K y 600 K.

Como era de esperar, el número de enlaces de hidrógeno aumenta junto con la presión, que fuerza a las moléculas a estar más cerca las unas de las otras, pero este efecto de la presión es significativamente menor que el efecto de la temperatura. Una variación no muy grande de la temperatura (200K) reduce el número de enlaces de hidrógeno de manera drástica, mostrando que el aumento de la energía termodinámica del sistema es el principal mecanismo de ruptura de los enlaces de hidrógeno. Nótese que una sola molécula de agua puede tener más de un enlace de hidrógeno, por lo que un valor de 0.99 no asegura que todas las moléculas estén enlazadas, de hecho en condiciones de ambiente el número de enlaces por molécula es de 3,2. [7]

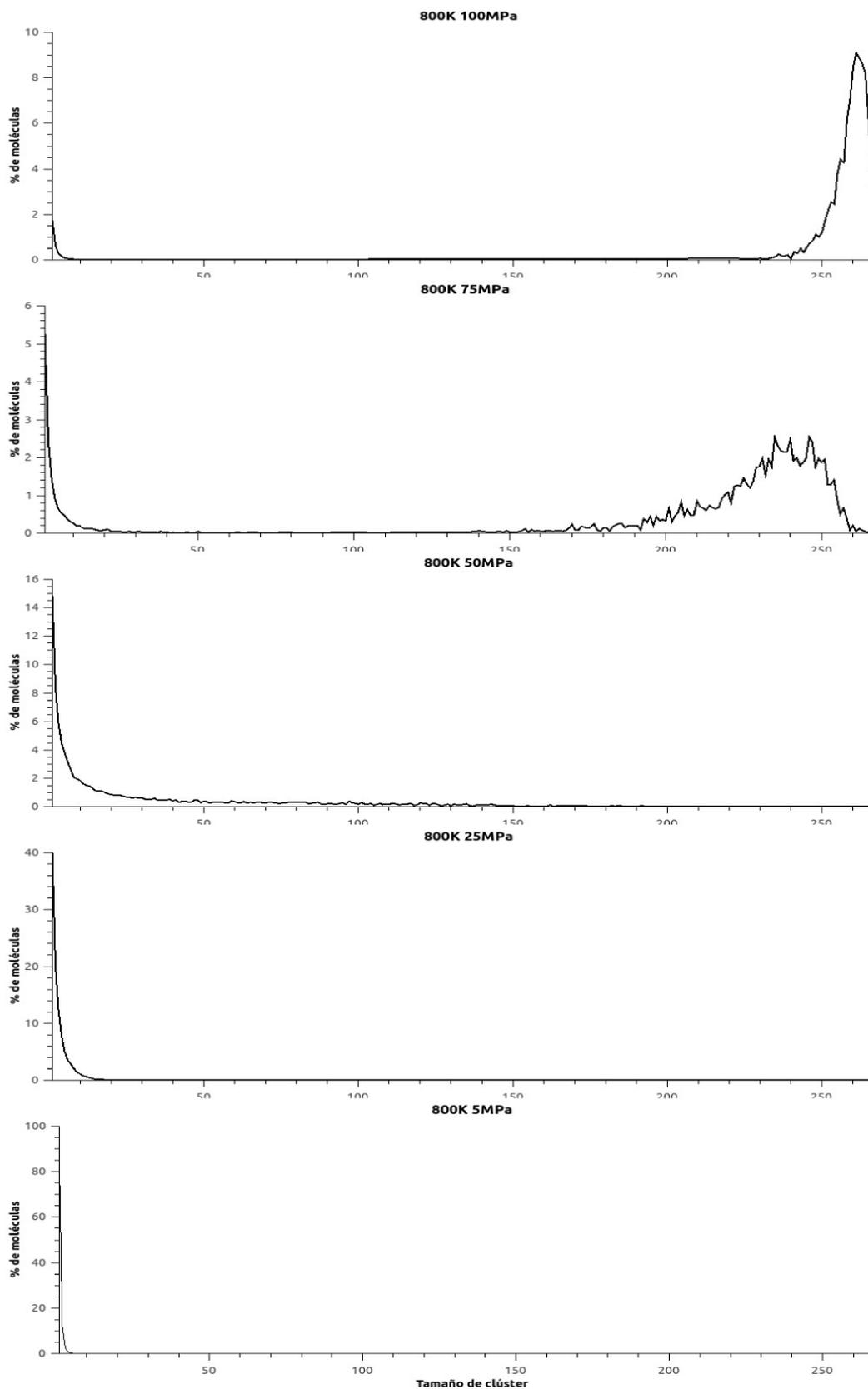


Figura 8: Participación, en porcentaje, de las moléculas en clústers de diferente tamaño a 800 K

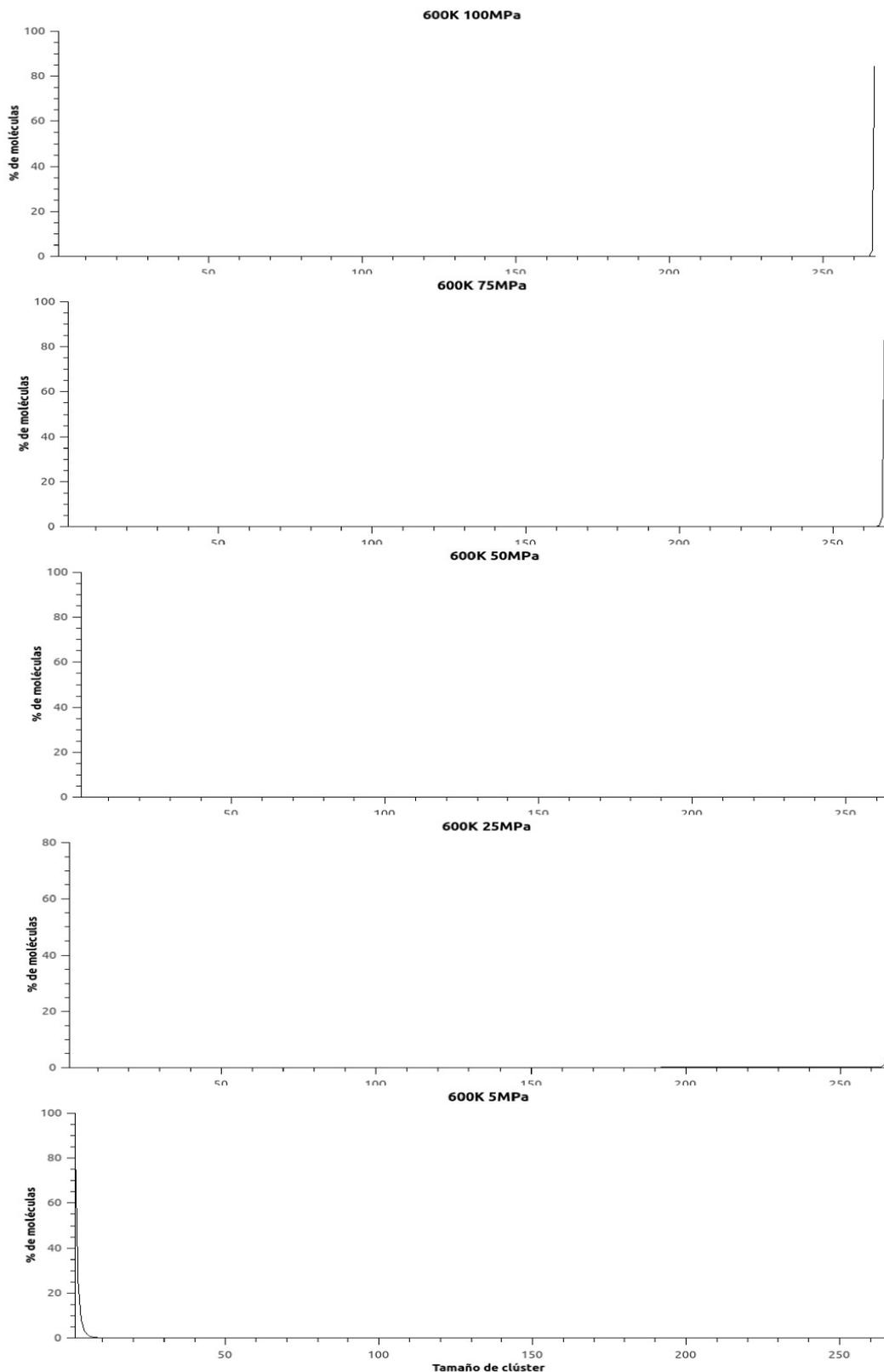


Figura 9: Participación, en porcentaje, de las moléculas en clústers de diferente tamaño a 600 K.

Lo siguiente es estudiar cómo están enlazadas estas moléculas haciendo un análisis de los clústers que se forman en el sistema. Se considera que una molécula es parte de un clúster si está enlazada con al menos una otra partícula. Es importante tener en cuenta que, debido a que la simulación se ha realizado con un número finito de partículas, el tamaño máximo de clúster está limitado a 267 moléculas. Sin embargo, teniendo en cuenta las condiciones periódicas de contorno, se puede considerar que los clústers de tamaños tan grandes también enlazarán las imágenes de las moléculas que se hayan fuera de la caja de la simulación. Se entiende que estos clústers a nivel macroscópico se extendería a través de todo el volumen y se les denomina *clústers de percolación*. En la **Figura 8 y 9** se muestran las distribuciones de tamaño de clúster (la probabilidad de una molécula de formar parte de un clúster de un tamaño concreto) para diferentes presiones a una temperatura de 800 K.

En primer lugar es notable que incluso para las condiciones de menor densidad (800K y 25MPa), la cantidad de moléculas que forman clústers es de casi el 60%. Inicialmente se creyó que los enlaces de hidrógeno en el agua desaparecerían a temperaturas por encima de los ~420 K, asumiendo que para temperaturas mayores el agua consistía en su totalidad de monómeros libres [1]. Si bien es conocido desde hace años que esto no es así y, aunque la mayoría de las moléculas forman pequeños clústers de 2 a 5 moléculas de tamaño, no deja de ser sorprendente que más de la mitad de las partículas estén enlazadas para una temperatura tan alta como 800 K.

Al ir aumentando la presión, la densidad aumenta y con ella el tamaño medio de los clústers (**Tabla 2**), habiendo para 50 MPa una proporción apreciable (mayor al 1%) de clústers de tamaños tan grandes como 20 moléculas. Para los casos de 75 MPa y 100 MPa se empiezan a formar clústers de gran tamaño que se podrían considerar como clústers percolantes, aunque a 75MPa la cantidad de moléculas fuera de estos clústers sea todavía significativa, cuando llegamos a presiones de 100 MPa apenas un 2% de las moléculas están fuera de un clúster percolante. Este fenómeno es aún más notable cuando estudiamos la fase líquida cercana a la supercrítica (600 K) en la que la densidad del fluido es todavía mayor, siendo el porcentaje de moléculas que forman parte de un clúster percolante mayor del 99,9% en todos los casos (de 25 a 100 MPa). Por esa razón, es más conveniente en este rango realizar un estudio del tamaño medio del clúster.. En la **Tabla 2** se dan los tamaños medios de clúster para las diferentes presiones a temperaturas de 600 y 800 K.

Tamaño medio de clúster	5MPa	25 MPa	50 MPa	75 MPa	100 MPa
800 K	1.1±0.3	3,3±0.4	3,8±0.4	12,3±0.7	38±1
600 K	1.2±0.6	208±4	248±4	254±3	261±3

Tabla 2: *Tamaño medio de los clústers para un sistema de 267 moléculas de agua a diferentes condiciones.*

De nuevo, conviene recordar que el tamaño medio del clúster viene limitado por el número finito de moléculas, por lo que números tan cercanos al 267, como son los correspondientes a la isoterma de 600 K para altas presiones, indican que a lo largo de la práctica totalidad de la simulación, el sistema ha estado compuesto por un único clúster englobando todas las moléculas del sistema; mientras que para el caso de 800 K, aunque en algunos casos el valor más probable



sea igualmente el de un clúster percolante, este no se mantiene a lo largo del tiempo de la misma forma que a los 600 K, dando un tamaño medio de clúster mucho más pequeño. Aunque sea de forma más cualitativa que cuantitativa, esto nos da una idea de que, a pesar de tener una densidad que pueda parecer pequeña, a una temperatura de 600 K el sistema tendrá unas características similares a las de agua líquida a temperatura ambiente para propiedades que dependan principalmente de la clusterización del fluido, mientras que este no será el caso para otras propiedades que dependan del número de enlaces de hidrógeno, el cual es significativamente menor.

4.2- Momento dipolar molecular.

Otra propiedad interesante del agua es que se trata de una molécula polar. Gracias al ángulo que forma la molécula y a la presencia de cargas parciales en los átomos de hidrógeno y oxígeno, la molécula cuenta con un momento dipolar neto. Esta es de hecho la razón de que se den los enlaces de hidrógeno en el agua y explica varias de las propiedades de la misma, por lo que es de gran importancia. Usando las posiciones y las cargas de los átomos calculadas en la simulación, podemos calcular los momentos dipolares de cada una de las moléculas del sistema.

En la **Figura 10** se dan los momentos dipolares medios medidos para las temperaturas de 800 y 600 K a diferentes presiones. Vemos que el aumento de la presión y, en mayor medida, el de la temperatura contribuyen en el momento dipolar haciendo que este crezca. Esto se debe, en primer lugar, a que el aumento de la temperatura (y por tanto la energía) del sistema provoca una elongación de las distancias intramoleculares del agua, haciendo que las distancias entre los átomos de hidrógeno y oxígeno aumenten, y junto con ellas, el momento dipolar. Por otra parte, aunque pueda parecer que el aumento de la presión (y por tanto la densidad) vayan a actuar en contra de esta elongación, lo que ocurre en realidad es que el ángulo H-O-H que forma la

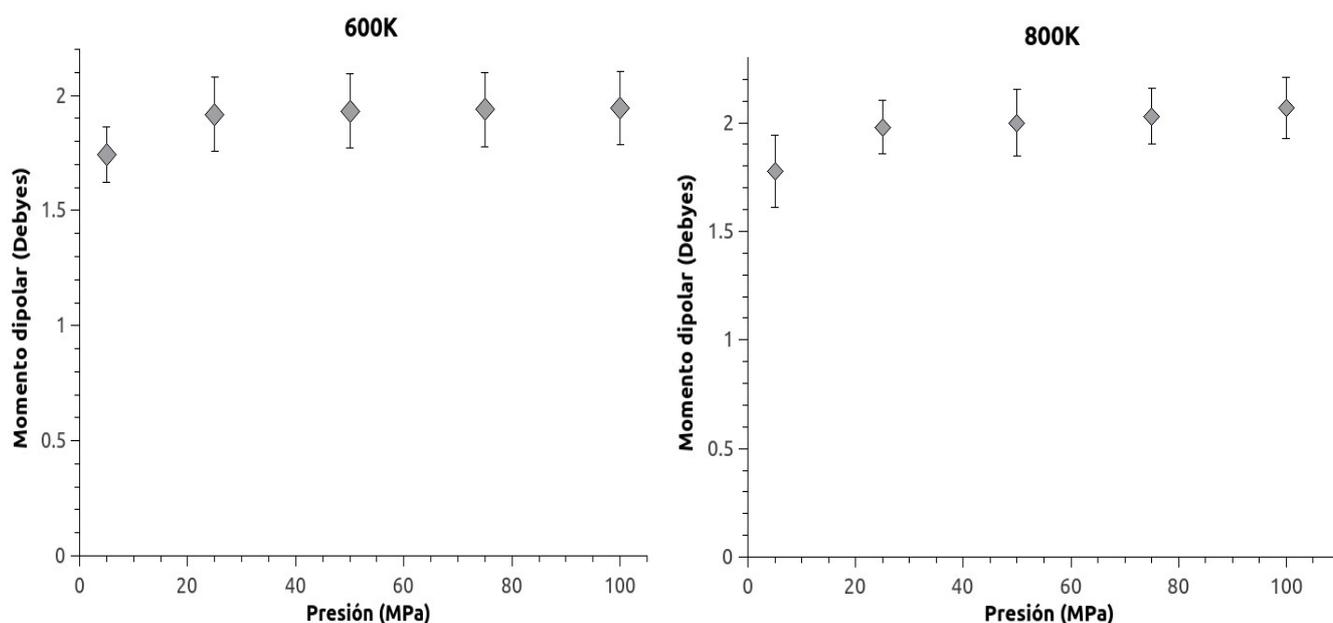


Figura 10: Valores de los momentos dipolares medios del sistema bajo diferentes condiciones.

molécula se ve reducido [5] y por lo tanto la componente neta del momento dipolar vuelve a crecer, aunque mucho más ligeramente.

El aumento del momento dipolar favorece la creación de los enlaces de hidrógeno, pero hemos visto que el aumento de la temperatura es el principal método de ruptura de estos enlaces, por lo que a temperaturas altas el número de enlaces es menor a pesar de que el momento dipolar sea mayor. Como ejemplo, tenemos el caso de una molécula de agua aislada, que tiene un momento dipolar experimental calculado de 1,86 Debye [6], menor que los que hemos obtenido para el estado supercrítico, mientras que el número de enlaces por molécula es de 3,2 que es muy superior al los obtenidos para el estado supercrítico.

Un detalle que salta a la vista es como para ambos casos de 5 MPa, el momento dipolar obtenido es algo inferior al experimental para una molécula aislada. En este caso, al estar en fase de vapor, las moléculas pueden considerarse aisladas en primera aproximación, por lo que debería darnos un valor, idealmente, de 1,86 Debye. Para comprobar esto, se ha realizado también un pequeña simulación con una única molécula, dejando que esta llegase a su posición de equilibrio bajo el potencial de interacción ReaxFF. En este caso se ha obtenido un momento dipolar de $1,7 \pm 0,1$ Debyes, por lo que se comprueba que, aunque el potencial ReaxFF ajusta muy adecuadamente los valores de densidad en la fase gaseosa (**Figura 6**), no da una predicción tan correcta del momento dipolar en este rango. Por otra parte, los valores del momento dipolar en la fase supercrítica y cercana a la supercrítica de 800 K y 600 K parecen estar de acuerdo con aquellos presentados en el artículo de Kalinichev [1]

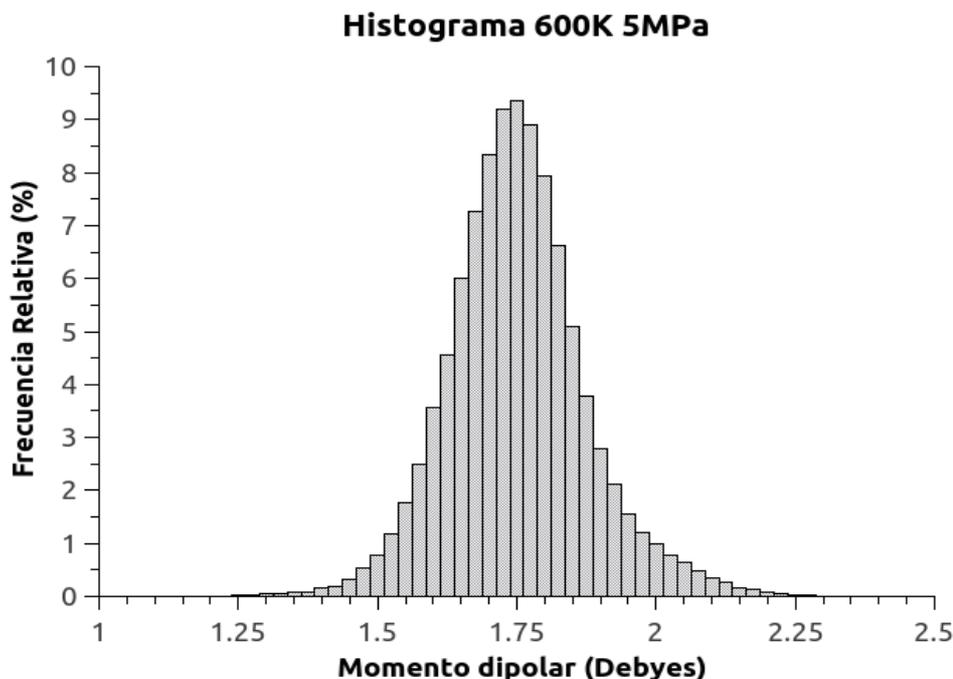


Figura 11: Distribución de los momentos dipolares para el punto de 600 K y 5 MPa.



Finalmente mencionar que en la **Figura 10** solo aparecen representados los valores medios de los momentos dipolares, pero en ocasiones es de interés saber cual es la distribución de momentos dipolares para cada caso. En el agua líquida a condiciones ambiente, por ejemplo, el rango de momentos dipolares es de $\sim 1,9$ a $\sim 3,1$ [6]. En la **Figura 11** se presenta un histograma con la distribución de momentos dipolares para el caso de 600 K y 5 MPa. Todos los puntos presentan una distribución Gaussiana de aspecto muy similar en torno a su valor medio.

4.3 - Calor específico y coeficiente de expansión térmica.

Para finalizar, se muestra en las siguientes **Figuras 12** los resultados obtenidos para el cálculo del calor específico, C_p , a partir de los datos de la simulación.

Es interesante estudiar este tipo de propiedades, ya que en el caso de los potenciales empíricos suelen escogerse parámetros que ajusten las propiedades más importantes (como las relaciones entre presión, densidad y temperatura) pero no se asegura que el cálculo de otras que deriven de ellas sea correcto. Esto es lo que ocurre en el caso de ReaxFF, como puede observarse de la diferencia de los valores calculados con los datos experimentales en la **Figura 12**. Sin embargo, esta diferencia es común también en otros potenciales empíricos, como puede ser el caso del TIP4P [24] [25], que presenta en estos rangos una disparidad de entre el $\sim 30\%$ y el $\sim 60\%$ [25] con los valores de referencia, similar a la obtenida para ReaxFF en este trabajo.

Análogamente, para el caso del coeficiente (volumétrico) de expansión térmica, α_p , los valores se alejan más que notablemente de la referencia. En la **Figura 13** se presentan los datos obtenidos para el potencial ReaxFF con aquellos calculados por Shvab y Sadus para el potencial TIP4P/2005f [25] junto con los valores de referencia del IAPWS-95 [26]. La diferencia es especialmente significativa en torno al punto del máximo, donde los datos de referencia muestran un valor $\alpha_p = 52,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ para 0.3 g/cc, mientras que los valores del TIP4P/2005f son un 64,1% menores. No tenemos ningún valor para el potencial ReaxFF a esta densidad específica, pero viendo los valores más cercanos se deduce que el error de este potencial es muy similar al del TIP4P/2005f en este punto y, en cualquier caso, incorrecto a lo largo de todo el rango. Como detalle mencionar que el potencial TIP4P/2005f se mantiene en todo momento por debajo de los valores de referencia, mientras que ReaxFF predice valores más altos en los extremos.

A pesar de que ReaxFF falla a la hora de predecir el calor específico de forma cuantitativa, sí que parece reproducir de forma cualitativa su tendencia con la presión y la temperatura, excepto en torno al cambio de fase vapor-agua de la isoterma de 600 K. En el caso del coeficiente de expansión térmica, sin embargo, es más difícil de comprobar este hecho debido especialmente a la escasez de puntos cercanos a la densidad de 0.3 g/cc, que es dónde se encuentra el pronunciado máximo de los valores de referencia.

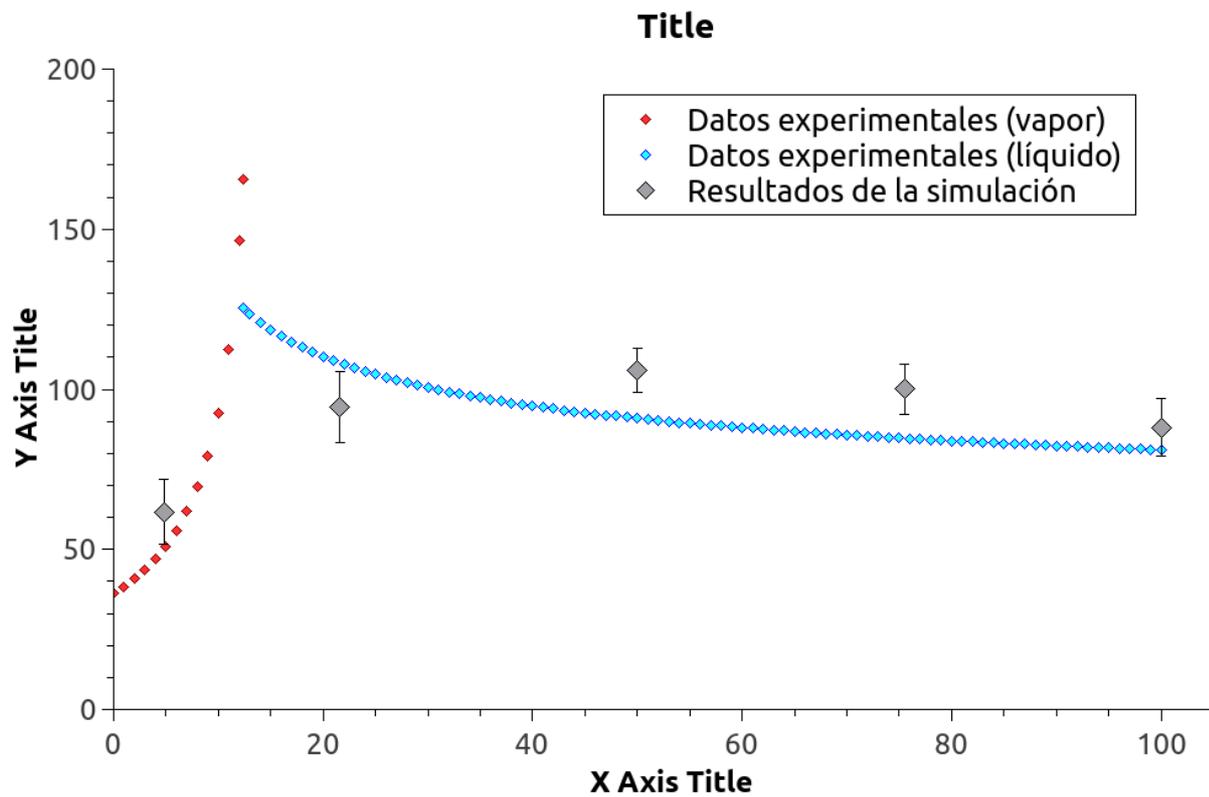
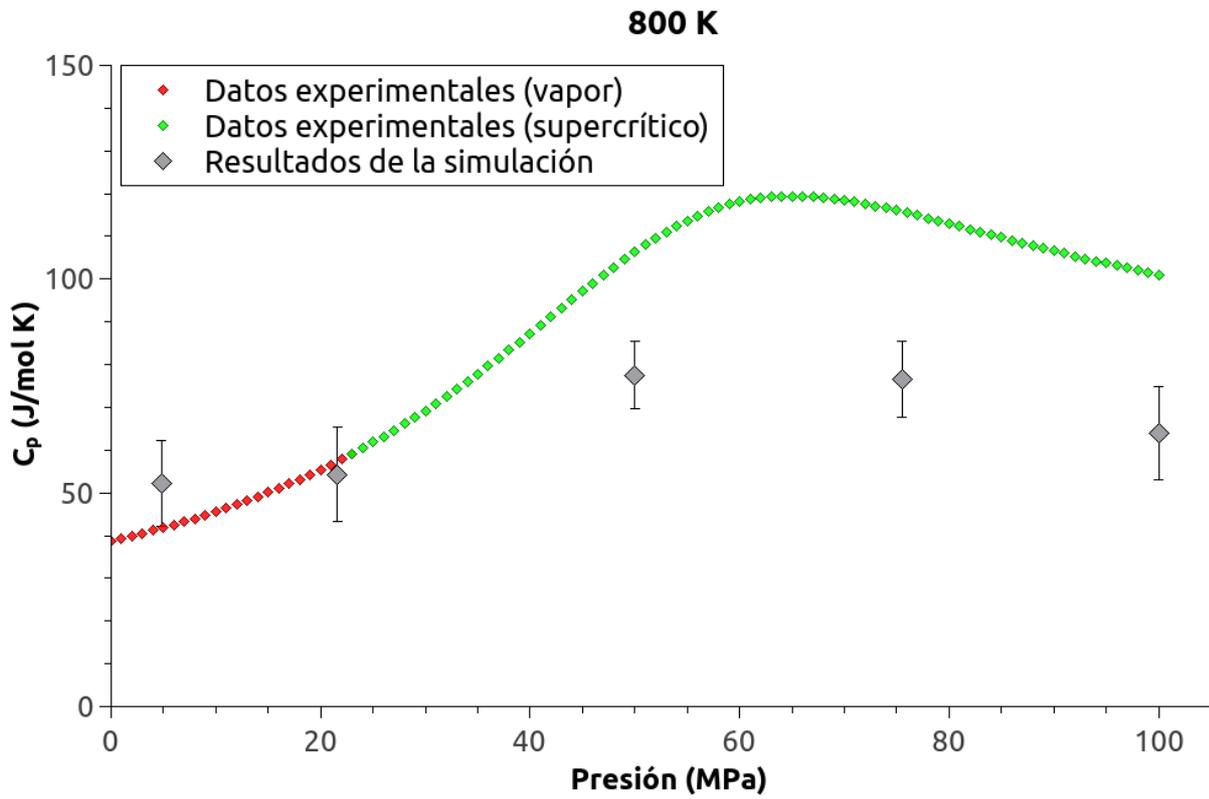
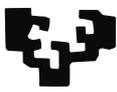


Figura 12: Valores obtenidos para el calor específico C_p junto a los valores experimentales [7]

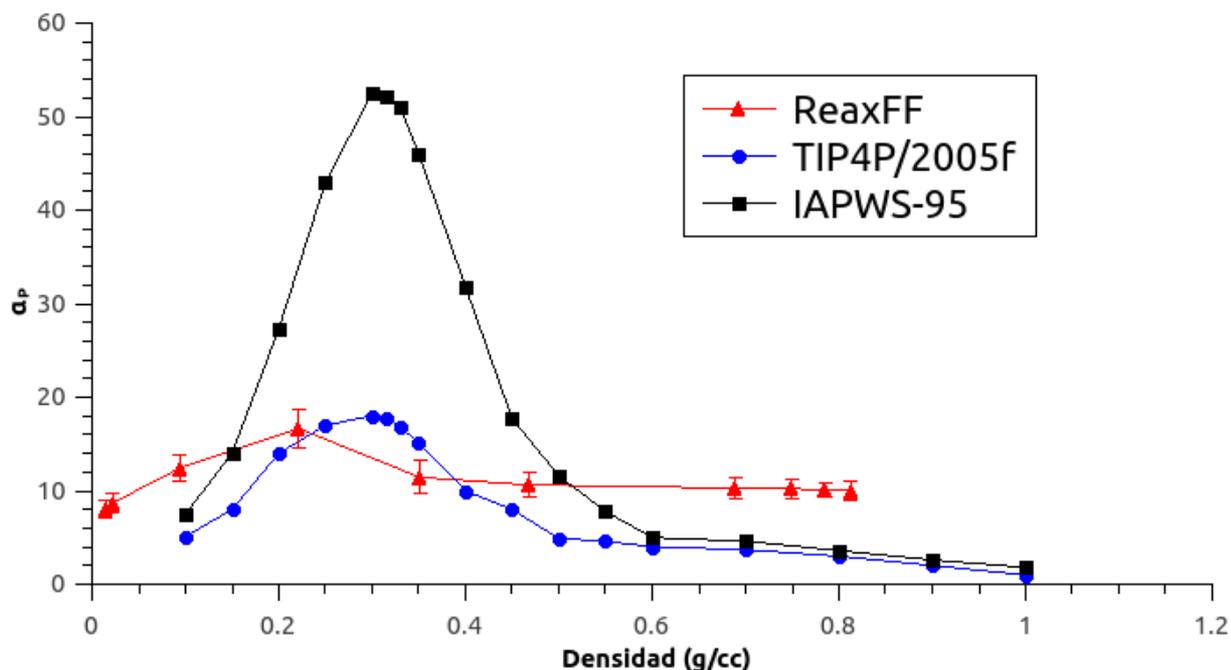


Figura 13: Valores del coeficiente volumétrico de expansión térmica calculados mediante el potencial *ReaxFF* (en rojo) y mediante el potencial *TIP4P/2005f* [25] (en azul) junto con los valores de referencia del *IAPWS-95* [26] (en negro).

5 - Conclusiones.

Los resultados de las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo demuestran una vez más, como ya habían hecho numerosos trabajos anteriormente [5], que el efecto de los enlaces de hidrógeno del agua siguen siendo notables en el agua supercrítica incluso a temperaturas tan altas como 800K y bajas densidades. Estos resultados parecen estar de acuerdo con los datos experimentales disponibles según las diferentes referencias, probando que el potencial *ReaxFF* desarrollado por el equipo de Adri van Duin es un modelo válido para realizar predicciones del agua supercrítica a través de simulaciones computacionales, pudiendo reproducir de forma cualitativa y a veces cuantitativa (con cierto límite en la precisión) las características de este fluido.

También hemos observado como afectan la temperatura y la presión a la creación y ruptura de los enlaces de hidrógeno y a la estructuración de los clústers. Puede resumirse en el aumento de la temperatura y la disminución de la presión contribuyendo a una menor densidad y por lo tanto a una disminución del tamaño medio de los clústers y su cantidad. Del mismo modo, el aumento de la temperatura y la densidad propician un incremento en el momento dipolar medio de las moléculas de agua, el cual a pesar de ser la base de la creación de enlaces de hidrógeno, no puede competir contra la ruptura de los enlaces por parte del incremento de la temperatura.



Por otra parte, hemos comprobado la ineficacia del potencial ReaxFF para dar una predicción precisa de otras propiedades termodinámicas del agua supercrítica como pueden ser el calor específico o el coeficiente de expansión térmica. Es por tanto obvio que aún quedan por hacer modelos más precisos del agua bajo condiciones supercríticas que permitan a su vez la reparametrización de este y otros potenciales empíricos o semi-empíricos. Sin ir más lejos, los valores aquí obtenidos han hecho uso de unos parámetros del potencial ReaxFF actualizados este mismo año por el equipo de Adri van Duin, los cuales ofrecían un mejor ajuste en los resultados que los iniciales.

No hay duda de que las simulaciones por ordenador seguirán siendo una herramienta entre lo teórico y lo experimental muy importante en el estudio de diversas propiedades en todos los campos de la ciencia, así como que en el caso concreto del agua en estado supercrítico seguirán surgiendo nuevos y mejorados modelos de interacción que permitan representaciones más fieles de la realidad, apoyados cada vez más amplios conocimientos teóricos y experimentales.



6 - Referencias.

- [1] Kalinichev (2001). "Molecular Simulations of Liquid and Supercritical Water Thermodynamics, Structure and Hydrogen Bonding". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **42** : 83-129
- [2] Jupp T, Schultz A. (2000) "A thermodynamic explanation for black smoker temperatures". *Nature*, **403** : 880-883
- [3] Shaw RW, Brill TB, Clifford AA, Eckert CA, Franck EU (1991) " Supercritical water: A medium for chemistry". *Chem & Eng News*, **69** : 26-39
- [4] Goto, M., Nada, T., Kawajiri, S., Kodama, A., & Hirose, T. (1997). "Decomposition of municipal sludge by supercritical water oxidation". *Journal of chemical engineering of Japan*, **30** : 813-818.
- [5] S. Plimpton (1995), "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics", *J Comp Phys*, **117**, 1-19
- [6] Página web de LAMMPS: <http://lammps.sandia.gov>
- [7] Página web con información sobre las propiedades del agua: www1.lsbu.ac.uk/water/
- [8] V. E. Petrenko, D. L. Gurina, and M. L. Antipova. (2012). "Structure of supercritical water: the concept of critical isotherm as a percolation threshold", *Russian J. Phys. Chem. B*, **6** : 899-906
- [9] Griffiths, David J. (1999). "Introduction to Electrodynamics", *Prentice Hall*.
- [10] Nosé, S (1984). "A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods". *Journal of Chemical Physics*. **81** : 511–519.
- [11] Hoover, William G. (Mar 1985). "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions". *Phys. Rev. A. American Physical Society*. **31** : 1695-1697
- [12] Frenkel D, Smit B (1996). "Understanding molecular simulation: From algorithms to applications". *Academic Press*.
- [13] Shinoda, Shiga, and Mikami (2004). *Phys Rev*, **69**.
- [14] Martyna, Tobias and Klein (1994). *J Chem Phys*. **101**.
- [15] Parrinello and Rahman (1981). *J Appl Phys*, **52**,



- [16] Tuckerman, Alexandre, Lopez-Rendon, Jochim, and Martyna (2006). *J Phys A: Math Gen*, **39**.
- [17] McQuarrie DA (1976) “Statistical Mechanics”, *Harper & Row*.
- [18] Stern HA, Kaminski GA, Banks JL, Zhou R, Berne BJ, Friesner RA (1999) “Fluctuating charge, polarizable dipole, and combined models: Parameterization from ab initio quantum chemistry”. *J Phys Chem B* **103** : 4730-4737
- [19] Matsuoka O, Clementi E, Yoshimine M (1976) “CI study of the water dimer potential surface”. *J Chem Phys* . **64** : 1351-1361
- [20] Van Duin, Adri C. T.; Dasgupta, Siddharth; Lorant, Francois; Goddard, William A. (2001). "ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons". *The Journal of Physical Chemistry A*. **105** : 9396–9409.
- [21] E.W. Lemmon, M.O. McLinden and D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 : webbook.nist.gov/chemistry/fluid
- [22] Mezei M, Beveridge DL (1981) “Theoretical studies of hydrogen bonds in liquid water and dilute aqueous solutions”. *J Chem Phys* **74** : 622-630
- [23] P-link's G, Bopp P, JancsÛ G, Heinzinger K (1984) “The effect of pressure on the hydrogen bond structure of liquid water”. *Z Naturforsch* **39** : 179-185
- [24] H.L. Pi, J.L. Aragoes, C. Vega, E.G. Noya, J.L.F. Abascal, M.A. Gonzalez, C. McBride, (2009), “Anomalies in water as obtained from computer simulations of the TIP4P/2005 model: density maxima, and density, isothermal compressibility and heat capacity minima”, *Mol. Phys.* **107** 365–374.
- [25] I. Shvab, R.J. Sadus (2015) “Thermophysical properties of supercritical water and bond flexibility”, *Phys. Rev. E*. **92** : 12124.
- [26] Wagner, W., Pruß, A. (2002), “The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use”. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31** : 387-535.



ANEXO

Programa inicial para crear el entorno de la simulación.

```
program boxmaker

integer          :: atom
real, dimension(3)  :: H1, H2, O, n
CHARACTER(LEN=50)   :: Formt

Formt = "(T1,I3,TR2,I1,TR2,I1,TR3,F7.3,TR5,F7.3,TR5,F7.3)"

H1(1) = 0.1
H1(2) = 0.7890
H1(3) = 0.1

O(1) =0.7653
O(2) =0.1
O(3) =0.1

H2(1) = 1.4306
H2(2) = 0.7890
H2(3) = 0.1

H1 = H1 + 1.3
O = O + 1.3
H2 = H2 + 1.3

n=0.

atom = 1

# Water Density = 1g/cm³ ; 20x20x20 Armstrong box → 8x10-21g → 4,4406x10-22
mols → 267,42 Molecules
# Water molecule diameter = 2.75A
# Reference : www1.lsbu.ac.uk/water/water_molecule.html

open(unit=10, file="AtomBox.dat")

write(10,"(A)") "#System description #####",&
"# 400 7 and 1600 5 1in a cubic box of 50 nm size",&
"",&
"801 atoms",&
"2 atom types",&
```



```
"0 20.0 xlo xhi           ",&
"0 20.0 ylo yhi         ",&
"0 20.0 zlo zhi         ",&
"",&
"# for a crystal:",&
"# lx=a; ly2+xy2=b2; lz2+xz2+yz2=c2",&
"# xz=c*cos(beta); xy=b*cos(gamma)", &
"# xy*xz+ly*yz=b*c*cos(alpha)",&
"#",&
"",&
"# Elements #####",&
"",&
"Masses",                &
"",&
"1 1.00794",&
"2 15.9994",&
"",&
"Atoms",&
" "
```

```
do i=1,6
```

```
do j=1,7
```

```
do l=1,6
```

```
write(10,Format) atom, 1,0, (H1 + n)
atom = atom +1
```

```
write(10,Format) atom, 2,0, (O + n)
atom = atom +1
```

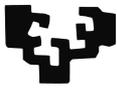
```
write(10,Format) atom, 1,0, (H2 + n)
atom = atom +1
```

```
n(1) = n(1) + 2.75
```

```
end do
```

```
n(1) = 0.
```

```
n(2) = n(2) + 2.75
```



```

    end do
n(2) = 0.
n(3) = n(3) + 2.75

end do

n(1) = 0.
n(2) = 11.
n(3) = 16.5

do i=1,7

    write(10,Format) atom, 1,0, (H1 + n)
    atom = atom +1

    write(10,Format) atom, 2,0, (O + n)
    atom = atom +1

    write(10,Format) atom, 1,0, (H2 + n)
    atom = atom +1

    n(1) = n(1) + 2.75

end do

n(1) = n(1) - 2.75
n(2) = 8.25

write(10,Format) atom, 1,0, (H1 + n)
atom = atom +1

write(10,Format) atom, 2,0, (O + n)
atom = atom +1

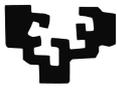
write(10,Format) atom, 1,0, (H2 + n)
atom = atom +1

n(2) = 5.5

do i=1,7

    write(10,Format) atom, 1,0, (H1 + n)

```



```

        atom = atom +1

        write(10,Format) atom, 2,0, (0 + n)
        atom = atom +1

        write(10,Format) atom, 1,0, (H2 + n)
        atom = atom +1

        n(3) = n(3) - 2.75

    end do

close(10)

End

```

Programa de la simulación:

```

#
# LAMMPS intelmpi 22-7-2010, reaxFF
#
#
# 1.- Inizialization #####

units real
#mass = grams/mole
#distance = Angstroms
#time = femtoseconds
#energy = kcal/mol
#velocity = Angstroms/femtosecond
#force = kcal/mol.Angstrom
#torque = kcal/mole
#temperature = degrees K
#pressure = atmospheres (0.1013 MPa)
#dynamic viscosity = Poise
#charge = multiple of electron charge (+1.0 is a proton)
#dipole = charge*Angstroms
#electric field = volts/Angstrom
#density = grams/cm^dimension
dimension 3
processors * * *
boundary p p p
# Especifica que las condiciones de contorno en x,y,z son periódicas (p).

```



```
timestep 0.2
# Define el tiempo que pasa entre cada paso. (En FEMTOSEGUNDOS)

# 2.- Definición de los átomos #####

atom_style charge
# Diferentes estilos de átomos requieren diferentes formatos de entrada.
# Este tiene ID, Tipo, Carga y posición (x,y,z)

region region1 block 0.0 20.0 0.0 20.0 0.0 20.0
#Crea un región de trabajo. Es necesario para crear la caja de simulación.

create_box 2 region1
# Convierte la region1 en un entorno de simulación.
# Como en los archivos tipo "dump" no viene definida la caja de simulación, es
necesaria definirla explícitamente en el programa.

read_dump AtomsEQ.dat 187 x y z box yes add yes
# Lee el archivo con la información de los átomos

mass 1 1.00794
mass 2 15.9994

# En los archivos dump tampoco aparece la masa de cada una de las partículas,
por lo que hay que asignársela.

# 3.- Force-Field #####

pair_style reax/c NULL
# "Pair Style" se usa para definir el estilo de las fuerzas de interacción
# "reax/c" le indica a LAMMPS que vamos a trabajar con un potencial de van Duin
# lo que le permite leer correctamente los datos del archivo "ffield.reax" que
define dicho potencial.
# Emplear este estilo requiere añadir una columna indicando la carga de los
átomos (Aunque sea nula inicialmente).
# Se puede leer un archivo con parámetros de control. NULL para no hacerlo.

pair_coeff * * ffield.reax H O
# Al comienzo del archivo "ffield.reax", tras los parámetros generales del
potencial, están los parámetros específicos
# de cada tipo de átomo. Con este comando, se asocian los parámetros de H y O
indicados en el archivo del potencial
```



```
# a los átomos de tipo 1 y 2 (respectivamente) del archivo con la información
de los átomos.
# Si se sustituye el asterisco por un número, el comando actúa sobre una única
pareja de átomos.

fix QEQ all qeq/reax 1 0.0 10.0 1.0e-6 reax/c
# "QEQ" es el ID que el usuario le da al fix. "All" para que afecte a todos los
átomos (Tipo 1 y 2 en este caso).
# "fix qeq/reax" realiza el método de equilibración de cargas (QEq method) para
minimizar la energía electrostática del sistema.
# Los números posteriores son por orden:
# Número de pasos entre sucesivos fixes.
# Máximo y mínimo para el Radio de Taper
# Tolerancia (se detiene cuando la variación es menor que el número indicado).
# Parámetros del potencial (Que vienen indicados dentro del archivo)
# El estilo de potencial reax/c requiere emplear este fix.

neighbor      2.0 bin
# Esta función crea paquetes de átomos para que cada procesador trabaje con
varios de ellos e ignore el resto.
# En el modelo "Bin", El número de paquetes depende de Atomos/Procesadores y
del tamaño de skin (que son 2 Armstrongs).

neigh_modify  every 10 check yes
# Cada 10 pasos, comprueba si algún átomo se ha desplazado más de la mitad del
valor de skin.
# En caso afirmativo, construye nuevos paquetes de átomos vecinos.

# 4.- Dinámica molecular #####

velocity all create 800 4928459 dist gaussian
# Crea velocidades aleatorias que concuerden con la temperatura (800K en este
caso) indicada para el sistema.
# "dist Gaussian" reparte estas velocidades en una distribución gaussiana. (En
ANGSTROMS/FEMTOSEGUNDO)

fix MD1 all npt temp 800 800 100 iso 246.731 246.731 100
# Recalcula las velocidades y posiciones de los átomos en cada paso
# manteniendo el sistema en condiciones de presión (P) y temperatura (T)
definidas (en este caso cte) (KELVIN-ATM).
# En otros fixes como NVT se definen volumen y temperatura, o velocidad y
energía (NVE), etc.
```



```

dump DUMP1 all custom 100 800K25ATM.dump id type x y z q vx vy vz fx fy fz
#Vuelca los datos a un archivo de texto

dump_modify DUMP1 sort id
#Ordena los átomos por ID

thermo 100
thermo_style custom step etotal ke pe temp press density vol

#Escribe los datos termodinámicos en el archivo de salida que crea el programa
al ejecutarse

run 1000000
# 0.2 fs x 1,000,000 = 200,000 fs = 200 ps

```

Programa para calcular el momento dipolar.

```

program dipolecalculator

real, dimension(3)      :: R1, R2, R3, Dipole, MC
real                   :: Q1, Q2, Q3, D

open(unit=14, FILE="dipoles", STATUS="old", Action="read")
open(unit=24, FILE="average_dipole_moment", Status="new", Action="write")

D0

read(14,*) (R1(i), i=1,3), Q1
read(14,*) (R2(i), i=1,3), Q2
read(14,*) (R3(i), i=1,3), Q3

MC = ((R1+R2)*1.00794 + R2*15.9994)/18.01528

Dipole = Q1*(R1-MC) + Q2*(R2-MC) + Q3*(R3-MC)
D=sqrt(Dipole(1)**2 + Dipole(2)**2 + Dipole(3)**2)

if ( D < 1.0 ) then

write(24,*) Dipole, D

end if

```



END DO

close(14)

close(24)

End Program

Programa para calcular el calor específico y el coeficiente de expansión térmica (también calcula la media aritmética de las demás propiedades de la simulación):

```

program medias

integer, parameter      :: dp=selected_real_kind(15,307)
real, dimension(8)     :: reader, media, stdev
real(kind=dp)          :: n, H, H2, V, VH, Cp, ThExp
integer                :: i, j
character(len=60)      :: header

open(unit=14, FILE="data.dat", STATUS="old", Action="read")
open(unit=24, FILE="average_data.dat", Status="replace", Action="write")

header = "Step TotEng KinEng PotEng Temp Press Density Volume "
media = 0.0
stdev=0.0
n=0.0
H=0.0
H2=0.0
V=0.0
VH=0.0

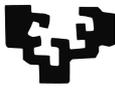
do j=1, 7500
read(14,*)
end do

DO j=1, 2500

read(14,*) (reader(i), i=1,8)

media= media + reader

```



```
H = H + (-249.2225967- reader(2)/267)*4.187 + reader(6)*101325 *
reader(8)*(10**(-30.0))/(4.43363E-22*267)
```

```
H2= H2 + ((-249.2225967- reader(2)/267)*4.187 + reader(6)*101325 *
reader(8)*(10**(-30.0))/(4.43363E-22*267))**2
```

```
V = V + reader(8)*10**(-30.0)
```

```
VH= VH + reader(8)*10**(-30.0) * H
```

```
n=n+1
```

```
END DO
```

```
media = media / n
```

```
H = H / n
```

```
H2 = H2 / n
```

```
V = V / n
```

```
VH = VH / n
```

```
Cp= (H2 - H**2)*1E6 / ( (1.3806505E-23) * media(5)**2 )
```

```
ThExp= (VH - V*H)*1E3 / ( (1.3806505E-23) * media(5)**2 * V )
```

```
write(24,*) header
```

```
write(24,*) media
```

```
write(24,*)
```

```
write(24,*) "H =", H, "Cp =", Cp*4.43363E-22/267 , "Thermal exp. =",
ThExp*4.43363E-22/267
```

```
close(14)
```

```
close(24)
```

```
End Program
```