



TÍTULO

CINÉTICA DE LAS TRANSICIONES TERMODINÁMICAS DEL AGUA
MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR

AUTOR

Miguel Camarillo Sánchez

Tutores
Instituciones
Curso
©
©
Fecha
documento

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2023

Dr. D. Eduardo Santiago Sanz García; Dr. D. Jorge Ramírez García
Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Máster en Simulación molecular (2021-2022)

Miguel Camarillo Sánchez

De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía

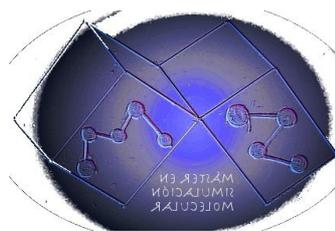
2022



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



CINÉTICA DE LAS TRANSICIONES TERMODINÁMICAS DEL AGUA MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR

Miguel Camarillo Sánchez

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en
Simulación Molecular

Septiembre 2022

Directores:

Eduardo Santiago Sanz García

Jorge Ramírez García

“Siempre es bueno en estos tiempos que vivimos dedicar unos momentos a pensar sosegadamente”

J.A.Camarillo

Índice

Índice de Tablas	5
Índice de Figuras	5
Resumen	8
Summary	9
Agradecimientos	10
Capítulo 1: Introducción	11
1.1. Motivación	11
1.2 Agua	13
1.3 Nucleación	16
1.3.1 Nucleación Homogénea	18
1.3.2 Nucleación Heterogénea	18
1.4 Objetivos	19
Capítulo 2: Metodología	20
2.1 Simulación molecular	20
2.2 Detalles computacionales	21
2.2.1 Dinámica Molecular	21
2.4 Sustrato sobre el cual se produce la nucleación heterogénea	24
2.4.1 Seleccionar una región de la caja de simulación y mantenerla congelada	25
2.4.2 Seleccionar una región de la caja e insertar un molde de pozos de energía para restringir la movilidad las moléculas que están dentro de los pozos	26
Capítulo 3: Resultados	29
3.1. Validación del código de simulación del modelo mW	29
3.1.1 Determinación de la temperatura de fusión (T_m) mediante coexistencia directa	29
3.1.2 Determinación de la densidad del líquido y del hielo	30
3.2 Obtención de foto inicial	32
3.3 Diferencia en el crecimiento del hielo entre los sistemas de 0% distorsión y 5% expansión	35
3.4 Cálculo de la temperatura de nucleación y tasa de nucleación heterogénea	38
3.5 Comparación de la temperatura de nucleación entre sistemas con pocillos y sin pocillos	43
3.6 Observación del nacimiento de los núcleos cristalinos	46
Capítulo 4: Conclusiones	49
Apéndice 1: Detección de moléculas con entorno cristalino en el sistema	50

Bibliografía	51
---------------------------	----

Índice de Tablas

Tabla 1: Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo y bibliográficos [23] de la densidad del agua en estado líquido y sólido.	31
Tabla 2: Coordenadas celda unidad para cada uno de los sistemas estudiados.....	34
Tabla 3: Temperaturas de nucleación para los sistemas estudiados.....	40
Tabla 4: Resultados del cálculo de la tasa de nucleación heterogénea.....	42
Tabla 5: Temperatura de nucleación de los diferentes sistemas, con y sin pocillos.	45

Índice de Figuras

Figura 1: Representación de la molécula de agua [28].	13
Figura 2: Diagrama de fases del agua [29].....	14
Figura 3: Estructura del agua líquida vs estructura del hielo I [30].....	15
Figura 4: Estructuras de algunos polimorfos del hielo [31].....	16
Figura 5: Esquema simplificado del proceso de nucleación homogénea	18
Figura 6: Esquema simplificado del proceso de nucleación heterogénea.....	18
Figura 7: Representación frontal del sistema de agua con la región seleccionada congelada	25
Figura 8: A) Representación de forma frontal del sistema de agua con el molde de pocillos. B) Representación en perspectiva del sistema de agua con el molde de pocillos.	26
Figura 9: Potencial pozo cuadrado de interacción pozo-partícula (línea roja). Para realizar simulaciones de Dinámica Molecular, aproximamos la interacción pozo-cuadrado por el potencial continuo dado en la ecuación (2) (curva negra). En este ejemplo particular, α en la Eq. (2) es 0.005σ [41].	27
Figura 10: Foto del sistema de agua monoatómico (mW) para realizar coexistencia directa. A la izquierda está el agua formando una estructura de hielo Ih y a la derecha el agua en estado líquido. Ambas fases están coexistiendo.	29
Figura 11: Representación energía potencial frente al tiempo.....	30
Figura 12. A) Sistema de agua monoatómico (mW) en estado líquido. B) Sistema de agua monoatómico (mW) en estado sólido.....	31
Figura 13: A) Replica (8x10x10) de la celda unidad de un hielo perfecto, sin distorsión (12800 átomos). B) Introducción del molde, 1200 partículas. En total, el sistema con el molde consta de 14000 partículas.	32
Figura 14: A-D) Proceso de fundición del sistema mediante la generación de una interfase con el vacío. Simulación NVT a 320 K del sistema sin distorsión en el sustrato.	33
Figura 15: Foto inicial sistema sin distorsión en el sustrato.	33
Figura 16: Representación energía potencial frente al tiempo de un sistema con 14000 átomos y con un sustrato de hielo sin distorsión a 272 K y 274 K	35
Figura 17: A) Foto inicial del sistema. B) Foto transcurridos 6 ns de simulación. C) Foto transcurridos 15 ns de simulación. D) Foto final del sistema.	36

Figura 18: Representación de la energía potencial frente al tiempo para un sistema con un sustrato de hielo distorsionado un 5% a una temperatura de 247.5 K.	36
Figura 19: A) Foto inicial del sistema. B) Foto transcurridos 23.5 ns de simulación. C) Foto transcurridos 25.5 ns de simulación. D) Foto final del sistema.	37
Figura 20: Simulaciones del sistema con un sustrato de hielo expandido el 5% a diferentes temperaturas.	38
Figura 21: Simulación del sistema con sustrato de hielo un 5% expandido a T 240 K. A) Foto inicial. B) Formación de múltiples núcleos.	39
Figura 22: Comprobación de que en el sistema con un sustrato de hielo un 5% expandido se da nucleación estocástica de hielo.	41
Figura 23: A) Semilla 0 B) Semilla 1 C) Semilla 2 D) Semilla 3 E) Semilla 4.	41
Figura 24: Representación de la temperatura frente al porcentaje de distorsión.	42
Figura 25: A) Sistema de 64000 átomos cuyo sustrato ha sido implementado por la técnica de congelación de una región de la caja. B) Sistema de 65268 átomos cuyo sustrato ha sido implementado mediante la técnica de pocillos.	43
Figura 26: Energía frente al tiempo en simulaciones con un molde de hielo tipo pocillos. Estas gráficas se emplean para la determinación de la temperatura de nucleación.	44
Figura 27: Energía frente al tiempo en simulaciones con un molde de hielo con las partículas congeladas. Estas gráficas se emplean para la determinación de la temperatura de nucleación.	44
Figura 28: Comparación temperaturas de nucleación de los sistemas con y sin pocillos.	45
Figura 29: Sistema 5% expandido. Identificación del núcleo crítico a su temperatura de nucleación (247.5K).	46
Figura 30: Sistema 5% expandido con pocillos. Análisis del crecimiento del núcleo por medio del parámetro de orden (c_{12}), según se explica en la sección 3.6.	46
Figura 31: Sistema 5% expandido sin pocillos. Identificación del núcleo crítico a su temperatura de nucleación (237.5K).	47
Figura 32: Sistema 5% expandido sin pocillos. Análisis del crecimiento del núcleo por medio del parámetro de orden (c_{12}), según se explica en la sección 3.6.	47

Resumen

El agua es un sistema que suscita mucho interés, pues, se trata de una de las moléculas más abundantes en la naturaleza e imprescindible para la vida. Los fenómenos de nucleación del agua están presentes en un espectro muy amplio de campos, conocer su temperatura de congelación supone grandes avances para las ciencias del clima ya que, la formación de hielo en las nubes modifica sus propiedades refractarias y en consecuencia afecta a la radiación UV que absorbe la tierra disminuyendo el efecto del cambio climático. Además de la optimización de fenómenos que dependen directamente del agua subenfriada, como pueden ser, en microbiología, fenómenos de criopreservación de tejidos o alimentos.

Un líquido subenfriado debería formar un sólido mediante un proceso de congelación. Este proceso, se suele ver favorecido por la presencia de impurezas. El mecanismo de formación de la fase sólida en presencia de impurezas se denomina nucleación heterogénea. Dada la importancia en la nucleación heterogénea del sustrato (impureza) el estudio de este trabajo se va a focalizar en determinar cómo afecta modificar el sustrato al proceso de nucleación.

El estudio de los fenómenos de nucleación de forma experimental es especialmente complejo, debido a que este proceso tiene una naturaleza aleatoria. Esto quiere decir que no se conoce ni el momento ni el lugar exactos en el que se dará. Todo esto sumado al hecho de que el núcleo de la fase estable que emerge en el seno de la fase metaestable tiene un tamaño del orden de nanómetros y un tiempo de vida del orden de nanosegundos hace que los estudios experimentales sean muy arduos. Sin embargo, la simulación molecular se presenta como una herramienta muy útil para estudiar dichos fenómenos pues, da la libertad de poder estudiar cualquier sistema sometido a cualquier condición ya que, está perfectamente controlado. Las simulaciones permiten conocer la posición de cada partícula en el espacio-tiempo, lo cual hace posible visualizar el fenómeno de nucleación. Además, las escalas de tiempo y distancia son abordables.

El objetivo principal de este trabajo ha sido estudiar la nucleación heterogénea del agua utilizando un sustrato artificial diseñado con el fin de poder determinar cuánto afecta el desajuste de la red del sustrato al fenómeno de nucleación. En este trabajo se van a mostrar los resultados obtenidos para el modelo monoatómico del agua (mW). El motivo de utilizar este modelo y no otro que reproduzca mejor las condiciones del agua (como podría ser el TIP4/Ice) se debe a que estamos ante un estudio muy novedoso y antes de adentrarnos en el estudio de sistemas complejos es conveniente estudiar sistemas menos costosos a nivel computacional. En base al objetivo principal de este trabajo, la conclusión es clara; el sustrato es parte indispensable en la

nucleación heterogénea. Cuanto mayor es la similitud entre el sustrato y la fase, mayor es la facilidad para nuclear.

Summary

Water is a system that arouses much interest since it is one of the most abundant molecules in nature and essential for life. Water nucleation phenomena are present in a very wide spectrum of fields, knowing its freezing temperature represents great advances for climate sciences since the formation of ice in clouds modifies their refractory properties and consequently affects radiation. UV that absorbs the earth reducing the effect of climate change. In addition to the optimization of phenomena that depend directly on subcooled water, such as, in microbiology, tissue or food cryopreservation phenomena.

A supercooled liquid should form a solid by freezing. This process is usually favored by the presence of impurities. The mechanism of solid phase formation in the presence of impurities is called heterogeneous nucleation. Given the importance in the heterogeneous nucleation of the substrate (impurity), the study of this work will focus on determining how modifying the substrate affects the nucleation process.

The study of nucleation phenomena in an experimental way is especially complex, due to the fact that this process has a random nature. This means that neither the exact time nor the exact place where it will occur is known. All this added to the fact that the nucleus of the stable phase that emerges within the metastable phase has a size of the order of nanometers and a lifetime of the order of nanoseconds makes experimental studies very difficult. However, molecular simulation is presented as a very useful tool to study these phenomena, since it gives the freedom to study any system subjected to any condition, since it is perfectly controlled. The simulations allow knowing the position of each particle in space-time, which makes it possible to visualize the nucleation phenomenon. In addition, the time and distance scales are manageable.

The main objective of this work has been to study the heterogeneous nucleation of water using a designed artificial substrate in order to determine how much the substrate lattice mismatch affects the nucleation phenomenon. In this work, the results obtained for the monatomic model of water (mW) will be shown. The reason for using this model and not another that better reproduces water conditions (such as TIP4/Ice) is due to the fact that we are dealing with a very novel study and before delving into the study of complex systems, it is convenient to study less complex systems. computationally expensive. Based on the main objective of this work, the conclusion is clear; the substrate is an indispensable part in heterogeneous nucleation. The greater the similarity between the substrate and the phase, the greater the ease of nucleation.

Agradecimientos

Vivimos en un mundo frenético, envueltos en rutinas interminables y agotadoras que hacen que en ocasiones nos olvidemos de los pequeños detalles. Es por ello, que no me gustaría dejar pasar por alto este epígrafe pues, considero que el éxito personal es consecuencia del trabajo grupal y que, sin él, nada sería posible.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por haberme dado los medios para alcanzar mis objetivos. A mi madre, Maribel por ser el haz de luz que me guía cuando estoy perdido. A mi padre, Julio por enseñarme a jugar con las piedras del camino, a valorar el presente. Me inculcaste tus valores de respeto y lealtad al prójimo. Jamás te escuché hacer alardes de tus virtudes, aunque las tenías en abundancia y las practicabas con frecuencia. Siempre fuiste un hombre reflexivo, a quien le gustaba analizar los hechos y ponderar sus decisiones antes de actuar. Callabas mucho, ya que, en el fondo tenías asumido que la mejor palabra es la que está por decir. Fuiste, eres y serás mi mayor ejemplo. Sigo cumpliendo la promesa que te hice el día que partiste.

A mi compañera de viaje, Nerea. Imaginé nuestro futuro infinidad de veces y lo que estamos creando supera cualquier expectativa posible. Gracias por apoyarme en todo. Contigo han venido muchas personas más a las que estoy muy agradecido por hacerme ser uno más.

No quiero escapar la oportunidad de dar las gracias a quienes me introdujeron en el mundo de la simulación. Edu, Pablo; gracias. En mi peor año a nivel personal conseguisteis motivarme y transmitirme vuestra pasión por la simulación siempre en un entorno muy humano y cercano. Fue el comienzo de un viaje que a priori duraría unos meses pero que hemos decidido prolongar con lo que ello conlleva. Y como en todos los viajes y si son buenos aún más, han aparecido personas a las que tengo la necesidad de estar agradecido; María, Jorge gracias por haber empezado a trabajar conmigo en este proyecto tan ilusionante. Por supuesto, a mis compañeros, Javier, Lucía, Cintia, Samuel; gracias.

Por último, me gustaría dar las gracias a la Red de Simulación Española por crear este Máster en Simulación Molecular y a todos sus profesores por haber dedicado parte de su tiempo a enseñar su pasión y a darnos herramientas para poder llevar a cabo nuestros proyectos. No me puedo olvidar del WorkShop anual que hace la Red de Simulación Española el cual nos ayuda a crear contactos y charlar de ciencia en un ámbito más distendido. En definitiva, gracias a todos los que en mayor o menor medida aportan su granito de arena para que la comunidad científica crezca.

Capítulo 1: Introducción

1.1. Motivación

La motivación de este proyecto nace a raíz de una pregunta; ¿Por qué no ahondar en el fenómeno de nucleación heterogénea cuando es el tipo de nucleación más común? En primer lugar, es necesario definir qué es la nucleación. La nucleación es el fenómeno físico por el cuál un líquido metaestable sufre un cambio de fase de primer orden y se convierte en un sólido estable a las condiciones en las que se encuentra. Por ejemplo, la formación de cubitos de hielo en el congelador de casa. Existen dos tipos de nucleación: nucleación homogénea y nucleación heterogénea.

Hasta ahora, los estudios del grupo se han centrado en cálculos de tasas de nucleación para sistemas de nucleación homogénea ya que, es el caso de nucleación más sencillo. No obstante, se han realizado estudios sobre nucleación heterogénea de esferas duras sobre paredes planas [1]. En consecuencia, este es el primer trabajo del grupo sobre nucleación heterogénea del hielo.

La nucleación homogénea se da en el seno de un líquido, cuando dicho líquido proporciona por sí mismo los átomos para formar el núcleo. Al enfriar por debajo de su temperatura de fusión, se crean numerosos núcleos homogéneos a causa del movimiento lento de algunos átomos que se mantienen juntos. Para que el núcleo sea estable y pueda transformarse en un cristal, dicho núcleo debe alcanzar un tamaño crítico.

Sin embargo, la nucleación heterogénea sucede por vía de un sustrato que afecta a la capacidad de nucleación de la red. Este es el motivo por el cual este tipo de nucleación, pese a ser el más común en la naturaleza, es el más complejo de estudiar. Hasta ahora, los estudios de nucleación heterogénea que se han llevado a cabo han sido utilizando sustratos realistas [2], [3]. El problema de estos estudios es que la interacción sustrato-agua no está bien parametrizada [4], [5]. Una aplicación directa en el conocimiento de las propiedades de formación de hielo se da en fenómenos de criopreservación [6]–[8]. Los métodos de criopreservación buscan alcanzar bajas temperaturas sin causar daños en el tejido celular que se pretende conservar originados por la formación de hielo durante el proceso de congelación. Por tanto, conociendo la temperatura de formación del hielo se pueden optimizar dichos métodos de criopreservación. Otra aplicación directa, que a todos nos concierne es su relación con el cambio climático [9]–[11]. La formación de hielo en las nubes modifica la capacidad de éstas para reflejar la radiación solar y en consecuencia disminuye la radiación UV que absorbe la Tierra. Esto se traduce es una disminución de las consecuencias del cambio climático. Relacionado a los efectos negativos englobados en el cambio climático a consecuencia del incremento de las temperaturas y la

disminución de las precipitaciones nos encontramos en la necesidad de fabricar nieve de forma artificial para mantener las pistas de esquí [12], [13]. La generación de nieve artificial sucede por vía de nucleación heterogénea, como sustrato se utiliza una bacteria [14] que ayuda a una corriente de agua fría a convertirse en nieve y es expulsada por los cañones que se ven en las pistas. Con estas premisas y a sabiendas de que nos enfrentamos a un proyecto innovador.

La importancia y cotidianidad de la nucleación heterogénea hace que sus estudios susciten mucho interés. El mecanismo más relevante de formación de hielo en la tierra es la nucleación heterogénea sobre sustratos sólidos [2]. Existen numerosos tipos de sustratos sobre los que puede crecer el sólido, como, por ejemplo, bacterias, polvo mineral en suspensión (arena), polen, esporas de hongos, plancton, etc [2]. No obstante, todavía es una incógnita qué mecanismo induce dicha nucleación.

En los últimos años ha habido un auge de los estudios por simulación sobre nucleación heterogénea con el objetivo fundamental de analizar de forma cualitativa las propiedades de la superficie del sustrato (similitud de las estructuras, flexibilidad, rugosidad, porosidad, capacidad hidrofóbica) [4], [5], [15]–[22]. Pese a todos los esfuerzos realizados hasta la fecha, todavía no se conocen los detalles microscópicos de la nucleación heterogénea del hielo. Las técnicas experimentales más sofisticadas pueden establecer si un cierto material posee las características suficientes para promover la nucleación heterogénea del hielo. No obstante, caracterizar el proceso molecular aún incluso por simulación es una ardua tarea. Es por ello por lo que, todavía no se han obtenido datos de referencia capaces de conectar las simulaciones con los experimentos [15].

La mayoría de los estudios de simulación cuantitativos de nucleación heterogénea del hielo que han tenido éxito se han realizado con el modelo monoatómico del agua, mW [16]–[18], [22]. El motivo por el cual se ha utilizado este modelo y no otro es que, la escala de tiempo a la que se produce dicho proceso (~segundos) está fuera del alcance de las simulaciones clásicas de dinámica molecular. Utilizar un modelo de grano grueso, como es el mW [23], [24] proporciona una descripción limitada de las energías libres de unión al hielo debido a su falta de grados de libertad rotacionales por lo que no es un modelo apropiado para muchos sustratos más complejos que promueven la formación de hielo.

Por contraposición a lo hecho hasta ahora, en nuestro trabajo se prescinde del realismo del sustrato tipo hielo modificado con el fin de poder responder a la pregunta de cuánto afecta el desajuste del sustrato a la nucleación heterogénea.

1.2 Agua

El agua es el compuesto químico más abundante en la tierra. Cubre alrededor del 72% del planeta [25]. Un 2.88% es agua no salada mientras que el resto, el 97.12% es agua salada. Determina las características físicas, químicas y biológicas de la Tierra, por lo que su importancia es muy elevada. Su fórmula química es H_2O . Si consideramos una molécula de agua aislada, la distancia entre el átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno (H-O) es de $0.9572 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ [26], mientras que el ángulo H-O-H es de $104.5 \pm 0.05^\circ$ [26]. Debido a la diferencia de densidad electrónica entre el oxígeno y los hidrógenos que da lugar a la polaridad de los enlaces y genera la geometría peculiar del agua, tetraédrica con dos pares de electrones solitarios. La molécula de agua tiene un momento dipolar permanente de 1.854 D [27]. En la **Figura 1** se representa una molécula de agua con todos los detalles.

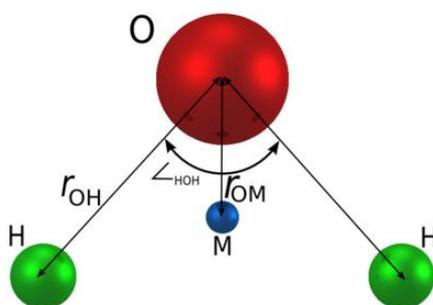


Figura 1: Representación de la molécula de agua [28].

Entre las moléculas encontraremos tres tipos distintos de fuerzas intermoleculares, que son: fuerzas de van der Waals, fuerzas de dispersión tipo London y fuerzas de enlace de hidrógeno.

El modelo monoatómico del agua, mW [23], es un modelo simplificado, de grano grueso en el que no existen las interacciones electrostáticas ni las fuerzas de hidrógeno. En este modelo las fuerzas intermoleculares se representan por medio del potencial tipo Stillinger-Weber. En el apartado 2.3 se explica con detalle el modelo.

A continuación, en la **Figura 2** muestro el diagrama de fases del agua:

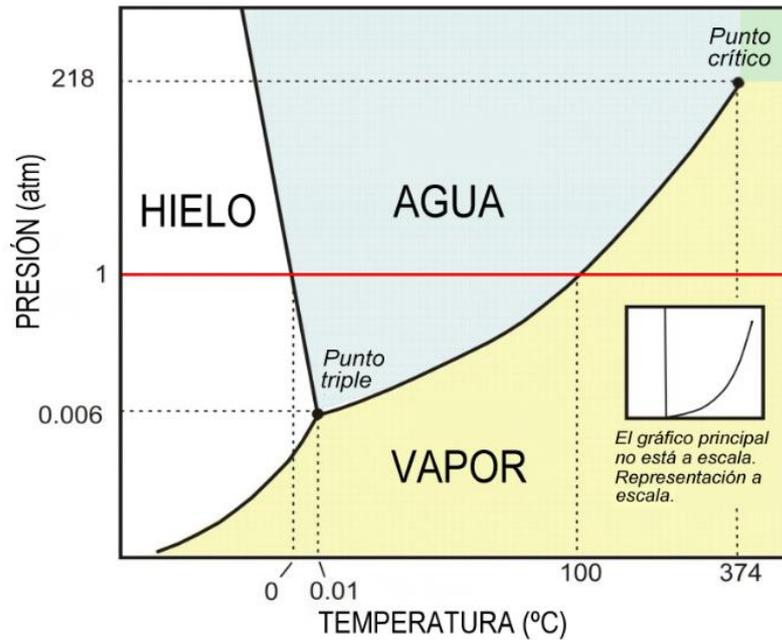


Figura 2: Diagrama de fases del agua [29]

Tal y como se puede ver en la **Figura 2**, al aumentar la presión disminuye el punto de fusión, es decir, hay una pendiente negativa. Este hecho sucede en muy pocas especies. Lo habitual es que al aumentar la presión se favorezca la formación del compuesto más denso, que es el más estable. Por este motivo y como el agua líquida es más densa que el hielo, el punto de fusión ha de disminuir para facilitar la formación de agua líquida. En fase vapor las moléculas de agua interactúan entre sí por medio de fuerzas de Van der Waals, éstas están compuestas por fuerzas repulsivas, fuerzas electrostáticas entre dipolos y fuerzas de dispersión tipo London, son fuerzas instantáneas inducidas por dipolos. Todas las moléculas tienen esta última interacción. Mientras que cuando el agua se encuentra en fase líquida o sólida aparecen las fuerzas de enlace de hidrógeno. El enlace de hidrógeno es altamente direccional y más fuerte que las interacciones de Van der Waals pero es más débil que un enlace covalente y su presencia genera las propiedades anómalas del agua. El rango de temperaturas en el que el agua es líquida es muy amplio, su punto de fusión es 0°C y el de ebullición es 100°C . Estos puntos de fusión y ebullición tan elevados son debidos a la presencia de enlaces de hidrógeno en la fase líquida y sólida. Además, el agua tiene una elevada capacidad calorífica, es decir, puede absorber o liberar gran cantidad de calor sin sufrir un gran aumento o disminución de su temperatura.

En cuanto a la fase sólida (hielo) existen diecisiete formas cristalinas conocidas. El hielo que es estable a presión atmosférica y por tanto el que aparecerá en nuestras simulaciones se denomina hielo I, hielo hexagonal. Posee una estructura tridimensional en la que encontramos fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares. Cada oxígeno de una molécula de agua forma dos enlaces de hidrógeno por lo que cada molécula de agua queda rodeada de otras cuatro, ya que los dos hidrógenos

forman otros dos enlaces de hidrógeno (uno cada uno). Las moléculas de agua que rodean a la otra se colocan en los vértices de un tetraedro. Por tanto, el átomo de oxígeno de este tetraedro queda rodeado de cuatro hidrógenos, a los que dos de ellos se une por enlace covalente y los otros dos por enlace de hidrógeno. A su vez las moléculas de los vértices forman más tetraedros. Cada hidrógeno se rodea de un oxígeno por enlace covalente y de otro por enlace de hidrógeno. En la **Figura 3** se muestra la diferencia de forma esquemática entre la estructura del agua en estado líquido y la estructura del hielo I.



Figura 3: Estructura del agua líquida vs estructura del hielo I [30]

Tal y como se puede observar en la **Figura 3**, el ángulo H-O-H es 109.5° (ángulo que corresponde a una geometría tetraédrica ideal). La estructura es más abierta que en estado líquido debido a que en el hielo hexagonal no hay pares de electrones libres y los enlaces de hidrógeno son altamente direccionales. Como consecuencia, la densidad del hielo hexagonal es inferior que la del agua líquida.

Si aumentamos la presión se pueden conseguir hasta diecisiete formas diferentes de colocación de las moléculas en el hielo, es decir, se pueden conseguir hasta diecisiete polimorfos. En la **Figura 4** se muestran algunos de los polimorfos más comunes del hielo. Ninguno de estos polimorfos existe en estado natural en la Tierra. La primera transformación que se puede conseguir es la de hielo I a hielo II con una presión de 2 kbar, presión que no existe en la corteza terrestre junto con una temperatura adecuada para que el agua siga siendo sólida. También existe el hielo I cúbico, que es una forma metaestable obtenible cuando se congela vapor de agua a -80°C . No se puede conseguir a partir de hielo I hexagonal. Sin embargo, el hielo I hexagonal sí que se puede obtener a partir del cúbico, solo hay que calentarlo por encima de -80°C , punto en el que se transforma a la forma hexagonal. En la Tierra, la estructura cúbica podemos encontrarla en nubes a una altitud muy elevada.

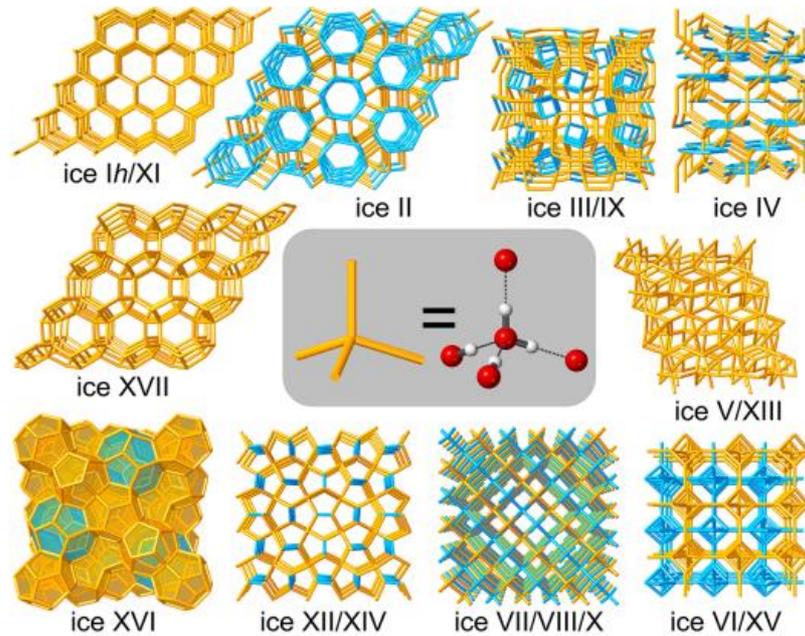


Figura 4: Estructuras de algunos polimorfos del hielo [31]

En simulación molecular es muy importante tener en cuenta las características del agua como son las fuerzas intermoleculares existentes ya que, los modelos que se utilizan para simularla persiguen reproducir los datos experimentales.

1.3 Nucleación

La nucleación consiste en la formación de una nueva fase en un punto del sistema donde la fase de partida es metaestable. El fenómeno de nucleación [32] es un proceso activado, esto supone que para que ocurra la transformación de la fase metaestable en la fase estable es necesario superar una barrera de energía. La altura de dicha barrera dependerá de cuán alejadas se encuentren las condiciones de la fase metaestable de la línea de coexistencia. Este proceso forma parte de nuestra vida cotidiana (formación de cubitos de hielo en el congelador; ebullición de agua en una olla exprés). Los líquidos pueden estar subenfriados (por debajo de su temperatura de solidificación) y/o sobrecalentados (por encima de su temperatura de ebullición). La nucleación puede darse en diferentes condiciones. Se denominará nucleación homogénea cuando tenga lugar en el seno de una única fase mediante variaciones espontáneas que conducen a la formación de un núcleo suficientemente grande. Por otro lado, se denominará nucleación heterogénea cuando ésta se da por vía de un sustrato.

En la naturaleza el tipo de nucleación más común es la heterogénea ya que, la fase creciente es ayudada por las impurezas presentes en el sistema, las cuales mejoran

las condiciones para que se formen núcleos, por lo que la temperatura de nucleación es mayor que en el caso de nucleación homogénea.

La teoría clásica de nucleación (CNT) es una forma sencilla pero bastante precisa de explicar el fenómeno de nucleación [33]–[36]. Dicha teoría establece que existe un radio crítico del núcleo para una temperatura dada a partir del cual, la energía libre de crecimiento del núcleo comienza a disminuir al agregar más moléculas. Al bajar la temperatura, también lo hace el radio crítico de los núcleos. Aunque todavía falta una comprensión molecular, la justificación termodinámica tras la nucleación heterogénea fue proporcionada en la década de 1950 por la teoría clásica de nucleación heterogénea [37], una extensión de CNT [38] para la nucleación homogénea, en base de argumentos macroscópicos. Según la CNT, la formación de un núcleo crítico requiere superar una barrera de energía libre a través de fluctuaciones espontáneas. La relación entre las barreras de energía libre de nucleación homogénea y heterogénea se cuantifica con el factor $f(\theta_c)$, factor de potencia. Este factor se define tal y como se muestra en la ecuación 1.

$$f(\theta_c) = \frac{\Delta G_{Het}^*}{\Delta G_{Hom}^*} = \frac{V_{cap}}{V_{esf}} \quad \text{ec. 1}$$

donde ΔG_{Het}^* se corresponde con la barrera de energía libre de nucleación heterogénea; ΔG_{Hom}^* es la barrera de energía libre de nucleación homogénea; V_{cap} es el volumen de la parte de esfera crítica que crece fuera del sustrato y V_{esf} es el volumen de la esfera crítica.

La **ec. 1** consigue explicar el motivo por el cual, la nucleación heterogénea es el tipo de nucleación más común. Además, el proceso de nucleación heterogénea es más rápido. En lugar de formar un núcleo a partir de fluctuaciones térmicas espontáneas, como sucede en la nucleación homogénea, en la nucleación heterogénea sólo una parte de la esfera (V_{cap}) necesita nuclear, esto se debe a la presencia del sustrato. En consecuencia, la barrera de energía libre que tiene que superar se reduce por el mismo factor, $f(\theta_c)$ por el cual el volumen crítico también se reduce. Dado que el $f(\theta_c)$ mide el grado de reducción de la energía libre. Este hecho se justifica mediante la CNT, que predice una nucleación exponencialmente más lenta con el aumento de la energía libre de Gibbs necesaria para nuclear, que a su vez es proporcional al cubo de la energía interfacial.

Este cambio de energía libre viene dado por la combinación de la energía necesaria para formar la superficie del núcleo (desfavorable) y una componente de volumen (favorable). Para la nucleación homogénea la energía superficial es mayor ya que el núcleo es parecido a una esfera mientras que en la nucleación heterogénea el núcleo crece sobre la superficie del sustrato por lo que hay menor volumen de superficie del núcleo en contacto con el líquido y, en consecuencia, la barrera de energía libre necesaria es también menor.

A continuación, muestro de forma esquemática los dos tipos de nucleación:

1.3.1 Nucleación Homogénea

La nucleación homogénea (**Figura 5**) es el tipo de nucleación más sencillo ya que, se da en el líquido fundido, cuando dicho líquido proporciona por sí mismo los átomos para formar el núcleo. Al enfriar por debajo de la temperatura de fusión, se crean núcleos homogéneos por el movimiento lento de átomos que se mantienen juntos. Para que un núcleo sea estable y pueda transformarse en un cristal debe alcanzar un tamaño crítico.

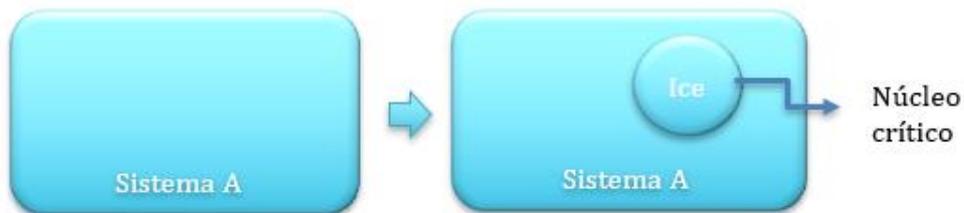


Figura 5: Esquema simplificado del proceso de nucleación homogénea

1.3.2 Nucleación Heterogénea

La nucleación heterogénea (**Figura 6**) sucede por vía de un sustrato, es decir, sucede en las no uniformidades del sistema. Dicha nucleación puede ser catalizada de esta manera por heterogeneidades planas, lineales o puntuales.



Figura 6: Esquema simplificado del proceso de nucleación heterogénea

1.4 Objetivos

Los objetivos principales de este trabajo son los siguientes:

1. Cuantificar el efecto del desajuste entre la red del hielo y la red del sustrato en la nucleación heterogénea utilizando el modelo monoatómico del agua (mW).
2. Estimar tasas de nucleación heterogéneas para distintos grados de desajuste hielo-sustrato empleando el modelo monoatómico del agua (mW).

A futuro, también analizaremos las consecuencias de modificar las interacciones sustrato-hielo para el modelo monoatómico del agua y realizaremos el estudio tanto del efecto del desajuste entre la red del hielo y la red sustrato como el cálculo de las tasas de nucleación heterogénea y la modificación en las interacciones sustrato-hielo utilizando un modelo de agua más realista como es el TIP4/Ice. De este modo podremos comparar los resultados obtenidos para ambos modelos.

En este trabajo se van a realizar simulaciones de dinámica molecular del líquido subenfriado en contacto con un sustrato de hielo distorsionado formado por moléculas de agua de la misma naturaleza que las del líquido. Se analizará cómo el grado de distorsión de la red de hielo afecta a la capacidad de dicho sustrato para nuclear hielo sobre su superficie. En el apartado 2.4 se explica de forma detallada como se introduce el sustrato en la simulación.

Capítulo 2: Metodología

2.1 Simulación molecular

La simulación molecular es una herramienta muy potente en el ámbito científico y tecnológico ya que nos permite conocer los mecanismos microscópicos que generan procesos macroscópicos y explicarlos. Hay que tener en cuenta que la simulación molecular es adecuada para el estudio de fenómenos de nucleación donde el tamaño de los núcleos es especialmente pequeño (del orden de nanómetros) y el tiempo de vida de dichos núcleos es realmente corto (del orden de nanosegundos).

Para lograr una simulación molecular óptima y de calidad es necesario cumplir los siguientes requisitos:

- I. Todas las variables que afectan y caracterizan la simulación han de estar bajo control, de modo que se puedan justificar y describan el conocimiento físico.
- II. Se habilite una comparación directa con los experimentos, de tal forma que se puedan comprobar y validar las predicciones del modelo.

Cumplir con estas premisas es una tarea ardua, pero supone un gran reto y el resultado supone grandes avances y contribuciones de un elevado interés científico.

Para realizar nuestras simulaciones utilizaremos el código de dinámica molecular implementado en LAMMPS [39] que ofrece una gran lista de opciones para personalizar las simulaciones, siendo por tanto realmente versátil. En dinámica molecular, las ecuaciones del movimiento de Newton se integran para un sistema de partículas con el fin de predecir sus trayectorias, velocidades, aceleraciones, etc. Dicho código lo aplicaremos a sistemas de agua basados en el modelo monoatómico del agua, mW introduciendo como sustrato unos pozos de potencial con el fin de mantener fija una franja vertical de moléculas de agua de la caja y que ésta actúe como sustrato induciendo a la nucleación.

A continuación, antes de adentrarnos en los resultados, voy a explicar qué es la dinámica molecular, un pequeño resumen del modelo de agua que vamos a utilizar y la técnica de pocillos, que utilizamos para generar el sustrato.

2.2 Detalles computacionales

Para llevar a cabo nuestro objetivo vamos a utilizar LAMMPS [39] que es un programa de dinámica molecular clásica que modela conjuntos de partículas en estado líquido, sólido o gaseoso y, además, tiene la capacidad de modelar un amplio abanico de sistemas (atómicos, poliméricos, biológicos, sistemas metálicos, granulados, de grano grueso) utilizando una variedad de campos de fuerza y condiciones de contorno. Además, LAMMPS es un código abierto que ofrece una gran lista de opciones para personalizar las simulaciones y de forma relativamente sencilla y permite implementar nuevos potenciales, por lo que es muy versátil. En dinámica molecular, se integran las ecuaciones de movimiento de Newton para los sistemas estudiados que interactúan a través de fuerzas de corto o largo alcance con una variedad en las condiciones iniciales y/o de contorno.

Las figuras obtenidas a partir de las simulaciones han sido generadas con el programa OVITO. Las gráficas que se muestran en este trabajo han sido obtenidas por medio del programa XMGRACE.

2.2.1 Dinámica Molecular

La dinámica molecular (MD, Molecular dynamics) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones del movimiento de Newton. Por lo general, los sistemas moleculares son complejos y están formados por un número elevado de partículas, lo cual hace imposible poder estudiar sus propiedades de forma analítica. Para poder estudiar las propiedades de este tipo de sistemas se emplea la dinámica molecular que utiliza métodos numéricos. La MD permite entender los materiales y las moléculas no como entidades rígidas, sino como cuerpos animados.

El fundamento básico de un algoritmo de dinámica molecular es calcular la trayectoria de cada partícula en un sistema al integrar la ecuación de la segunda ley de Newton. El resultado de esta integración es la obtención de una trayectoria que muestra como las velocidades y las posiciones de las partículas varían de manera que se pueden obtener propiedades en función del tiempo.

Las ecuaciones en las que se fundamenta la dinámica molecular son:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{xi}}{m_i} \quad \text{ec.2}$$

$$F = -\nabla V \quad \text{ec.3}$$

donde F es la fuerza y V es el potencial de interacción entre dos partículas.

Para calcular la posición transcurrido un intervalo de tiempo (Δt) entre simulaciones se debe aplicar el algoritmo de Verlet. Se trata de un desarrollo matemático aplicado a la expresión de la posición:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{F_x}{m} \Delta t^2 \quad \text{ec.4}$$

Siendo $x(t + \Delta t)$ la posición una vez transcurrida un periodo de tiempo, F_x la fuerza a lo largo del eje x y m la masa de la partícula.

La dinámica molecular se puede hacer a temperatura (T) y presión (P) constantes con ayuda de un termostato y de un barostato que se acoplan a las ecuaciones del movimiento. Tanto el termostato como el barostato empleado en este trabajo ha sido el Nosé-Hoover.

El termostato Nosé-Hoover [39], [40] fue originalmente introducido por Nosé y posteriormente desarrollado por Hoover. La idea fue introducir una variable dinámica ficticia de fricción, ξ , la cual acelera o disminuye la velocidad de las partículas hasta que la temperatura sea igual a la deseada

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \frac{p\xi}{Q} \frac{dr_i}{dt} \quad \text{ec.5}$$

donde Q es el llamado parámetro de masas, el cual depende de la temperatura de referencia escogida, T_0 , y del periodo de las fluctuaciones de temperatura en el equilibrio, τ_T

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4\pi^2} \quad \text{ec.6}$$

y donde p es el momento asociado al parámetro de fricción, ξ , el cual dependerá de la diferencia entre la temperatura real del sistema en el instante t_0 la temperatura de referencia

$$\frac{dp\xi}{dt} = (T(t) - T_0) \quad \text{ec.7}$$

Las ecuaciones del movimiento modificadas por este termostato son reversibles en el tiempo. Sin embargo, las fluctuaciones de temperatura que genera pueden llegar a ser casi periódicas.

En el caso de la presión, se puede obtener una presión constante mediante el mismo enfoque que para el termostato Nosé-Hoover. En este caso, las ecuaciones del movimiento se suman para tener en cuenta un cambio de volumen. Estas ecuaciones de baróstato conducen a la correcta distribución de fases del NPT.

En nuestras simulaciones tanto el baróstato como el termostato se aplican en todo el sistema salvo en el sustrato. La temperatura sí que es un parámetro cambiante en nuestras simulaciones, sin embargo, la presión en todos los casos es 1 bar. No obstante, tanto el termostato como el baróstato están programados para actuar cada 100 pasos. El paso de tiempo de nuestras simulaciones (Δt) es de 3 femtosegundos.

2.3 Modelo monoatómico del agua, mW

El modelo monoatómico del agua, mW es un modelo de grano grueso, es decir, cada molécula de agua está representada por una esfera y está parametrizado para reproducir cuantitativamente algunas propiedades del agua. La peculiaridad de este modelo es que se basa en que el agua presenta propiedades físicas similares a las del silicio, como, por ejemplo, su temperatura de máxima densidad, el aumento de la difusividad cuando el material se comprime y el enlace tetraédrico. Sus estructuras tetraédricas hacen que se pueda modelar como una única partícula con solo interacciones de corto alcance. Esto no significa que las interacciones electroestáticas o los átomos de hidrógeno sean irrelevantes para determinar la estructura y termodinámica del agua, pero sí que su efecto puede ser reproducido por un potencial monoatómico de corto alcance.

Este hecho, lleva a deducir que los enlaces de hidrógeno se pueden simular por medio de un término dependiente angular no enlazante que se adapta a una coordinación tetraédrica, ya que el comportamiento estructural y termodinámico del agua podría no depender directamente de la naturaleza de sus interacciones electroestáticas de largo alcance tal y como predicen los modelos atomísticos. No obstante, el modelo mW proporciona predicciones razonables para la energía, la densidad, la estructura y las transiciones de fase en el agua. Incluso, al modelar las propiedades del agua a temperatura ambiente y de fusión, supera a los modelos atomísticos del agua en varios casos. La mayor ventaja de este modelo es el costo computacional, simular el modelo mW supone una reducción de los recursos computacionales del 99% con respecto a los modelos atomísticos. Por tanto, el modelo mW permite realizar los cálculos para el estudio de la nucleación del hielo de una forma más rápida.

El modelo monoatómico del agua, mW, parte del potencial de silicio de Stillinger-Weber en el cual, una coordinación tetraédrica se ve favorecida por un potencial de interacción de dos cuerpos que depende de la distancia entre partículas, r , y de un

término de tres cuerpos, que, además, dependiendo de la r , penaliza los ángulos que no conducen a una configuración tetraédrica. El potencial viene descrito por la siguiente expresión:

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \gamma_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \gamma_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad \text{ec.8}$$

$$\gamma_2(r) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^q \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r-a\sigma} \right) \quad \text{ec.9}$$

$$\gamma_3(r, s, \theta) = \lambda\epsilon [\cos(\theta) - \cos(\theta)_0]^2 \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{r-a\sigma} \right) \exp\left(\frac{\gamma\sigma}{s-a\sigma} \right) \quad \text{ec.10}$$

Donde los parámetros para el potencial de mW son en su mayoría los mismos que para el silicio; potencial de Stillinger-Weber: $A = 7.049556277$; $B = 0.6022245584$; $p = 4$; $q = 0$ y $\gamma = 1.2$, término que da forma y escala al potencial; el cutoff, $a = 1.8$. Dicho cutoff garantiza que todos los términos en el potencial y las fuerzas sean 0 a una distancia, $r = a\sigma$ y el término coseno cuadrático alrededor de $\theta = 109.47^\circ$ (que se corresponde con el ángulo tetraédrico perfecto), por lo que, favorece los ángulos tetraédricos. Los parámetros escalas, λ , el término repulsivo de tres cuerpos determina la fuerza de interacción tetraédrica en el modelo, $\lambda = 23.15$, $\epsilon = 6.189$ kcal/mol y $\sigma = 2.3925$ Å. El potencial es de muy corto alcance, todas las fuerzas entre átomos a más de 4.32 Å se anulan. Los parámetros sigma y épsilon establecen la escala de energía, ϵ (la profundidad del potencial de interacción de dos cuerpos) y la escala de longitud, σ (el diámetro de partícula) del modelo. Hay que tener en cuenta que el modelo mW se puede escribir en forma reducida independientemente de los valores de ϵ y σ ya que solo la tetraedralidad, λ y la escala de tamaño y energía están ajustados para reproducir el modelo de agua monoatómico, mW que representa cada molécula como un solo átomo con estructura tetraédrica.

2.4 Sustrato sobre el cual se produce la nucleación heterogénea

En la nucleación heterogénea el sustrato presenta un papel fundamental, pues, es la superficie sobre la cual se produce dicho fenómeno. La capacidad de las superficies de los sustratos para inhibir la nucleación del hielo es tan interesante como la de promoverla. Por ello, es importante tener en cuenta que, cuanto más parecido sea la estructura del sustrato con la estructura del sistema, mayor será la facilidad que tenga el sistema para nuclear. En este trabajo no vamos a introducir sustratos ya estudiados y que se encuentran en la lista de sólidos nucleantes de hielo eficientes, sino que vamos a utilizar el propio hielo como sustrato con una deformación controlada en la cara expuesta al líquido con el fin de cuantificar cómo afecta el grado de desajuste entre el sustrato y el hielo a la capacidad del primero para nuclear al segundo sobre

su superficie. Otra razón que justifica nuestro enfoque es que los potenciales de interacción existentes entre superficies nucleantes inspiradas en la naturaleza y el agua no están bien ajustados aún, por lo que las conclusiones cuantitativas de dichos estudios son dudosas. Hemos preferido realizar un estudio que no dependa de dichos potenciales no ajustados y que nos permite aislar el efecto del grado de desajuste entre el sustrato y el hielo en la capacidad de nuclear hielo de manera heterogénea.

Las dos opciones de sustrato con las que vamos a trabajar son:

2.4.1 Seleccionar una región de la caja de simulación y mantenerla congelada.

Esta técnica consiste en seleccionar y congelar una región del espacio de la caja con las moléculas en una red de hielo distorsionada. La distorsión consiste en elongar o encoger homogéneamente el hielo en las direcciones tangenciales a la interfase. Cuando se congela una molécula de agua automáticamente la libertad de esa molécula se anula, es decir, está totalmente quieta, por tanto, no se puede adaptar de ninguna manera para facilitar la cristalización de las que están fuera de la franja congelada. En la **Figura 7** se muestra el sistema con la franja que actuará como sustrato congelado.

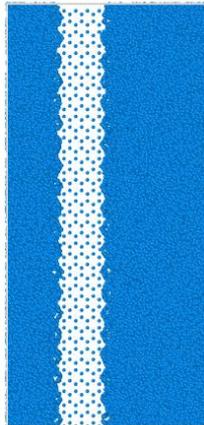


Figura 7: Representación frontal del sistema de agua con la región seleccionada congelada

Para poder utilizar esta técnica en LAMMPS y mantener fijas las partículas congeladas existen dos opciones; la primera opción sería utilizar el comando *setforce* que está implementado en el código fuente. Este comando se ha de inicializar en cero con el fin de que durante el bucle de dinámica molecular las fuerzas sobre las moléculas de agua que hemos dejado fijas se calculan, pero al final del bucle se hacen igual a cero de manera que las partículas no se van a mover. La segunda opción sería no considerar dichas partículas en el cálculo del algoritmo de dinámica molecular. Esto se podría llevar a cabo únicamente aplicando dicho algoritmo a las partículas que no estén congeladas.

2.4.2 Seleccionar una región de la caja e insertar un molde de pozos de energía para restringir la movilidad las moléculas que están dentro de los pozos

La técnica de pocillos consiste en insertar un molde de pozos de energía potencial colocado en las posiciones de los átomos en una franja de red con el fin de inducir la nucleación. Las partículas que quedan dentro de los pocillos no están completamente estáticas ya que, dentro de los pocillos sí tienen libertad. Dicha libertad está condicionada por la anchura de los pocillos. En la **Figura 8** se muestra el sistema con el molde de pocillos.

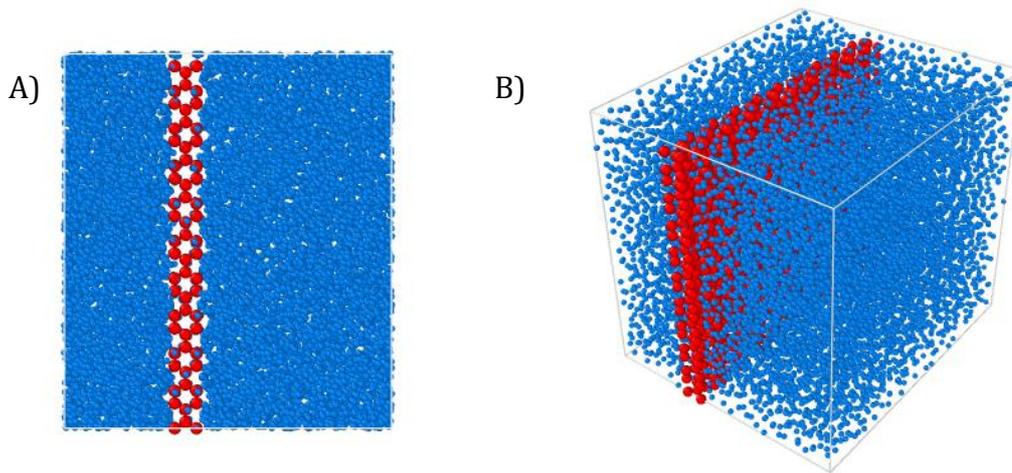


Figura 8: A) Representación de forma frontal del sistema de agua con el molde de pocillos. B) Representación en perspectiva del sistema de agua con el molde de pocillos.

Para poder utilizar este método en LAMMPS es necesario considerar los pozos de potencial como un tipo diferente de átomo (partícula tipo 2; se muestran en color rojo). Las partículas que están dentro de los pocillos interactúan con dos objetos, con los pocillos, interacción 1-2 que retiene a las partículas dentro de los pocillos y también interactúan con el resto de las moléculas del sistema, interacción 1-1 (partícula tipo 1; se muestran en color azul). Estas interacciones obligan al resto de moléculas a cristalizar utilizando la posición de la partícula que está dentro del pocillo, la cual al tener cierta movilidad se puede adaptar para favorecer que las que están fuera de los pocillos cristalicen. Los pocillos no interactúan entre sí.

La interacción 1-2 se corresponde con un potencial tipo pozo-cuadrado. Dicha interacción entre el molde y las partículas, U_{pm} es aditiva:

$$U_{pm}(r_1, \dots, r_N; r_{w_1}, \dots, r_{N_w}) = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{w_j=1}^{w_j=N_w} u_{pw}(r_{iw_j}) \quad \text{ec.11}$$

donde $u_{pw}(r_{iw_j})$ es una interacción pozo cuadrado entre la i partícula y la j partícula del pozo que depende de la distancia entre sus centros, (r_{iw_j})

$$u_{pw}(r_{iwj}) = \begin{cases} -\epsilon & \text{si } r_{iwj} \leq r_w \\ 0 & \text{si } r_{iwj} > r_w \end{cases} \quad \text{ec.12}$$

r_w y ϵ son el radio y la profundidad de los pozos, respectivamente. Estos son los únicos parámetros ajustables del método. Donde $u_{pw}(r_{iwj})$ es una interacción tipo pozo cuadrado entre la i partícula y la j partícula del pozo que depende de la distancia entre sus centros, (r_{iwj}) . Es necesario tener en cuenta que r_w no puede ser mayor que el radio de la partícula para evitar el llenado múltiple de un único pozo. En realidad, aproximamos la interacción tipo pozo cuadrado con la siguiente expresión [41]:

$$u_{pw}(r_{iwj}) = -\frac{1}{2}\epsilon \left[1 - \tanh\left(\frac{r_{iwj} - r_w}{\alpha}\right) \right] \quad \text{ec.13}$$

En dicha expresión, α controla la pendiente del pozo. Este potencial es continuo y diferenciable, por lo que, se puede utilizar en simulaciones de dinámica molecular. Es evidente que una interacción pozo-cuadrado se aproxima bien por la ecuación (Figura 9).

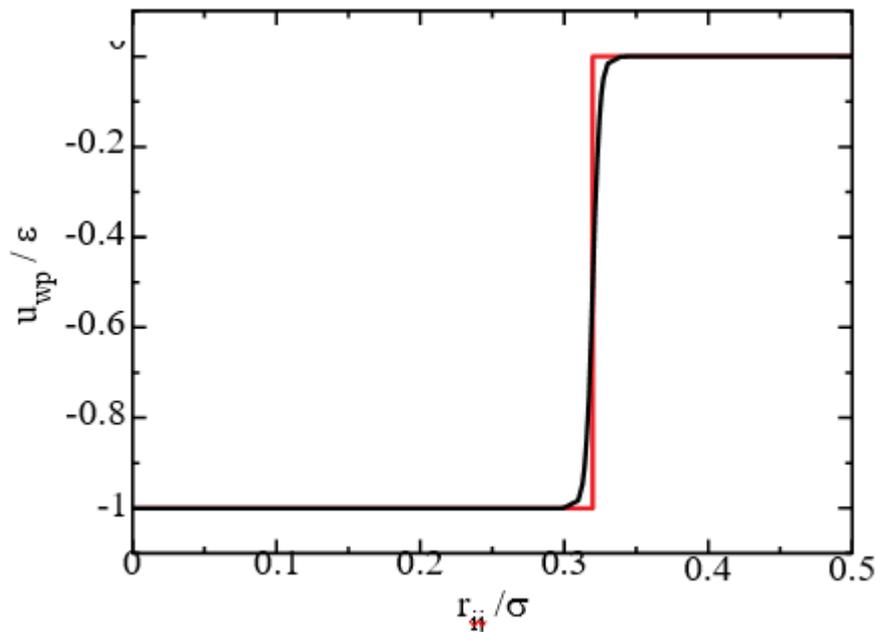


Figura 9: Potencial pozo cuadrado de interacción pozo-partícula (línea roja). Para realizar simulaciones de Dinámica Molecular, aproximamos la interacción pozo-cuadrado por el potencial continuo dado en la ecuación (2) (curva negra). En este ejemplo particular, α en la Eq. (2) es 0.005σ [41].

En LAMMPS, es posible definir la interacción pozo-partícula ya que, compañeros del grupo implementaron de forma analítica el potencial [1], [42], [43]. En este trabajo, el

valor de α seleccionado ha sido 0.017025 Å discutido en la referencia [41], la profundidad de los pozos que se ha utilizado ha sido $8k_bT$ ya que, este valor supone una barrera de energía suficiente para evitar que las moléculas se puedan salir de los pozos y la anchura utilizada ha sido 0.3 Å. Para fijar la posición de los pozos se utiliza la opción “congelar”. Dado que el molde se introduce directamente en el sistema cristalino y a posteriori se ha de fundir el resto de la caja es imprescindible fijar dichos pozos de potencial.

Capítulo 3: Resultados

3.1. Validación del código de simulación del modelo mW

3.1.1 Determinación de la temperatura de fusión (T_m) mediante coexistencia directa

El método por el que se pueden simular dos o más interfases en una única caja de simulación se denomina método de coexistencia directa [44]. El método de coexistencia directa se puede aplicar de forma sencilla para estudiar propiedades interfaciales. Este método también puede ser aplicado para la determinación del equilibrio de fase de un sistema. En este trabajo se va a utilizar este método con el fin de reproducir la temperatura de fusión del modelo. Para ello, se ha partido de la celda unidad de un cristal puro y se ha replicado $10 \times 10 \times 10$. A continuación, se ha replicado la caja resultante $2 \times 1 \times 1$ en el eje x y se ha fundido la mitad de la caja realizando una simulación en el colectivo NVT a 415 K durante 1000 pasos (0.005 ns). El resultado se representa en la

Figura 10.

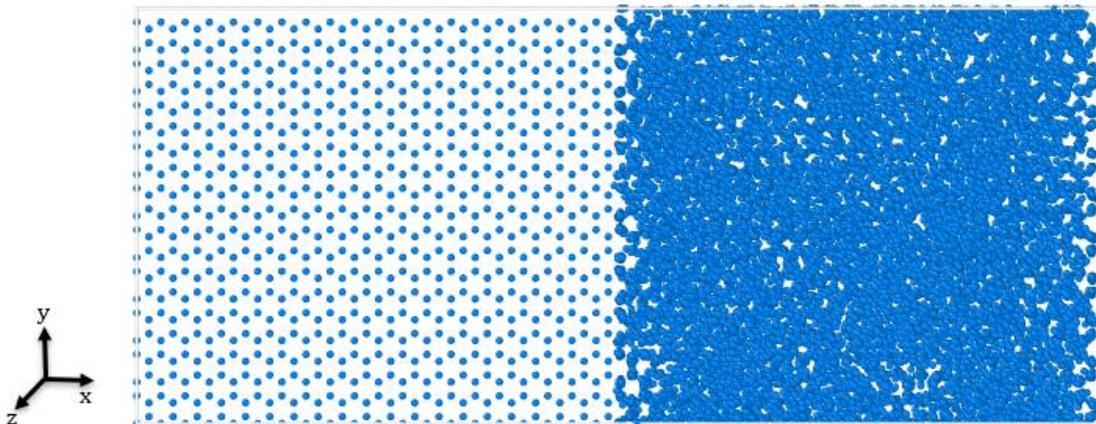


Figura 10: Foto del sistema de agua monoatómico (mW) para realizar coexistencia directa. A la izquierda está el agua formando una estructura de hielo Ih y a la derecha el agua en estado líquido. Ambas fases están coexistiendo.

A continuación, se realiza una simulación anisotrópica en el colectivo NPT a 273 K de 2000000 pasos (10 ns) y se observa cómo, entorno a los 6 ns el sistema cristaliza tal y como se preveía. En la **Figura 11** se representa la energía potencial frente al tiempo con el fin de justificar dicho cambio de fase.

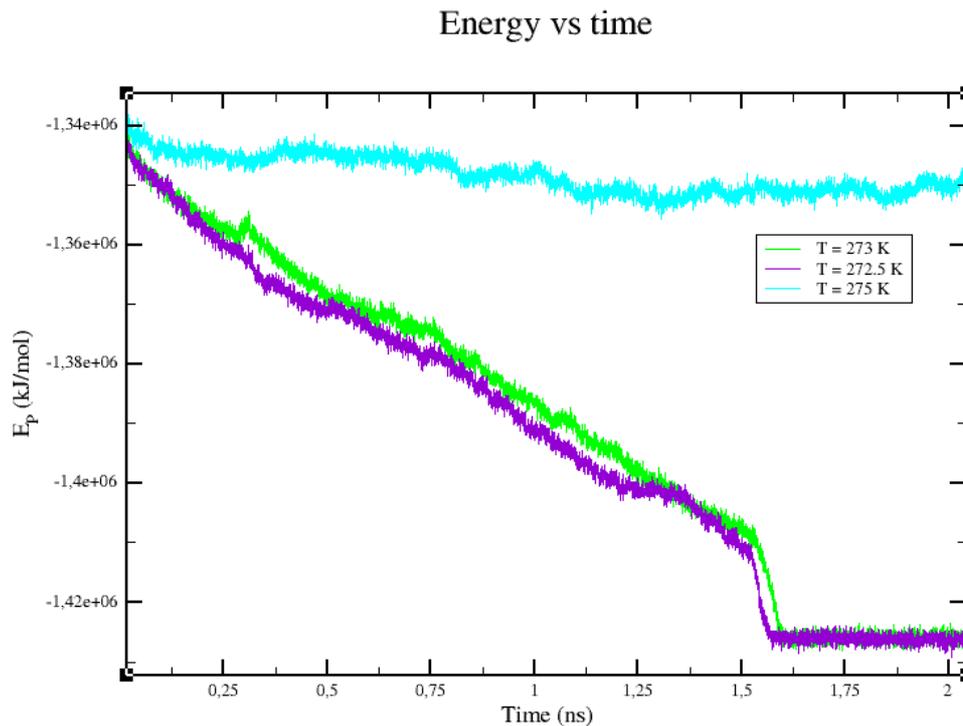


Figura 11: Representación energía potencial frente al tiempo.

Por encima de la temperatura de coexistencia del modelo, el sistema funde mientras que a una temperatura por debajo cristaliza. La temperatura de fusión del modelo es 273 ± 0.5 [23], [24]. Con el fin de validar el código por medio del método de coexistencia directa, se han representado en la **Figura 11** sistemas por encima de la temperatura de coexistencia del modelo y por debajo. A 272.5K la energía potencial del sistema sufre una caída paulatina a lo largo de la simulación indicando el crecimiento de la fase sólida mientras que a 275K la energía potencial se mantiene constante, por lo que, el sistema funde.

3.1.2 Determinación de la densidad del líquido y del hielo

En la **Figura 12** se representan dos sistemas; sistema A un sistema formado por 8192 moléculas en estado líquido y sistema B, sistema formado por 8192 moléculas en estado sólido, hielo Ih.

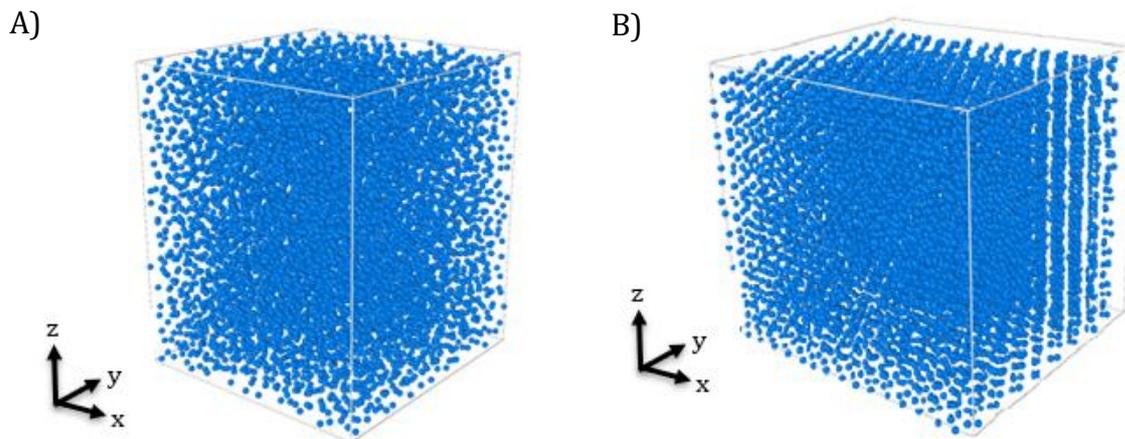


Figura 12. A) Sistema de agua monoatómico (mW) en estado líquido. B) Sistema de agua monoatómico (mW) en estado sólido.

Antes de adentrarnos en procesos y cálculos más complejos es conveniente comprobar que el material de partida es consistente. Por ello, el primer paso fue comprobar que los programas con los que posteriormente trabajaríamos reproducían de forma correcta estados termodinámicos del modelo. Para el líquido, el procedimiento que llevamos a cabo es algo más tedioso, pues, partimos de un cristal puro, replicado 8x8x8 por lo que lo primero es realizar una simulación de 60000 pasos (0.3 ns) en el colectivo NVT a 290-K con el fin de fundir el sistema. Posteriormente, lo equilibramos mediante un run de 20000 pasos (0.1 ns) en el colectivo NPT a 320 K. Tras el equilibrado, realizamos una simulación de 100000 pasos en el colectivo NPT a la temperatura de fusión (273 K) para determinar la densidad del líquido. En cambio, para el sólido, el procedimiento se reduce a una simulación en el colectivo NPT de 100000 pasos a la temperatura de fusión para determinar su densidad.

Tabla 1: Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo y bibliográficos [23] de la densidad del agua en estado líquido y sólido.

	N	T_m (K)	ρ_{liq} (g·cm ⁻³)	Error	ρ_{ice} (g·cm ⁻³)	Error
Este trabajo	8129	273.0	1.002	0.002	0.978	0.001
Bibliografía	1600	273.0	1.001		0.978	

Tal y como se esperaba, los resultados de nuestras simulaciones coinciden con los bibliográficos de modo que, estamos en disposición de introducir el sustrato (los pocillos) en el sistema para estudiar la nucleación heterogénea.

3.2 Obtención de foto inicial

La obtención de la foto inicial es el primer paso que debemos hacer para poder realizar nuestro estudio. Replicamos la celda unidad de un hielo Ih con la distorsión deseada a lo largo de los ejes tangenciales a la interfase hasta obtener el tamaño de caja adecuado. Una vez tenemos el sólido (**Figura 13, A**) introducimos el sistema de pocillos para fijar el sustrato formado por las moléculas que quedan dentro de los pozos, si es que usamos la estrategia descrita en 2.4.2, o simplemente congelamos una franja de moléculas, si es que seguimos la estrategia de la sección 2.4.1 (el molde está indicado en la **Figura 13, B** con esferas de color rojo). Para fundir el sólido que rodea el molde a temperaturas no demasiado altas, evitando así que se introduzcan moléculas en el sustrato, ha sido necesario crear una interfase con el vacío (alargando el eje x, perpendicular a la interfase, de la caja 15 Å) y realizar una simulación en el colectivo NVT (para el sólido sin distorsión a 320 K y con distorsión esta temperatura es inferior, 290 K) y a continuación, realizar una simulación en el colectivo NPxT (para el sólido sin distorsión a 320 K, con distorsión a 290 K como se detalla a continuación) y 1 bar con el fin de reajustar el tamaño de la caja y equilibrar el sistema. Este proceso está ilustrado en la **Figura 14**.

Tanto en la simulación NVT como en la NPxT la temperatura ha sido la misma, 320 K para el sistema sin distorsión y 290 K para los sistemas con distorsión. La utilización de la interfase ha optimizado el proceso de obtención de la foto inicial ya que, ha disminuido la temperatura y el método de fundición ha sido menos agresivo hacia el sustrato por lo que, se ha evitado que se introdujesen “intrusos” en el molde del sustrato.

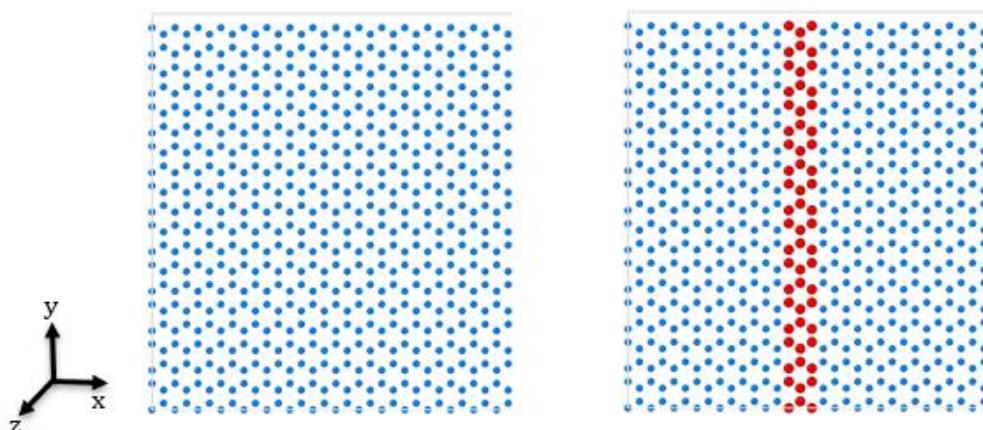


Figura 13: A) Replica (8x10x10) de la celda unidad de un hielo perfecto, sin distorsión (12800 átomos). B) Introducción del molde, 1200 partículas. En total, el sistema con el molde consta de 14000 partículas.

En la Figura 14 se muestra mediante cuatro fotogramas, el proceso de obtención de la foto inicial a partir de la interfase. Se observa como el líquido se genera de “fuera hacia adentro” es decir, desde la interfase hielo-vacío hacia el molde del sustrato. En la interfase se genera una capa líquida que con el paso del tiempo va prosperando hasta fundir todo el sistema. A continuación, mediante la simulación NPxT se elimina la interfase hielo-vacío, ajustado el tamaño de la caja y se equilibra el sistema (**Figura 15**).

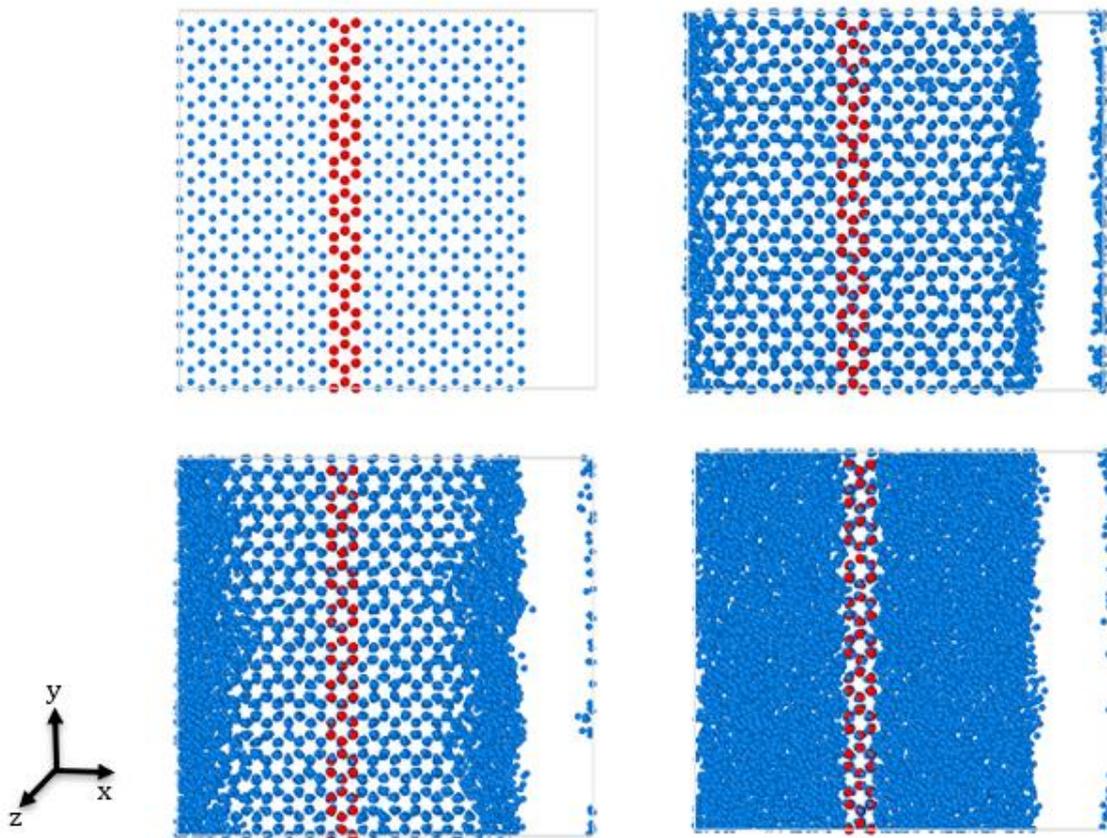


Figura 14: A-D) Proceso de fundición del sistema mediante la generación de una interfase con el vacío. Simulación NVT a 320 K del sistema sin distorsión en el sustrato.

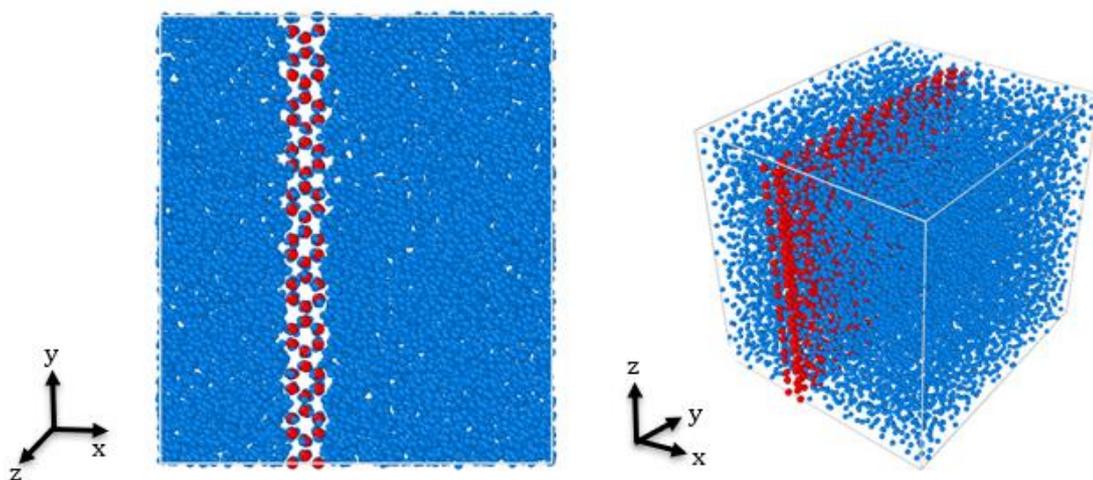


Figura 15: Foto inicial sistema sin distorsión en el sustrato.

Es importante resaltar que, la distorsión la generamos en los ejes y-z, tangenciales a la interfase sustrato-líquido. Para mantener dicha distorsión fija el sistema de pocillos permanece congelado durante la simulación y es por ello por lo que cuando

realizamos las simulaciones en el colectivo isotérmico-isobárico, realmente realizamos simulaciones NPxT.

El porcentaje de distorsión se calcula sobre las coordenadas y-z de la celda unidad del hielo perfecto. Dicho porcentaje se obtiene como: $100 \cdot \frac{L_x}{(L_0-1)}$, donde L_0 es la longitud del lado de la celdilla unidad sin distorsionar y L_x es el lado distorsionado. En la **Tabla 2** se muestran las coordenadas de la celda unidad de cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla 2: Coordenadas celda unidad para cada uno de los sistemas estudiados.

% distorsión	x	y	z
0	9.000	7.794	7.348
1	9.000	7.872	7.422
3	9.000	8.028	7.568
5	9.000	8.184	7.715
7	9.000	8.340	7.862
-5	9.000	7.404	6.981

3.3 Diferencia en el crecimiento del hielo entre los sistemas de 0% distorsión y 5% expansión.

La temperatura de fusión del modelo monoatómico del agua, mW es, 273.0 ± 0.5 K [23], [24]. Partiendo de esta premisa, el primer paso ha sido confirmarla en presencia del sustrato. Para ello, hemos partido de un sistema con pocillos y sin distorsión y hemos lanzado dos simulaciones. La primera, a 272 K y la segunda a 274 K. En la **Figura 16** se muestra la gráfica de energía potencial frente al tiempo de simulación para ambas temperaturas. Cuando el sistema cristaliza, la energía potencial decrece, por tanto, si representamos la energía potencial frente al tiempo, se observa como el sistema a temperatura 272 K la energía potencial decrece de forma paulatina hasta que en un punto dado (entorno a los 30 ns) decrece de forma brusca y cristaliza todo el sistema. Sin embargo, la energía potencial del sistema a 274 K se mantiene constante, por lo que no se produce ningún cambio de fase.

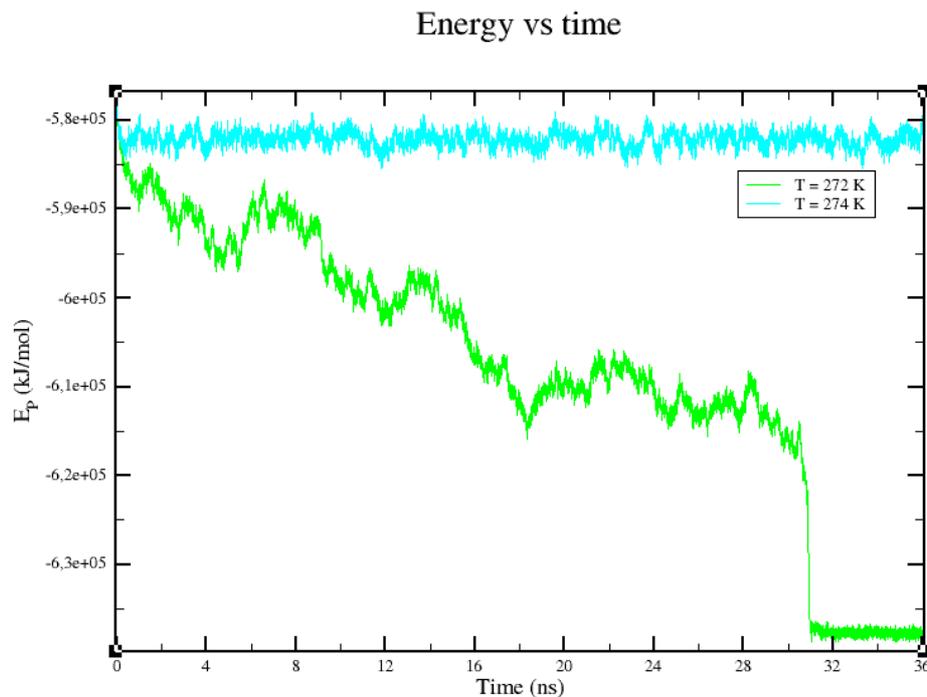


Figura 16: Representación energía potencial frente al tiempo de un sistema con 14000 átomos y con un sustrato de hielo sin distorsión a 272 K y 274 K

A continuación, en la **Figura 17**, se representa mediante 4 fotogramas como crece el hielo en este sistema. Lo hace de una forma peculiar, pues, se forma el sólido a lo largo de toda la superficie del sustrato de una forma muy uniforme de tal manera que es imposible detectar un único núcleo a partir del cual cristalice el sistema. De este modo, podemos concluir que un sistema sin distorsión no genera un núcleo el cual, adquiera un tamaño crítico para continuar con el crecimiento. La forma que tiene de cristalizar este sistema es por medio de un “mojado” por parte del hielo de la pared del sustrato.

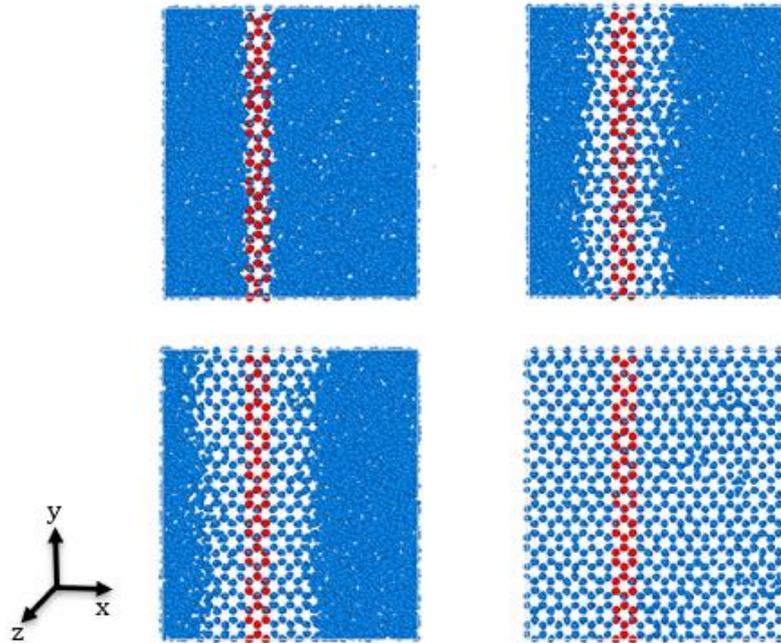


Figura 17: A) Foto inicial del sistema. B) Foto transcurridos 6 ns de simulación. C) Foto transcurridos 15 ns de simulación. D) Foto final del sistema.

En cambio, para el sistema con un sustrato expandido un 5% la temperatura de nucleación (donde se observa cristalización del sistema tras un periodo quiescente) es inferior, en concreto se necesita bajar la temperatura hasta los 247.5 K, 25,5K por debajo de la temperatura de fusión del sistema sin distorsión. En la **Figura 18** se observa como la energía potencial se mantiene estable durante un proceso prolongado de tiempo (fase líquida) y que entorno a los 24 ns se produce una bajada drástica, en ese punto se produce el cambio de fase y el sistema cristaliza.

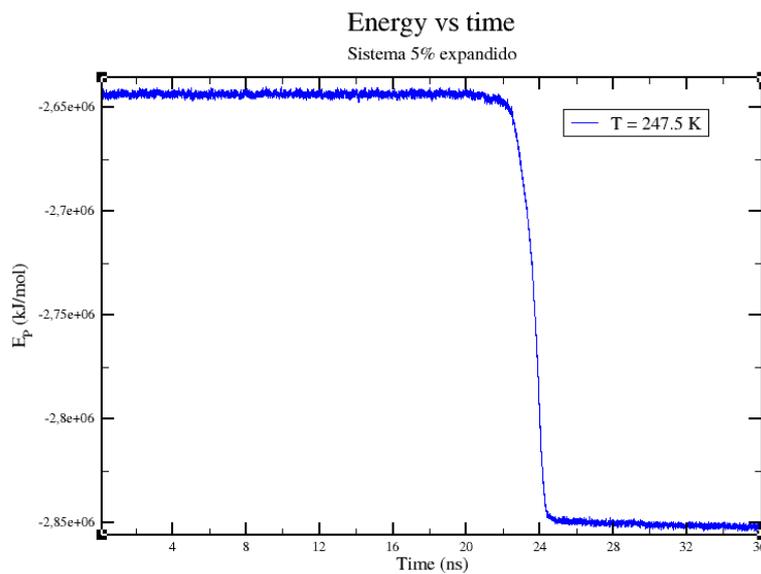


Figura 18: Representación de la energía potencial frente al tiempo para un sistema con un sustrato de hielo distorsionado un 5% a una temperatura de 247.5 K.

En la **Figura 19** se representa, mediante cuatro fotogramas el proceso de cristalización del sistema. En este caso, el proceso de nucleación comienza sobre un punto de la superficie del sustrato en el cual se forma un núcleo que, al alcanzar el tamaño crítico tiende a prosperar aumentando su tamaño hasta cristalizar todo el sistema.

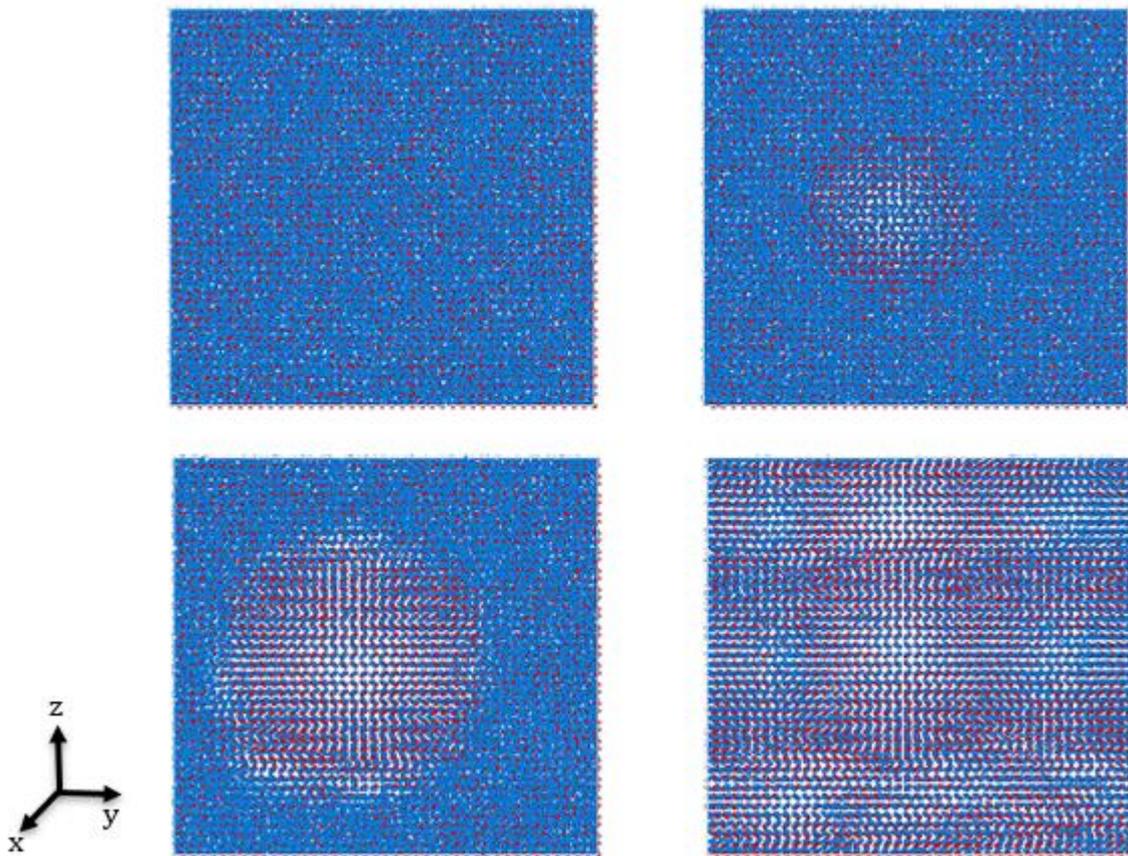


Figura 19: A) Foto inicial del sistema. B) Foto transcurridos 23.5 ns de simulación. C) Foto transcurridos 25.5 ns de simulación. D) Foto final del sistema.

Para observar este proceso ha sido necesario cambiar la perspectiva de las imágenes, por ello el sustrato en estas figuras se ve de forma diferente. La diferencia entre el sistema sin distorsión y con un 5% es clara y nos hace reflexionar sobre la importancia del sustrato en el proceso de nucleación heterogénea. Mientras en el sistema sin distorsión, cristaliza de forma equitativa entorno a toda la superficie del sustrato sin crear un único núcleo el sistema con distorsión 5% requiere de una bajada en la temperatura muy notoria pero sí forma un único núcleo a partir del cual el sistema cristaliza por completo.

3.4 Cálculo de la temperatura de nucleación y tasa de nucleación heterogénea.

Sin duda el apartado troncal de nuestro trabajo ha sido calcular las tasas de nucleación heterogénea. Por ello, con el fin de visualizarlo de una forma dinámica y clara, voy a recrear todos los cálculos para un sistema determinado. En concreto, voy a utilizar el sistema de 65268 átomos y una distorsión del 5% expandido.

Se parte de una foto inicial, obtenida tal y como se ha explicado en el apartado 3.2. La temperatura de nucleación a priori es un parámetro desconocido, ya que, únicamente conocemos la temperatura de fusión del modelo. No obstante, si la temperatura de fusión del modelo (configuración sin distorsión) es de 273 K, asumimos que, los sistemas con distorsión van a requerir una temperatura inferior. Para conocer la temperatura de nucleación, realizamos simulaciones a diferentes temperaturas. Las temperaturas a las que hemos simulamos este sistema han sido: 255 K, 250 K, 247.5 K, 245 K, 242.5 K, 240 K. En la **Figura 20** se representa la energía potencial frente al tiempo para las diferentes temperaturas.

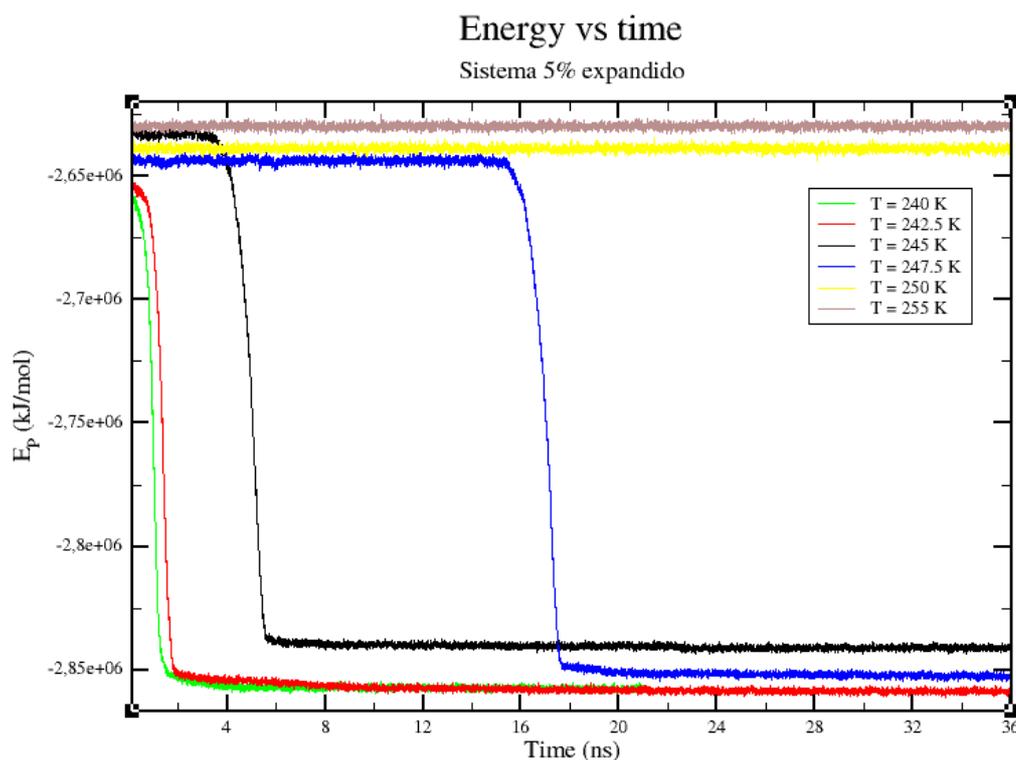


Figura 20: Simulaciones del sistema con un sustrato de hielo expandido el 5% a diferentes temperaturas.

Tal y como se puede observar en la **Figura 20** variaciones pequeñas en la temperatura provocan comportamientos muy diferentes en el sistema. La duración de nuestra simulación es de 36 ns. Este es el tiempo que fijamos como máximo en

nuestras simulaciones. Si se alarga el tiempo, la nucleación podrá darse a temperaturas superiores de las que se ven en la figura. Analizando las temperaturas, observamos que, a 255 K y 250 K la energía potencial del sistema se mantiene constante, por lo que, no se produce ningún cambio de fase. A estas temperaturas, el sistema no nuclea. Sin embargo, a 242.5 K y 240 K se observa una caída desde el inicio de la energía potencial. A esta temperatura, se produce cambio de fase y el sistema cristaliza, pero la temperatura es tan baja que se forman múltiples núcleos lo que hace imposible calcular la tasa de nucleación (**Figura 21**). Sin embargo, a 245 K si se puede observar el fenómeno de nucleación ya que, tal y como se observa en la **Figura 20** el sistema tiene un periodo de inducción en el que no se forma ningún núcleo crítico hasta que, por un evento estocástico, se forma y éste prospera y se produce el cambio de fase. El problema de esta temperatura es que, dicho tiempo de inducción es muy corto (~ 5 ns) por lo que, no es suficiente para comprobar la estocasticidad del proceso y obtener una media fiable del tiempo de nucleación para estimar la tasa de nucleación heterogénea. En cambio, en el sistema simulado a 247.5 K (línea azul) se puede observar cómo existe un prolongado proceso de inducción en el cual, el sistema permanece en estado líquido y, transcurrido un tiempo, la energía potencial cae bruscamente. En este punto, el sistema sufre un cambio de fase, de líquido a sólido. El sistema cristaliza. A esta temperatura si es posible determinar el tiempo al cual, el sistema comienza a nuclea.

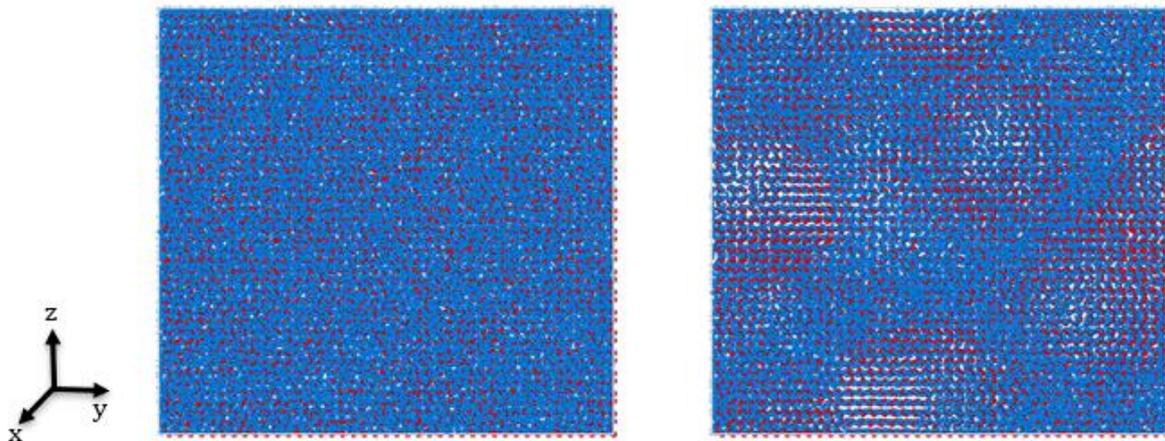


Figura 21: Simulación del sistema con sustrato de hielo un 5% expandido a T 240 K. A) Foto inicial. B) Formación de múltiples núcleos

En la **Tabla 3** se agrupan las temperaturas de nucleación de los sistemas estudiados definidas como la temperatura más alta a la que se observa nucleación en simulaciones de 36 ns.

Tabla 3: Temperaturas de nucleación para los sistemas estudiados.

%_dist	T _{nucleación} (K)
1	266.3
3	257.5
5	247.5
7	235.5
-5	265.5

Se observa como a medida que aumenta la distorsión, la temperatura de nucleación ha de ser inferior. De forma aproximada, se puede concluir que, a medida que la distorsión aumenta un 1% la temperatura de nucleación disminuye 5 K. Esto se justifica ya que, a medida que se aumenta la distorsión, el molde se expande, se asemeja menos al hielo, y por consiguiente es más difícil provocar el cambio de fase. Esto se traduce en requerir de temperaturas más bajas con el fin de provocar dicho cambio de fase. Sin embargo, en la compresión de sistemas, no se cumple este razonamiento. De hecho, mientras que un sustrato de hielo expandido en un 5% requiere de -25.5 K sobre la temperatura de fusión para nuclear, la compresión del 5% sólo necesita -7.5 K sobre la temperatura de fusión. En consecuencia, el grado de subenfriamiento necesario para formar la fase estable es inferior debido a la compresión ejercida en el sistema.

Una vez determinada la temperatura de nucleación debemos comprobar la estocasticidad del proceso para asegurarnos de que se trata de un evento de nucleación estocástico. Para ello, lanzamos diferentes simulaciones de las cuales, en cada una de ellas ponemos una semilla diferente. En la **Figura 22** se muestra el gráfico de energía potencial frente al tiempo de las diferentes semillas lanzadas a 247.5 K para un grado de distorsión del 5% expandido y en la **Figura 23** se representa el crecimiento del núcleo de con las diferentes semillas.

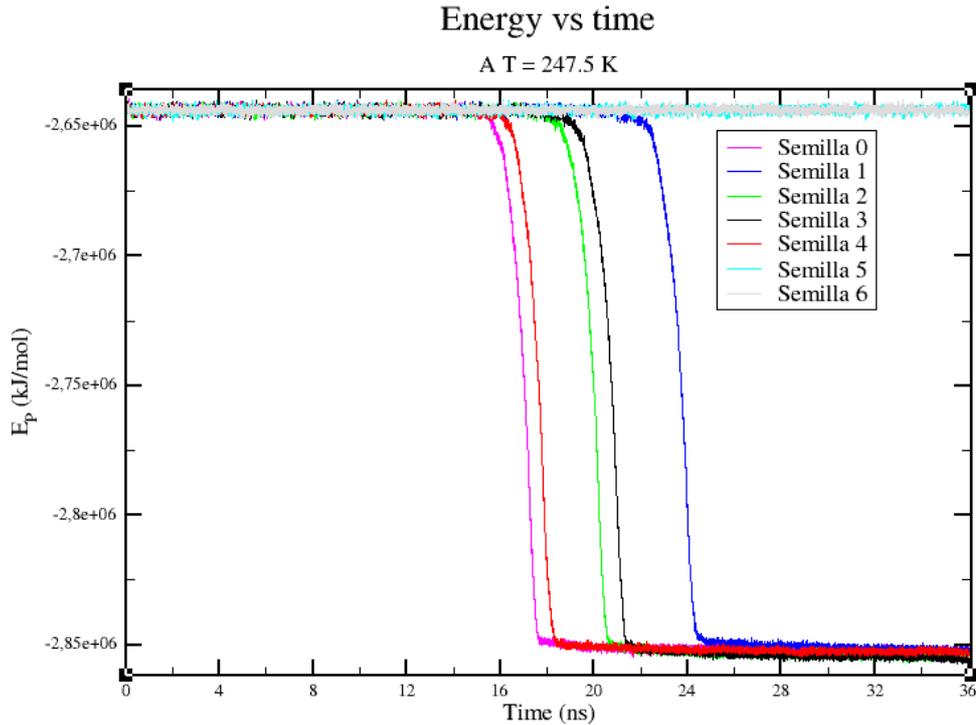


Figura 22: Comprobación de que en el sistema con un sustrato de hielo un 5% expandido se da nucleación estocástica de hielo.

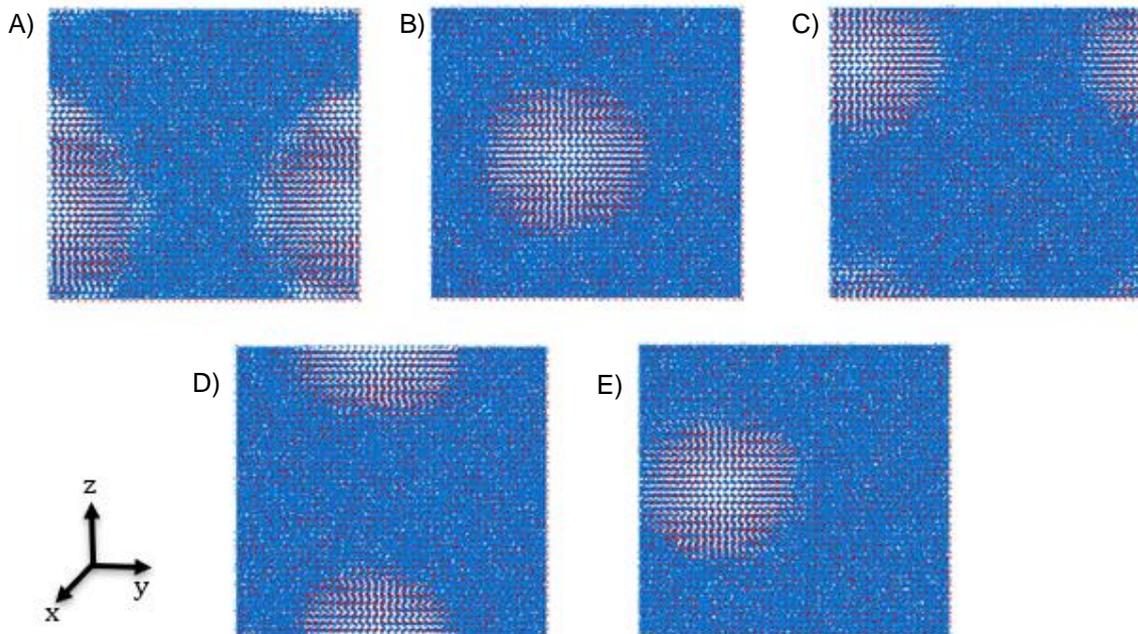


Figura 23: A) Semilla 0 B) Semilla 1 C) Semilla 2 D) Semilla 3 E) Semilla 4

Estas simulaciones nos permiten confirmar, que, en efecto se trata de un proceso de nucleación heterogénea y, además, nos permite obtener diferentes medidas del tiempo de nucleación.

Una vez comprobado la estocasticidad del proceso como se muestra en la **Figura 22** donde cinco de las siete semillas lanzadas nuclean en ese espacio de tiempo y obtenidos los diferentes tiempos de nucleación en función de la semilla lanzada, estamos en disposición de calcular la tasa de nucleación.

La tasa de nucleación heterogénea, J , es un parámetro muy importante en nucleación, se define como el número de núcleos críticos que se forman por unidad de área y tiempo. Esta magnitud nos permite comparar diferentes caminos de nucleación y, además, se puede medir de manera experimental y calcular a partir de la simulación. La ecuación con la que vamos a calcular las tasas es la siguiente:

$$J = \frac{1}{A \cdot t_{medio}} \quad \text{ec.14}$$

Tabla 4: Resultados del cálculo de la tasa de nucleación heterogénea

%_dist	$T_{nucleación}$ (K)	A_{caja} (m ²)	t_{medio} (s)	J (t ⁻¹ ·m ²)	Log (J)
1	266.3	5.84E-17	2.24E-08	7.65049E+23	23.88368953
3	257.5	2.43E-16	1.66E-08	2.47508E+23	23.39358918
5	247.5	2.78E-16	2.05E-08	1.75186E+23	23.24350048
5	265.5	1.87E-16	8.46E-09	6.33489E+23	23.80173894
7	235.5	6.56E-17	1.58E-08	9.71E+23	23.9872083

Dado que nuestra estrategia ha sido realizar simulaciones de 36 ns sobre un área de sustrato dentro del mismo grado de magnitud para los distintos grados de distorsión, la tasa de nucleación es siempre la misma (o del mismo orden de magnitud) para todos los sistemas. Si quisiéramos medir una tasa de nucleación heterogénea 100 veces más baja, habría que aumentar la temperatura de nucleación y simular 100 veces más. Por tanto, lo que cambia, dada dicha tasa (que es la tasa medible por construcción del sistema de simulación) es la temperatura de nucleación. A medida que aumenta la distorsión del sistema, manteniendo una tasa heterogénea dada, la temperatura disminuye tal y como se observa en la **Figura 24**.

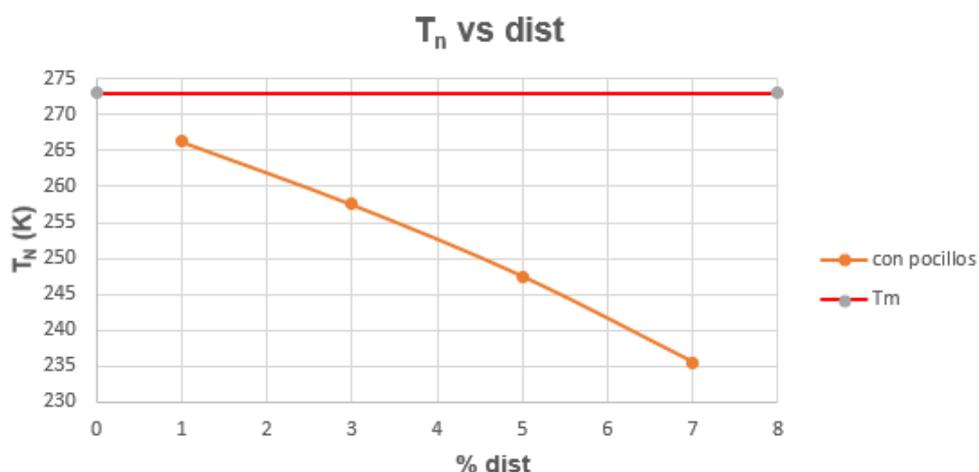


Figura 24: Representación de la temperatura frente al porcentaje de distorsión

3.5 Comparación de la temperatura de nucleación entre sistemas con pocillos y sin pocillos.

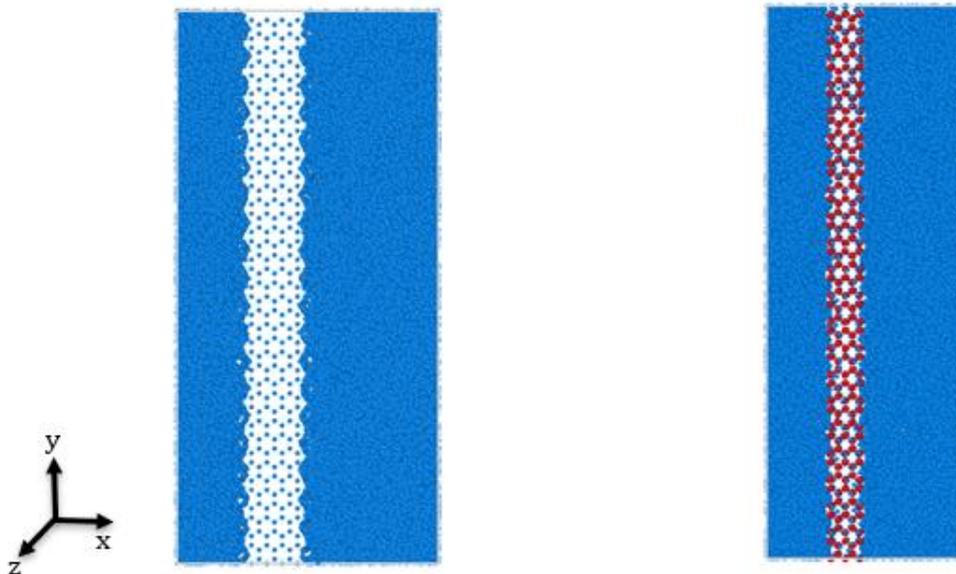


Figura 25: A) Sistema de 64000 átomos cuyo sustrato ha sido implementado por la técnica de congelación de una región de la caja. B) Sistema de 65268 átomos cuyo sustrato ha sido implementado mediante la técnica de pocillos

En la **Figura 25** se muestran las dos técnicas que se han utilizado para implementar el sustrato en las simulaciones. La diferencia entre ambas técnicas es el grado de libertad que tienen las moléculas del sustrato. Cuando se utilizan los pocillos, las moléculas de agua que quedan en el interior de éstos y no tienen una restricción total del movimiento ya que, los pocillos tienen una anchura y ésta es la que permite que las moléculas que están dentro se puedan mover. Esto se traduce en que facilitan al resto de moléculas del sistema su cristalización.

En cambio, cuando se utiliza la técnica de congelación, los grados de libertad de las moléculas congeladas se anulan y por tanto dichas moléculas no tienen movilidad lo cual provoca que no se puedan adaptar de ninguna manera para facilitar la cristalización de las moléculas que están fuera de la franja congelada. Debido a esa falta de libertad de movimiento, el punto de congelación de estos sistemas es inferior y se necesita enfriar más para que el sistema pueda nuclear.

A continuación, en la **Tabla 5** muestro la diferencia de temperaturas para los diferentes sistemas estudiados. Para identificar la temperatura de nucleación de los sistemas, se ha realizado un barrido de temperaturas y mediante la representación de la energía potencial frente al tiempo de simulación (**Figura 26**; **Figura 27**) se ha determinado dicha temperatura, ya que, se ha identificado el cambio de fase del sistema y se ha analizado el crecimiento del núcleo. De forma general, la energía potencial de un sistema en fase líquida es superior a la energía potencial de un sistema en estado sólido, ya que, por termodinámica el sistema tiende a la mínima energía y, el estado de mínima energía en el agua corresponde al cristal.

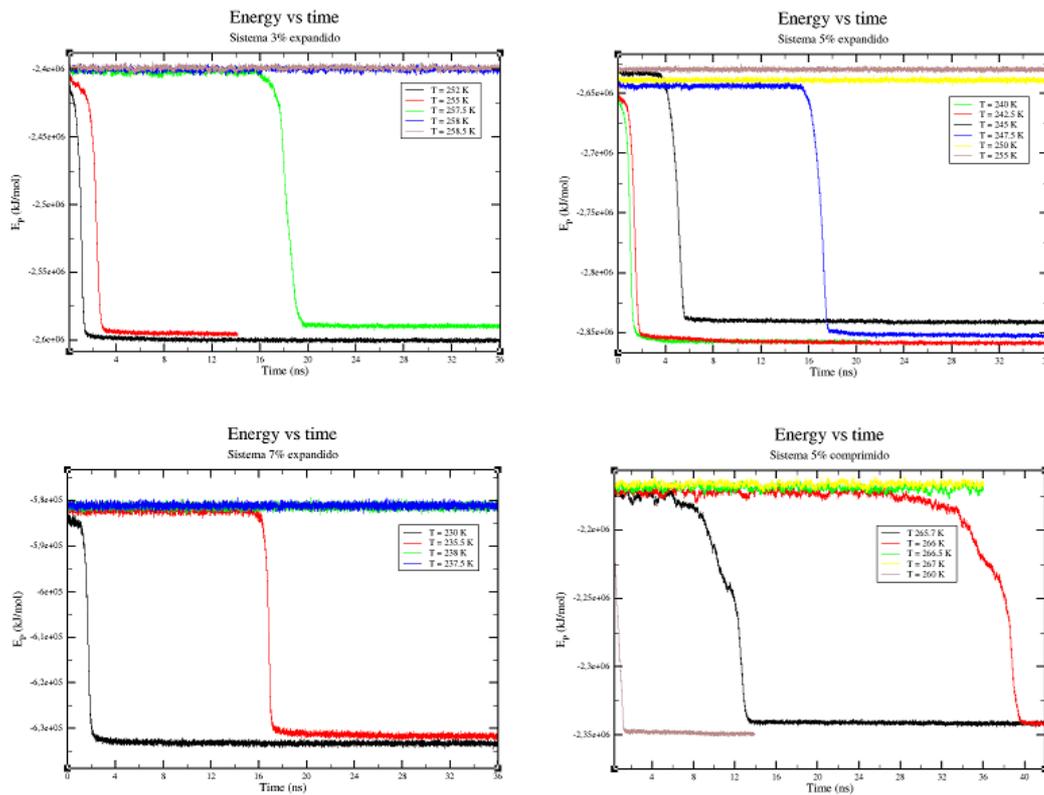


Figura 26: Energía frente al tiempo en simulaciones con un molde de hielo tipo pocillos. Estas gráficas se emplean para la determinación de la temperatura de nucleación.

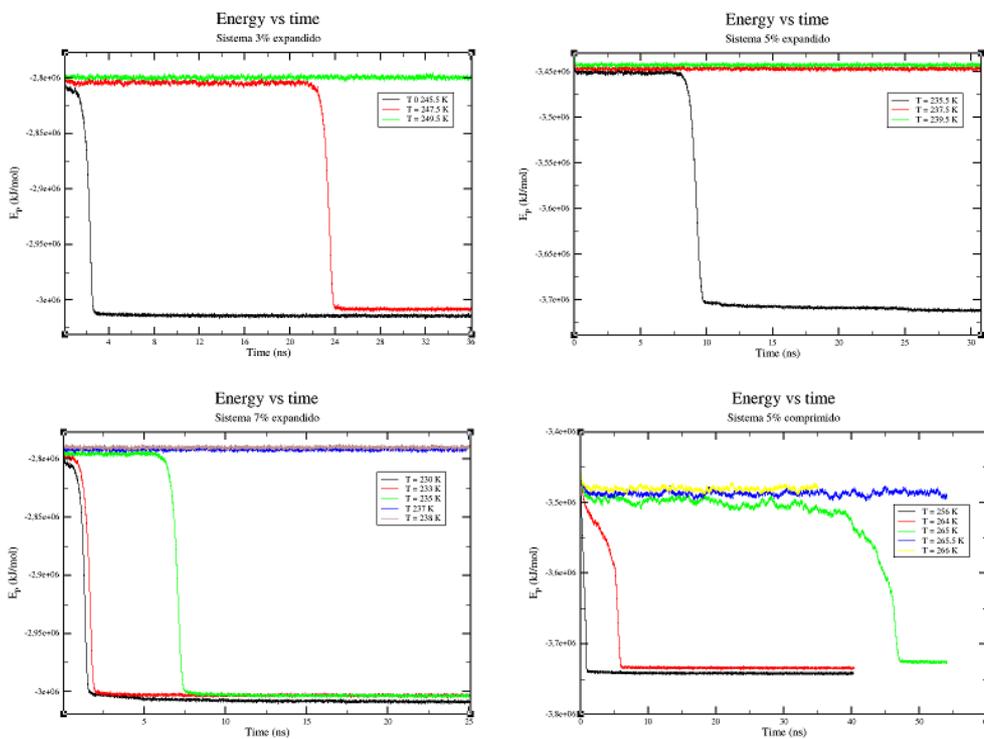


Figura 27: Energía frente al tiempo en simulaciones con un molde de hielo con las partículas congeladas. Estas gráficas se emplean para la determinación de la temperatura de nucleación.

Tabla 5: Temperatura de nucleación de los diferentes sistemas, con y sin pocillos.

	Sin pocillos	Con pocillos
% distorsión	$T_{\text{nucleación}}(\text{K})$	$T_{\text{nucleación}}(\text{K})$
3	247.5	257.5
5	237.5	247.5
7	233	235.5
-5	266	265.5

Con el fin de comparar los resultados, en la **Figura 28** se han representado las temperaturas de nucleación de los sistemas con y sin pocillos. Las temperaturas de los sistemas con el molde congelado están por debajo de las temperaturas de los sistemas en los que el molde han sido los pocillos.

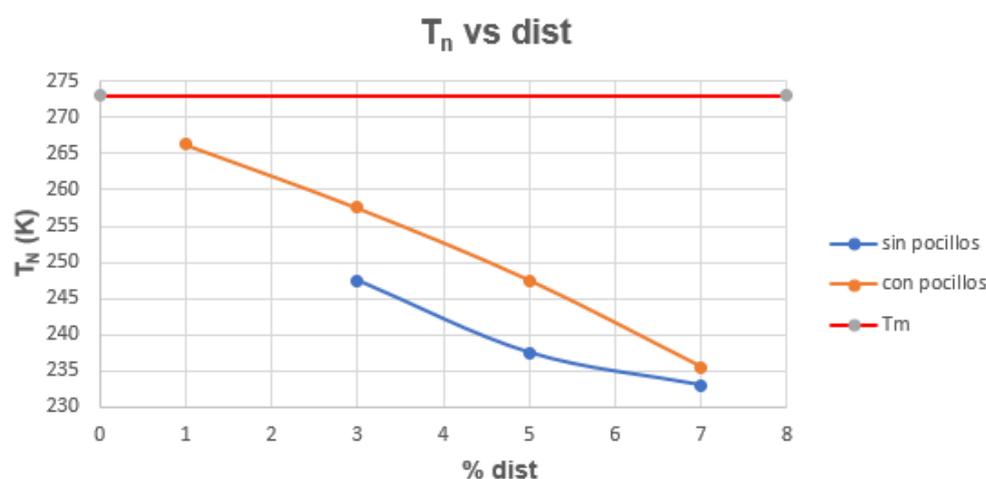


Figura 28: Comparación temperaturas de nucleación de los sistemas con y sin pocillos.

Para que cristalice el sistema del 5% expandido con los pocillos se ha requerido de una temperatura de 247,5 K mientras que para que cristalice el sistema sin pocillos se ha necesitado una temperatura de 237,5 K. De igual forma en la **Tabla 5** se puede observar como para el sistema con distorsión del 3% también existe una diferencia muy notoria en la temperatura de nucleación entre el sistema con y sin pocillos. Ciertamente es que, para los sistemas de distorsión 7% expandido y 5% comprimido (-5), la técnica que se utiliza para formar el sustrato no parece alterar mucho la temperatura de nucleación. En el sistema del 5% comprimido las moléculas se encuentran en un espacio más reducido y la agitación es mayor, por lo que la temperatura de nucleación es superior y en el sistema del 7% expandido, los huecos que quedan son más grandes y, por tanto, las moléculas se pueden adaptar para cristalizar a temperaturas muy similares.

3.6 Observación del nacimiento de los núcleos cristalinos.

A continuación, voy a analizar el nacimiento de los núcleos cristalinos para los sistemas con sustrato con pocillos y con sustrato rígido expandidos un 5% a sus temperaturas de nucleación con el fin de comparar cómo nacen los núcleos cristalinos sobre ambos moldes.

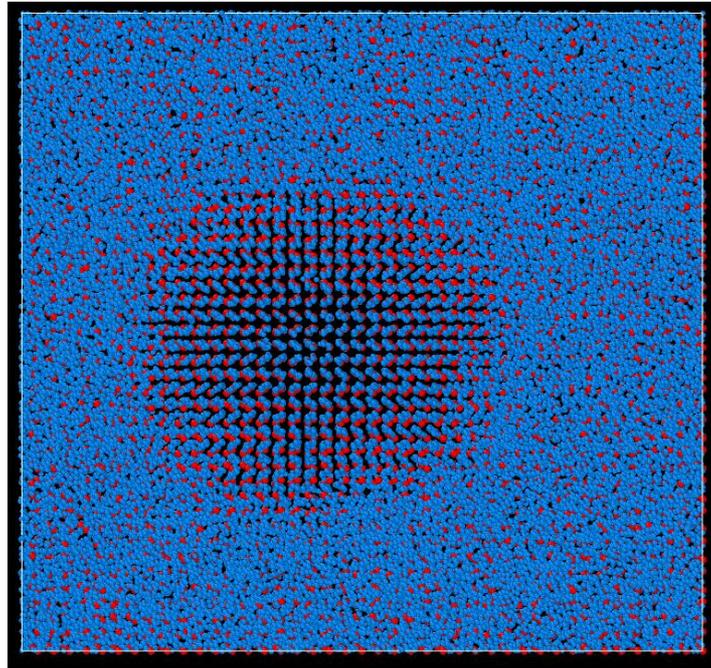


Figura 29: Sistema 5% expandido. Identificación del núcleo crítico a su temperatura de nucleación (247.5K).

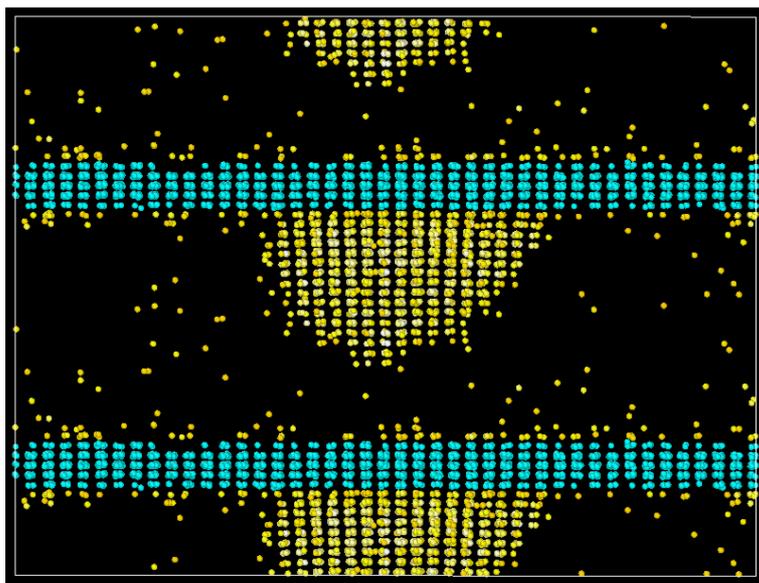


Figura 30: Sistema 5% expandido con pocillos. Análisis del crecimiento del núcleo por medio del parámetro de orden (c_{12}), según se explica en la sección 3.6.

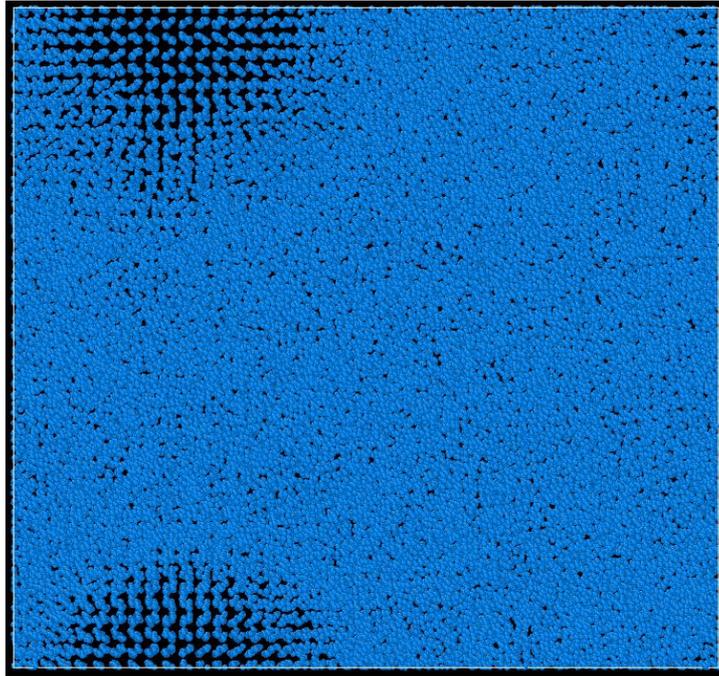


Figura 31: Sistema 5% expandido sin pocillos. Identificación del núcleo crítico a su temperatura de nucleación (237.5K).

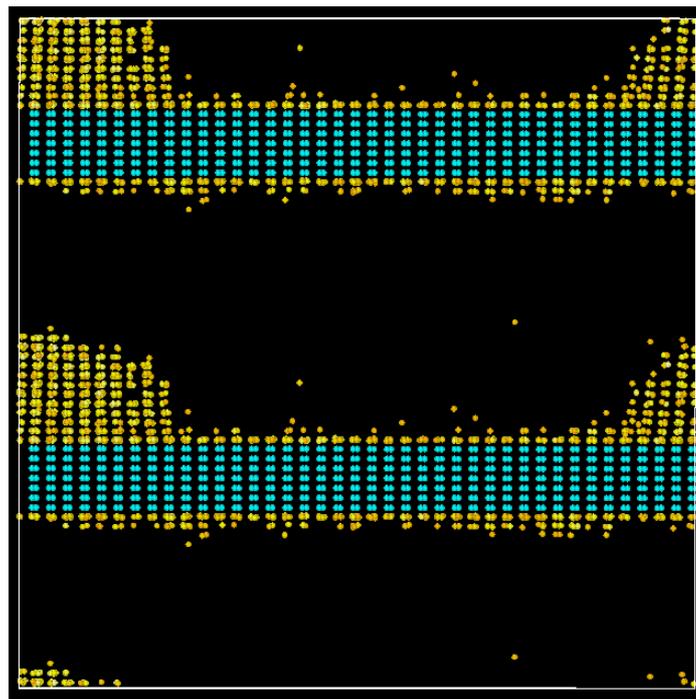


Figura 32: Sistema 5% expandido sin pocillos. Análisis del crecimiento del núcleo por medio del parámetro de orden (c_{12}), según se explica en la sección 3.6.

La falta de movilidad de las moléculas del sustrato en los sistemas estudiados con la técnica de congelación de una franja hace que las temperaturas de nucleación de dichos sistemas sean inferiores, salvo en los sistemas más extremos; compresión del 5% y expansión del 7% (en realidad, en el 7 por ciento hay un efecto, pero menor que a otros porcentajes) que la temperatura de nucleación es similar con una técnica u

otra. En estos casos, la nucleación se ve favorecida, además de por el sustrato por las condiciones impuestas al sustrato.

En las **Figura 29** y **Figura 31** se ha identificado el crecimiento del núcleo crítico para el sistema con sustrato tipo pocillos y para el sistema con sustrato rígido. Tras dicha identificación, se ha llevado a cabo un análisis del parámetro de orden (c_{12}), tal y como se ha mencionado en el **Apéndice 1** con el fin de identificar a que fase pertenece cada partícula y de este modo, observar y comparar el nacimiento de los núcleos cristalinos.

En la **Figura 30** se ha representado el crecimiento del núcleo crítico tras el análisis del parámetro de orden (c_{12}). Las partículas en color azul representan el sustrato tipo pocillos y las partículas amarillas representan la fase líquida. En dicha figura se puede observar como la movilidad que tienen las moléculas que hay dentro del sustrato hacen que éste pueda adaptar su conformación de tal forma que favorece el proceso de nucleación. Esta adaptación de las posiciones provoca cambios en las distancias intermoleculares y, en consecuencia, el sólido naciente parte de unas posiciones modificadas que provocan que dicho sólido crezca con una inclinación en su estructura, en la **Figura 30** se observa como dicha inclinación se propaga hasta el sustrato (pocillos).

Sin embargo, en la **Figura 32**, que se ha representado el crecimiento del núcleo crítico tras el análisis del parámetro de orden (c_{12}) pero con el sustrato rígido. Se observa como el sólido naciente se adapta a la estructura del sustrato en las capas en las que están en contacto. A medida que se aleja del sustrato adquiere la estructura del bulk de hielo. En este caso, no existe propagación del efecto “torre kio” en el sustrato debido a la rigidez en la estructura del mismo. Se produce nucleación, sí, pero, la falta de movilidad de las moléculas del sustrato hace que las moléculas del sustrato no adapten su conformación con el fin de promover la nucleación. Por ello, la nucleación de este sistema se produce a menor temperatura.

La conclusión es que la movilidad de las moléculas dentro del sustrato (sustrato con pocillos) favorece la nucleación mediante un mecanismo de adaptación de la estructura de las moléculas del sustrato a la del sólido que nace sobre él. Cuando hay pocillos, la adaptación es mutua, el molde se adapta al sólido y el sólido al molde. Mientras que cuando el molde es rígido, obviamente, la adaptación del molde no puede darse y es el sólido el que tiene que adaptar su estructura a la del molde en las capas que están en contacto con el molde. A medida que nos alejamos del molde se ve que el sólido recupera su estructura de equilibrio, sin la perturbación producida por la adaptación a la estructura del molde.

Capítulo 4: Conclusiones

En este trabajo se han diferenciado tres regímenes de crecimiento de hielo junto a un sustrato tipo hielo: a) el de mojado del sustrato y crecimiento inmediato en sistemas sin distorsión (**Figura 17**); b) el de formación de múltiples núcleos cristalinos sobre el sustrato sin periodo de inducción (**Figura 21**) a baja temperatura y con distorsión en el sustrato y c) el de nucleación de un solo núcleo tras un periodo de inducción (**Figura 19**) en un régimen de temperatura intermedia y con un sustrato distorsionado. Este último régimen permite medir el tiempo de inducción promedio y, en consecuencia, la tasa de nucleación heterogénea.

Para una tasa de nucleación heterogénea dada, la temperatura de nucleación disminuye al aumentar el grado de desajuste entre el sustrato y el hielo. En concreto, por cada grado porcentual de distorsión (expansión), la temperatura de nucleación disminuye 5 grados. En el caso de la compresión el efecto es menos acusado.

La disminución de la temperatura de nucleación es mayor cuando las moléculas del sustrato no tienen movilidad que cuando se pueden mover dentro de pocillos de potencial. Esto se debe a que el sustrato con pocillos puede adaptar su estructura a la del hielo que nace sobre él gracias a la libertad de movimiento de las moléculas dentro de los pocillos.

Por último, los planos de hielo del núcleo naciente en contacto con el sustrato se distorsionan para adaptar su estructura a la del sustrato. A medida que la distancia con el sustrato aumenta, la estructura del núcleo de hielo se va gradualmente asemejando a la del hielo de equilibrio, perdiéndose la distorsión impuesta por la estructura del sustrato sobre el cual nuclea.

Apéndice 1: Detección de moléculas con entorno cristalino en el sistema.

A medida que avanza la simulación y en consecuencia se va formando el sólido es necesario poder distinguir entre las moléculas que se encuentran en fase líquida y las que se encuentran en fase sólida. Para ello, se ha utilizado el parámetro de orden. En nuestro caso hemos utilizado el q_{12} y lo hemos calculado mediante la opción que nos proporciona LAMMPS. Las ecuaciones que se han resuelto para obtener el parámetro de orden han sido [39], [45]:

$$Y_{lm} = \frac{1}{nnn} \sum_{j=1}^{nnn} Y_{lm}(\theta(r_{ij}), \phi(r_{ij})) \quad \text{ec.15}$$

En la **ec.15** se definen los parámetros de orden local como promedios de los armónicos esféricos (Y_{lm}) para cada vecino. Estos son componentes de números complejos del análogo 3D del parámetro de orden 2D, q_n , que se implementa en el código con el comando `hexaorder/atom`. La suma es sobre los nnn vecinos más cercanos del átomo central. Los ángulos θ y ϕ son ángulos polares esféricos estándar que definen la dirección del vector de enlace r_{ij} .

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm} Y_{lm}^*} \quad \text{ec.16}$$

La **ec.16** define Q_l , que es una amplitud no negativa rotacionalmente invariante obtenida sumando todas las componentes del grado l . El valor de Q_l se establece en cero para los átomos que no están en el grupo de cálculo especificado. La lista de vecinos necesaria para calcular esta cantidad se descarga cada vez que se realiza el cálculo (es decir, cada vez que se descarga una instantánea de átomos). Por ello, puede ser ineficaz calcular esta cantidad con demasiada frecuencia. En nuestro caso, hemos realizado el cálculo a posteriori, realizando un rerun con el fin de optimizar el proceso.

Estos parámetros se calculan de forma individual para cada molécula. Son magnitudes escalares obtenidas a partir de las distancias y ángulos de dicha molécula con sus vecinos más cercanos mediante fórmulas matemáticas. De esta forma, moléculas con entornos distintos tendrán valores distintos, por lo que, gracias al parámetro de orden, se podrá diferenciar entre las moléculas que se encuentran en una y otra fase. Además, representando dicho parámetro se puede estudiar el crecimiento del núcleo a medida que avanza la simulación.

Bibliografía

- [1] J. R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, D. Frenkel, and E. Sanz, "Heterogeneous: Versus homogeneous crystal nucleation of hard spheres," *Soft Matter*, vol. 15, no. 47, pp. 9625–9631, 2019, doi: 10.1039/c9sm01142k.
- [2] B. J. Murray, D. O'sullivan, J. D. Atkinson, and M. E. Webb, "Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets," *Chem Soc Rev*, vol. 41, no. 19, pp. 6519–6554, Sep. 2012, doi: 10.1039/c2cs35200a.
- [3] M. Parrinello, A. Rahman, and P. Vashishta, "Structural Transitions in Superionic Conductors," 1983.
- [4] G. Fraux and J. P. K. Doye, "Note: Heterogeneous ice nucleation on silver-iodide-like surfaces," *Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 21, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4902382.
- [5] G. C. Sosso, G. A. Tribello, A. Zen, P. Pedevilla, and A. Michaelides, "Ice formation on kaolinite: Insights from molecular dynamics simulations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 145, no. 21, Dec. 2016, doi: 10.1063/1.4968796.
- [6] S. W. Baran and C. B. Ware, "Cryopreservation of rhesus macaque embryonic stem cells," *Stem Cells Dev*, vol. 16, no. 2, pp. 339–344, Apr. 2007, doi: 10.1089/scd.2007.900-de.
- [7] G. John Morris and E. Acton, "Controlled ice nucleation in cryopreservation - A review," *Cryobiology*, vol. 66, no. 2, pp. 85–92, Apr. 2013. doi: 10.1016/j.cryobiol.2012.11.007.
- [8] S. S. Hirano and C. D. Upper, "Bacteria in the Leaf Ecosystem with Emphasis on *Pseudomonas syringae* —a Pathogen, Ice Nucleus, and Epiphyte," *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, vol. 64, no. 3, pp. 624–653, Sep. 2000, doi: 10.1128/mmbr.64.3.624-653.2000.
- [9] D. A. Knopf, P. A. Alpert, and B. Wang, "The Role of Organic Aerosol in Atmospheric Ice Nucleation: A Review," *ACS Earth and Space Chemistry*, vol. 2, no. 3. American Chemical Society, pp. 168–202, Mar. 15, 2018. doi: 10.1021/acsearthspacechem.7b00120.
- [10] "Anthropogenic Effects on CRF." [Online]. Available: www.sciencemag.org
- [11] P. J. DeMott *et al.*, "Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate", doi: 10.1073/pnas.0910818107/-/DCSupplemental.
- [12] C. Rixen, W. Haeberli, and V. Stoeckli, "Ground temperatures under ski pistes with artificial and natural snow," *Arct Antarct Alp Res*, vol. 36, no. 4, pp. 419–427, 2004, doi: 10.1657/1523-0430(2004)036[0419:GTUSPW]2.0.CO;2.
- [13] "snow artificial 0".
- [14] D. Gurian-Sherman and S. E. Lindow¹, "Bacterial ice nucleation: significance and molecular basis." [Online]. Available: www.fasebj.org
- [15] A. Kiselev *et al.*, "Active sites in heterogeneous ice nucleation—the example of K-rich feldspars," *Science (1979)*, vol. 355, no. 6323, pp. 367–371, Jan. 2016, doi: 10.1126/science.aai8034.
- [16] L. Lupi and V. Molinero, "Does hydrophilicity of carbon particles improve their ice nucleation ability?," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 35, pp. 7330–7337, Sep. 2014, doi: 10.1021/jp4118375.
- [17] Y. Bi, R. Cabriolu, and T. Li, "Heterogeneous ice nucleation controlled by the coupling of surface crystallinity and surface hydrophilicity," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 3, pp. 1507–1514, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09740.

- [18] Y. Qiu *et al.*, “Ice Nucleation Efficiency of Hydroxylated Organic Surfaces Is Controlled by Their Structural Fluctuations and Mismatch to Ice,” *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 8, pp. 3052–3064, Mar. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b12210.
- [19] X. X. Zhang, M. Chen, and M. Fu, “Impact of surface nanostructure on ice nucleation,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 12, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4896149.
- [20] S. A. Zielke, A. K. Bertram, and G. N. Patey, “A Molecular Mechanism of Ice Nucleation on Model AgI Surfaces,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 29, pp. 9049–9055, Jul. 2015, doi: 10.1021/jp508601s.
- [21] S. J. Cox, S. M. Kathmann, B. Slater, and A. Michaelides, “Molecular simulations of heterogeneous ice nucleation. I. Controlling ice nucleation through surface hydrophilicity,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 18, May 2015, doi: 10.1063/1.4919714.
- [22] L. Lupi, A. Hudait, and V. Molinero, “Heterogeneous nucleation of ice on carbon surfaces,” *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 8, pp. 3156–3164, Feb. 2014, doi: 10.1021/ja411507a.
- [23] V. Molinero and E. B. Moore, “Water modeled as an intermediate element between carbon and silicon,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 13, pp. 4008–4016, Apr. 2009, doi: 10.1021/jp805227c.
- [24] A. Hudait, S. Qiu, L. Lupi, and V. Molinero, “Free energy contributions and structural characterization of stacking disordered ices,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 14, pp. 9544–9553, Apr. 2016, doi: 10.1039/c6cp00915h.
- [25] A. Sonune and R. Ghate, “Developments in wastewater treatment methods,” *DESALINATION A. Sonune, R. Ghate / Desalination*, vol. 167, pp. 55–63, 2004, doi: 10.1016/3.desal.2004.06.113.
- [26] W. S. Benedict, N. Gailar, and E. K. Plyler, “Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor,” *J Chem Phys*, vol. 24, no. 6, pp. 1139–1165, 1956, doi: 10.1063/1.1742731.
- [27] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, and L. S. Rothman, “Dipole moment of water from Stark measurements of H₂O, HDO, and D₂O,” *J Chem Phys*, pp. 2254–2259, 1973, doi: 10.1063/1.1680328.
- [28] “http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/TIP4P/Ice_model_of_water.”
- [29] “<https://www.liceoagb.es/quimigen/liqu7.html>.”
- [30] E. Moron, “Diferentes tipos de hielo,” <https://steemit.com/spanish/@emiliomoron/losdiferentestiposdehieloynonohabladehieloparacocteles-5tl8s401yp>.
- [31] C. G. Salzmann, “Advances in the experimental exploration of water’s phase diagram,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 150, no. 6, Feb. 2019, doi: 10.1063/1.5085163.
- [32] “Dialnet-FormacionDeParticulasNanometricasEnSolucionesSobre-2663324 (1)”.
- [33] Z. Cao and H. Gu Cao, “Cubic Atom and Crystal Structures,” *International Journal of Physics*, vol. 2, no. 6, pp. 277–281, Nov. 2014, doi: 10.12691/ijp-2-6-11.
- [34] L. Filion, M. Hermes, R. Ni, and M. Dijkstra, “Crystal nucleation of hard spheres using molecular dynamics, umbrella sampling, and forward flux sampling: A comparison of simulation techniques,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 24, Dec. 2010, doi: 10.1063/1.3506838.

- [35] A. Cacciuto, S. Auer, and D. Frenkel, "Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions," *Nature*, vol. 428, no. 6981, pp. 404–406, Mar. 2004, doi: 10.1038/nature02397.
- [36] P. R. ten Wolde and D. Frenkel, "Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations," *Science (1979)*, vol. 277, no. 5334, pp. 1975–1978, Sep. 1997, doi: 10.1126/science.277.5334.1975.
- [37] R. Cabriolu and T. Li, "Ice nucleation on carbon surface supports the classical theory for heterogeneous nucleation," *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 91, no. 5, May 2015, doi: 10.1103/PhysRevE.91.052402.
- [38] D. Turnbull, "Kinetics of heterogeneous nucleation," *J Chem Phys*, vol. 18, no. 2, pp. 198–203, 1950, doi: 10.1063/1.1747588.
- [39] "LAMMPS Documentation."
- [40] "Materia 3.4 Paquetes de Simulación Molecular Contenido del módulo de LAMMPS." [Online]. Available: <https://lammmps.sandia.gov/threads/threads.html>
- [41] J. R. Espinosa, C. Vega, and E. Sanz, "The mold integration method for the calculation of the crystal-fluid interfacial free energy from simulations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 13, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4896621.
- [42] J. R. Espinosa, P. Sampedro, C. Valeriani, C. Vega, and E. Sanz, "Lattice mold technique for the calculation of crystal nucleation rates," *Faraday Discuss*, vol. 195, pp. 569–582, 2016, doi: 10.1039/c6fd00141f.
- [43] I. Sanchez-Burgos *et al.*, "Homogeneous ice nucleation rates for mW and TIP4P/ICE models through Lattice Mold calculations."
- [44] A. J. C. Ladd and L.-V. Woodcock, "TRIPLE-POINT COEXISTENCE PROPERTIES OF THE LENNARDJONES SYSTEM," 1977.
- [45] W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke, "Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter," *Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 4, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4774084.