



Universidad
Internacional
de Andalucía

TÍTULO

ESTUDIO DE NUCLEACIÓN DE CRISTALES MEDIANTE SIMULACIÓN

AUTOR

Francisco Marqués Hinojosa

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025
Directora	Dra. Eva González Noya
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2023/24)</i>
©	Francisco Marqués Hinojosa
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2024



Universidad
Internacional
de Andalucía

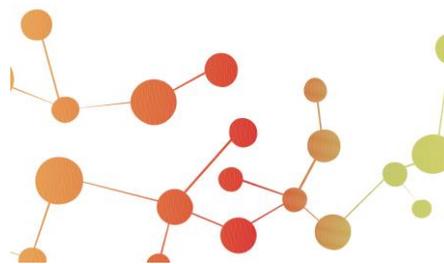


**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

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>



ESTUDIO DE NUCLEACIÓN DE CRISTALES MEDIANTE SIMULACIÓN

Francisco Marqués Hinojosa

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

Julio / 2024

Directores:

Dr. Dña. Eva González Noya

RESUMEN

En este trabajo hemos llevado a cabo un estudio sobre la nucleación de cristales utilizando el método de dinámica molecular. La nucleación de cristales es el fenómeno por el que se forman pequeños agregados sólidos en el seno de un líquido bajo ciertas condiciones termodinámicas. Este fenómeno da origen a la formación de cristales macroscópicos.

El objetivo principal del trabajo es conocer la influencia que tienen los núcleos policristalinos a metaestabilidades bajas en las tasas de nucleación. Para ello hemos simulado la evolución de semillas cristalinas con distintas estructuras en el líquido metaestable, lo que se conoce como método de Seeding. Las simulaciones se han realizado empleando el modelo de esferas duras. Este modelo, aunque muy sencillo, es aún muy común en simulaciones moleculares y útil para estudiar el fenómeno de la nucleación. Para realizar las simulaciones se ha usado el paquete GROMACS y el modelo de esferas pseudo-duras, la versión de potencial continuo del modelo de esferas duras.

Realizamos una primera tanda de simulaciones en el colectivo NPT con configuraciones de esferas duras FCC, HCP y líquido. Estas primeras simulaciones nos sirvieron para calcular, mediante un análisis de mislabelling, los valores de los parámetros de orden de Lechner-Dellago, que caracterizan las moléculas como líquidas o sólidas y su estructura cristalina en caso de que sea sólida. Este análisis nos permitió después estudiar el tamaño y la estructura de los núcleos.

Posteriormente realizamos las simulaciones, en el colectivo NVT, siguiendo el método de Seeding. Para ello empleamos tres tipos de semillas (monocristalinas FCC, policristalinas FCC+HCP e icosaedros de Mackay) y dos tamaños de sistema de 27000 y 64000 esferas duras, lo que son seis casos en total. En todos estos casos buscamos estabilizar un clúster sólido, en equilibrio con el líquido. Las simulaciones con las semillas FCC reproducen resultados previos en la literatura con buen acuerdo. Para estabilizar los núcleos se realizaron varias pruebas de ensayo y error hasta conseguir núcleos estables, ya que es necesario que se cumplan varias condiciones para conseguir estabilizar el núcleo sólido en el líquido metaestable.

Con los resultados de las simulaciones NVT introduciendo las distintas semillas hemos medido la presión de equilibrio y el tamaño total del núcleo, así como el número de moléculas pertenecientes a estructuras de orden local FCC o HCP, haciendo uso de un análisis de parámetros de orden. Con estos datos vemos que existe una relación inversa entre el tamaño del núcleo y la presión en equilibrio para todos los casos. Tanto para las semillas policristalinas como los icosaedros de Mackay generan clústeres de mayor tamaño que las semillas FCC a presiones en el equilibrio semejantes.

En el futuro sería interesante estudiar las velocidades de crecimiento para cada tipo de semilla sólida para determinar su posible influencia en las tasas de nucleación de esferas duras.

ABSTRACT

In this thesis, we have conducted a study on crystal nucleation using molecular dynamics. Crystal nucleation is the phenomenon by which small solid aggregates appear within a liquid under certain thermodynamic conditions. Lately this phenomenon leads to the formation of macroscopic crystals.

The main objective of the thesis is to comprehend the influence of polycrystalline nuclei at low metastabilities on nucleation rates. To do so we have simulated the evolution of crystalline seeds with different structures in the metastable liquid. This is known as Seeding method. The simulations were performed using the hard-sphere model. This model, though simple, is still common in molecular dynamics and for the study of crystal nucleation phenomena. We used the GROMACS package and the pseudo hard-sphere model, which is a continuous potential version of the hard-sphere model.

We carried out an initial set of simulations in the NPT ensemble with hard-spheres configurations of FCC, HCP and liquid. These initial simulations allowed us to calculate, through a mislabelling analysis, the values of the Lechner-Dellago order parameters, which characterize the molecules as liquid or solid and their crystalline structure if they are solid. Lately this analysis enabled us to study the size and structure of solid crystalline nuclei.

Subsequently we performed simulations in the NVT ensemble following the Seeding method. For this we used three types of seeds (monocrystalline FCC, polycrystalline FCC+HCP and Mackay icosahedra) and two size systems of 27000 and 64000 hard spheres, resulting in six cases in total. In all these cases, we aimed to stabilize a solid cluster in equilibrium with the liquid. The simulations with FCC seeds reproduce previous results in the scientific literature and they are at good agreement. To stabilize the nuclei, several trial-and-error tests were conducted until stable nuclei were achieved, as it is necessary to meet various conditions to stabilize the solid nucleus in the metastable liquid.

With the results of the NVT simulations introducing different seeds, we measured the equilibrium pressure and the total size of the nucleus, as well as the number of molecules belonging to local order structures FCC or HCP, using order parameter analysis. From this data, we see that there is an inverse relationship between the size of the nucleus and the equilibrium pressure in all cases. Both the polycrystalline seeds and the Mackay icosahedra generate larger clusters than the FCC seeds at similar equilibrium pressures.

In the future, it would be interesting to study the growth rates for each type of solid seed to determine their possible influence on the nucleation rates of hard spheres.

ÍNDICE

RESUMEN.....	3
ABSTRACT	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Motivación.....	9
1.2. Objetivos.....	13
1.3. Mecánica estadística y dinámica molecular	14
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	17
2.1. Teoría clásica de la nucleación.....	17
2.2. Método de Seeding	20
2.3. Procedimiento para el método de Seeding	21
2.4. Modelo de potencial.....	22
2.5. Parámetros de orden.....	23
2.6. Simulación con GROMACS	24
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
3.1. Simulaciones de esferas duras en fase líquida, FCC y HCP	27
3.2 Cálculo de parámetros de orden.....	29
3.3 Semilla de cristal FCC.....	35
3.4 Semilla de cristalización espontánea.....	39
3.5 Semilla de cristal de icosaedros de Mackay	45
3.6 Comparativa de los distintos casos	51
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	54
REFERENCIAS.....	56

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

La cristalización se produce cuando llevamos un líquido a condiciones termodinámicas en las que la fase más estable es el sólido. Esto sucede, por ejemplo, cuando enfriamos un líquido por debajo de su temperatura de cristalización. Este proceso es muy relevante en una amplia variedad de campos científicos y tecnológicos que emplean materiales con estructuras cristalinas. Por ello el estudio de la cristalización es crucial para una mejor comprensión de su fabricación y su posterior comportamiento bajo las condiciones de manipulación.

En la industria metalúrgica, farmacéutica o alimentaria, por ejemplo, controlar la estructura cristalina que se forma es crucial para la obtención de distintos tipos de acero, así como de la estructura cristalina en la formación de un determinado medicamento [1], que influye en su eficacia, o en la formación de alimentos como el chocolate, donde solo es deseable un tipo de estructura sobre las seis que pueden llegar a formarse [2]. Mantener el control o reducir los tiempos de formación es esencial para mejorar los procesos industriales. En otros sectores, como el de la industria petrolera, es importante inhibir la cristalización para no ocasionar problemas en la extracción, debido a que se producen acumulaciones sólidas por la formación de hidratos de gas [3], [4].

Además de en la industria, la cristalización también está presente en otros campos como la investigación en climatología y en geología, donde influye en la formación de nubes y minerales [5], [6]. Una comprensión más profunda de este fenómeno contribuye a la precisión de los modelos en estas disciplinas. En un futuro próximo, dada la falta de soluciones frente al rápido avance del cambio climático, los estudios climatológicos cobran una mayor importancia para predecir y anteponer las distintas situaciones que ponen en riesgo la supervivencia de los ecosistemas y las especies que habitan el planeta.

Es importante reseñar que el estudio de la cristalización mediante experimentos ofrece sólo cierta información del proceso. Por ejemplo, se puede medir el tiempo medio para que se observe la cristalización y se puede comprobar qué tipo de cristal se ha formado. Sin embargo, las técnicas disponibles no proporcionan una descripción microscópica del proceso. Esta información es crucial para entender cómo se inicia la cristalización y cuáles son los factores que determinan que se forme un tipo concreto de estructura cristalina. En ocasiones ocurre, por ejemplo, que se forman estructuras cristalinas que no son la más estables en las condiciones termodinámicas en las que se desarrolla el experimento. Por esta razón es habitual el uso de técnicas de

simulación molecular para el estudio de la cristalización ya que ofrece una descripción microscópica del proceso.

Sin embargo, incluso en el ámbito de las simulaciones mediante dinámica molecular existen dificultades para el estudio del fenómeno de la cristalización. Esto se debe a que el proceso de cristalización en condiciones de metaestabilidad baja ocurre en tiempos demasiado largos comparados con los que son accesibles a las simulaciones actualmente. Como consecuencia, las simulaciones habituales solo permiten estudiar la cristalización en condiciones de metaestabilidad alta. En algunos sistemas como el agua, el problema se agrava, porque a metaestabilidades altas se forma un estado vítreo en vez de un cristal, haciendo imposible el estudio mediante simulación de la cristalización de un modo habitual. Sin embargo, se han propuesto varios métodos que permiten inducir la cristalización introduciendo sesgos, tales como el método de *umbrella sampling*, el *forward-flux sampling* o la metadinámica entre otros. Estos métodos nos permiten estudiar la cristalización en unos intervalos de metaestabilidades y sistemas más amplios. A pesar de estos avances la cristalización no se entiende completamente ni siquiera en los sistemas más sencillos. Por ejemplo, en un sistema de esferas duras, uno de los modelos más sencillos que presenta estado sólido y fluido, existen grandes discrepancias en la tasa de nucleación, es decir, el número de núcleos cristalinos que se forman por unidad de tiempo y volumen, entre las medidas experimentales y las obtenidas a partir de simulaciones [7].

En la figura 1 podemos ver los resultados de distintos experimentos y las técnicas de simulación de dinámica molecular, *umbrella sampling* y *forward-flux sampling*. Cuando la saturación es menor, las tasas de nucleación obtenidas mediante FFS y US son mucho más bajas, llegando a una diferencia de diez órdenes de magnitud, en comparación a las obtenidas experimentalmente [7].

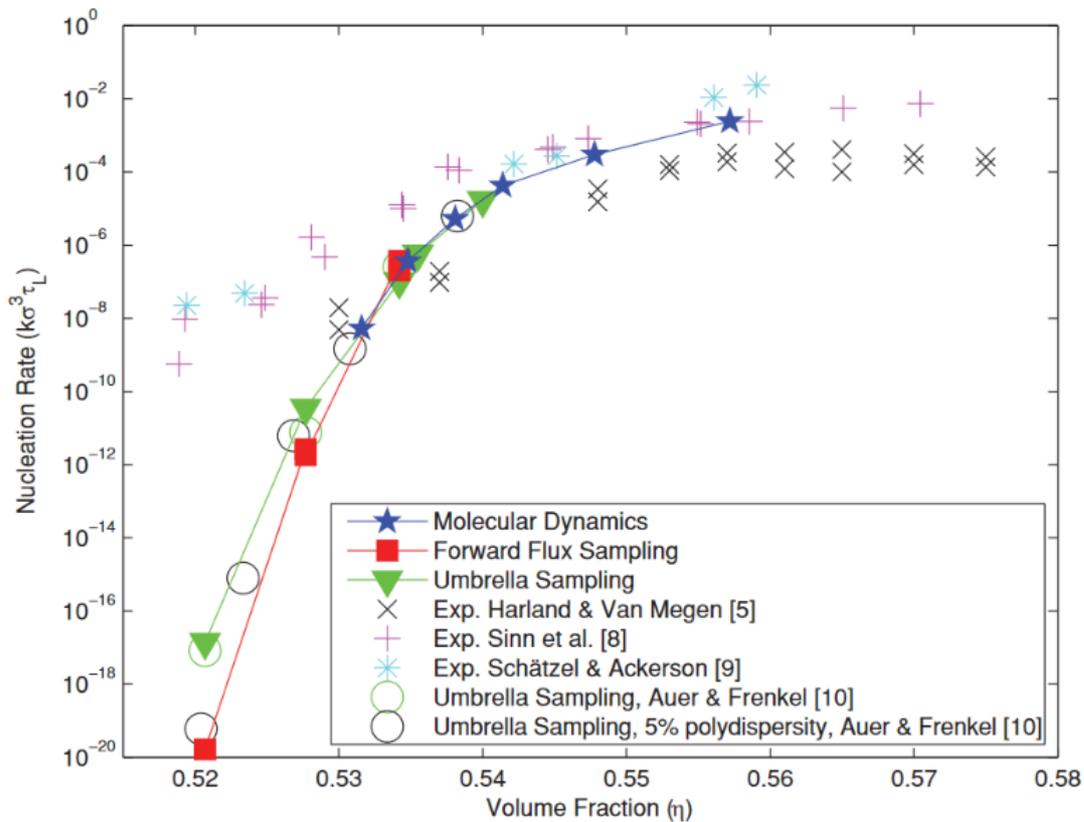


Figura 1. Tasas de nucleación obtenidos por diferentes métodos de simulación y experimentos frente a fracción de volumen. La figura pertenece al artículo de Filion et al. [7]

A lo largo del tiempo diferentes autores han propuesto diversas hipótesis para explicar estas discrepancias [8]. Una de ellas apunta a pequeñas diferencias en el diámetro de las esferas usadas en los experimentos, lo que se conoce como polidispersidad de tamaño. Otra causa podría ser el efecto que produce en la dinámica de las esferas el medio acuoso en que se hallan inmersas. También se contempla la posibilidad de que influya una posible carga no neutra de las esferas experimentales. Una posible causa adicional puede ser la afectación que tiene en el sistema la formación de núcleos policristalinos. A pesar de los avances en el campo aún no hay un consenso que explique estas discrepancias.

Cuando se llevan a cabo simulaciones de cristalización espontánea de esferas duras, que solo son posibles a metaestabilidades altas, se observa en ocasiones la formación de un único cristal. Sin embargo, también es posible que se forme un policristal, esto es, un agregado formado por varios cristales con distintas orientaciones que se observan en la caja de simulación [9], [10]. En la figura 2 vemos ejemplos de la formación de estos núcleos policristalinos, constituidos por cristales tetraédricos de tipo FCC, unidos mediante planos de tipo HCP y dispuestos en torno a ejes de simetría 5. Es por ello por lo que en este trabajo buscamos ver si este tipo de estructuras también podrían aparecer a menor metaestabilidad.

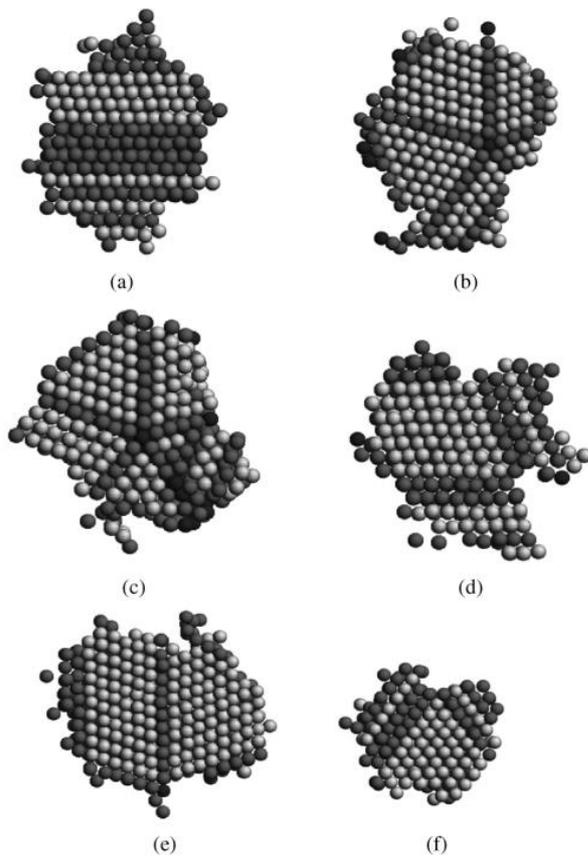


Figura 2. Sección de distintos núcleos cristalinos divididos por la mitad. Las partículas claras pertenecen a una estructura FCC mientras que las ligeramente oscuras son HCP. Las partículas negras, situadas en los ejes de simetría 5, presentan una simetría icosaédrica. La figura pertenece al artículo de O'Malley and Snook [9].

En este rango de presiones no es posible estudiar la cristalización mediante simulaciones sin sesgo, puesto que la nucleación sucede en tiempos mayores de los que son accesibles a las simulaciones. Por ello se usan métodos sesgados, antes mencionados, como el umbrella sampling o forward-flux sampling. Mediante estos métodos se introduce un sesgo en la simulación del sistema que induce la formación de un núcleo cristalino [11]. Esto se hace introduciendo un parámetro que distingue las partículas sólidas y líquidas; posteriormente en la simulación se usa este parámetro para guiarla hacia configuraciones en las que se forma un núcleo sólido. Sin embargo, es posible que los parámetros de orden utilizados hasta la fecha en este tipo de simulaciones no permitan observar la aparición de núcleos policristalinos, ya que éstos suelen identificar los ejes de simetría 5 como partículas líquidas [9]. Es por esto por lo que en este trabajo vamos a usar el método de Seeding o sembrado. En este método se inserta un núcleo cristalino, llamado semilla, directamente en el medio líquido, evitando así esperar tiempos largos o utilizar métodos de simulación complejos para observar la formación del núcleo cristalino. A través de este método estudiaremos el efecto de las distintas estructuras que puede presentar el núcleo cristalino en la nucleación de esferas duras.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es investigar si la presencia de núcleos policristalinos observados en simulaciones de cristalización espontánea para esferas duras en condiciones de presión alta también juega algún papel en la cristalización a presiones menores, lo que podría resultar en tasas de nucleación mayores que las reportadas en trabajos de simulación previos que suponen que la cristalización ocurre mediante núcleos cristalinos formados por un único cristal.

En este trabajo vamos a estudiar la estabilidad de estos núcleos policristalinos en condiciones de baja metaestabilidad en función de la presión, y a comparar la evolución de los tamaños de clústeres de equilibrio en función de la presión con la de núcleos formados por un único cristal.

Para ello vamos a realizar simulaciones en el colectivo NVT, en las que se introducirán distintos núcleos policristalinos, que previamente se han obtenido por cristalización espontánea, en un medio líquido equilibrado a una presión menor. En estas simulaciones se usará un potencial continuo, el modelo de esferas pseudo-duras, que es capaz de reproducir el modelo de esferas duras bajo ciertas condiciones. Esto nos permitirá realizar las simulaciones con el paquete GROMACS que está paralelizado y realiza las simulaciones de un modo más eficiente que un programa escrito por nosotros.

De formas más detallada los objetivos del trabajo se pueden enumerar de la siguiente manera:

1. Comprobar cuál es el tamaño de equilibrio de un núcleo formado por un único cristal FCC inmerso en el líquido metaestable en función de la presión cuando se realiza una simulación en el colectivo NVT. Comparar los resultados con otros previos en la literatura para comprobar que estamos implementando bien el método de seeding.
2. Comprobar si es posible mantener estable un núcleo esférico policristalino, obtenido a partir de cristalización espontánea, inmerso en el líquido metaestable en el mismo intervalo de presiones que los núcleos del objetivo 1.
3. Comprobar si, como en los puntos 1 y 2, es posible estabilizar núcleos inmersos en líquido, pero en este caso usando como semilla un cristal formado por icosaedros de Mackay. Estos icosaedros están formados por 12 cristalitas tetraédricas de cristal FCC dispuestos en torno a un punto con simetría icosaédrica.
4. Comparar la evolución del tamaño de clúster de equilibrio en función de la presión de los tres tipos de clústeres insertados en los puntos 1, 2 y 3. El

objetivo es ver qué tipo de clúster tiene un menor tamaño de equilibrio a una presión de equilibrio dada.

1.3. Mecánica estadística y dinámica molecular

Existen en la mecánica estadística (ME) colectivos que se ajustan a distintos sistemas termodinámicos. En este trabajo se realizan simulaciones en los colectivos NVT y NpT; en ambos tipos se mantienen constantes el número de moléculas y la temperatura del sistema, pero mientras en las NVT se mantiene constante el volumen del sistema, en las NpT se mantiene la presión del sistema.

Los sistemas que mantienen el número de moléculas, volumen y temperatura se describen en ME con el colectivo canónico. La función de partición $Z(N,V,T)$ es

$$Z \equiv Z(N, V, T) = \frac{1}{h^f N!} \int dqdp e^{-\beta H(q,p)} \quad (1)$$

y a partir de esta función se pueden evaluar propiedades macroscópicas. El valor medio de la presión se calcula de esta forma como

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (2)$$

A partir de la función de partición Z se puede calcular la energía libre de Helmholtz como

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z \quad (3)$$

Existen distintos tipos de termostatos para mantener la temperatura en una simulación de dinámica molecular. Describiremos el termostato de reescalado de velocidades, que es el que usamos en este trabajo. Este termostato ajusta las velocidades de las moléculas. De esta manera, como la energía cinética media y la temperatura están relacionadas, para moléculas monoatómicas, como

$$\bar{E}_{cinética} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (4)$$

al ajustar las velocidades se mantiene una temperatura constante.

Para cada paso de la simulación se comprueba si la temperatura se aleja de la temperatura objetivo y se ajustan las velocidades, multiplicando por un factor $\lambda < 1$ si la temperatura sube, o $\lambda > 1$ cuando disminuye. El termostato v-rescale, usado en GROMACS, es el termostato de Bussi-Donadio-Parrinello [12], que refina esta idea para dar una descripción más precisa de un sistema NVT.

Los sistemas con número de moléculas, presión y temperatura constantes se describen con el colectivo isotermo-isobaro. La función de partición de este colectivo se puede derivar del colectivo canónico y toma la forma

$$\Delta \equiv \Delta(N, p, T) = \int Z(N, V, T) \beta p e^{-\beta p V} dV \quad (5)$$

A partir de esta función de partición se puede calcular la energía libre de Gibbs como

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln \Delta \quad (6)$$

Para realizar simulaciones NpT es necesario fijar, además de la temperatura, la presión. En este caso también usamos el termostato de reescalado de velocidades y, para la presión, empleamos el baróstato de Parrinello-Rahman [13]. Este método controla el volumen del sistema para mantener fija la presión. El método describe el sistema como una matriz y reescala el volumen de manera anisotrópica, es decir, las dimensiones del sistema pueden variar independientemente.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1. Teoría clásica de la nucleación

La Teoría Clásica de la Nucleación, CNT por sus siglas en inglés, fue formulada entre los años 20 y 40 del siglo pasado, con contribuciones de diversos autores, basándose en las ideas de Gibbs [14]. Originalmente se propuso para explicar la condensación de un vapor supersaturado, pero se puede aplicar también a la cristalización de líquidos superenfriados o supersaturados.

Según la CNT la cristalización se produce en dos etapas. La primera etapa, conocida como nucleación, consiste en la formación espontánea de un núcleo cristalino en la fase líquida metaestable con un tamaño suficiente grande como para desencadenar el cambio de fase. La segunda etapa es la del crecimiento del cristal, en la que el núcleo aumenta de tamaño con la adición de nuevas partículas hasta que se completa la transición.

Dentro de la CNT el núcleo cristalino se trata como un único volumen sólido, en lugar de estar conformado por distintos átomos, y con una superficie suave. Esto se conoce como aproximación de capilaridad. De esta manera se puede explicar su evolución teniendo en cuenta solamente la energía libre, γ_S , de la interfaz entre este núcleo sólido y el líquido en que se halla inmerso y la diferencia de energía libre, $\Delta\mu_V$, entre el cristal y el líquido. Así, para un núcleo cristalino esférico, de radio r , la energía libre de formación se escribe como la diferencia entre estos dos términos, de superficie y de volumen, respectivamente

$$\Delta G_N = 4\pi r^2 \gamma_S - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\mu_V \quad (7)$$

Esta función tiene un máximo en $\frac{d\Delta G_N}{dr} = 0$. En la figura 3 vemos las contribuciones de los términos de superficie y volumen a la energía libre y la forma de la función.

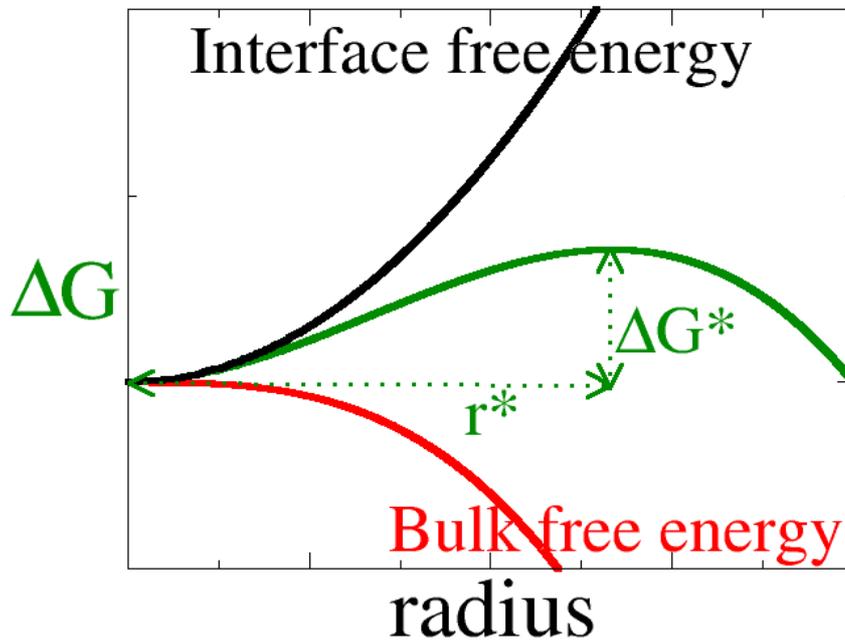


Figura 3. Representación esquemática de la forma que toman la energía libre, en verde, suma de sus términos de superficie, en negro, y de volumen, en rojo. La energía libre tiene un máximo, ΔG^* , en r^* . Imagen tomada del artículo sobre Classical Nucleation Theory en Wikipedia en este enlace https://en.wikipedia.org/wiki/Classical_nucleation_theory.

Esta condición se cumple para un radio r_c que representa el radio del núcleo crítico de formación y su valor es

$$r_c = \frac{2\gamma_s}{\Delta\mu_v} \quad (8)$$

Si llamamos ρ_c a la densidad numérica de átomos en el clúster, que cumple $\rho_c = \frac{n}{V} = \frac{n}{\frac{4}{3}\pi r^3}$ y sustituimos para el radio crítico r^* tenemos el número de átomos para el clúster crítico

$$n_c = \frac{32\pi\rho_c}{3} \frac{\gamma_s^3}{\Delta\mu_v^3} \quad (9)$$

Este núcleo crítico tiene la misma probabilidad de crecer hasta completar la cristalización de todo el sistema o bien de disolverse por completo, manteniendo el sistema en fase fluida. La condición de equilibrio estable solo se alcanza, según la ecuación (8) cuando $r^* \rightarrow \infty$, es decir, cuando todo el sistema ha alcanzado la nueva fase cristalina.

Sustituyendo la ecuación (8) en la ecuación (7) tenemos el máximo de la energía libre de formación del núcleo

$$\Delta G_N^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_S^3}{\Delta\mu_V^2} . \quad (10)$$

Este valor de la energía libre ΔG_N^* es la barrera de energía que tiene que traspasar el sistema para que se produzca la cristalización.

A partir de esta cantidad la tasa de nucleación, es decir, la probabilidad de que se forme un núcleo cristalino por unidad de tiempo y volumen se calcula como:

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_N^*}{k_B T}\right) . \quad (11)$$

Es importante reseñar que se deben cumplir dos premisas básicas para que la teoría sea válida. En primer lugar, se supone que este es un proceso “sin memoria” en el que los estados pasados del sistema no influyen en su evolución futura, esto es, es un proceso de Markov. Además de esto, se supone que los procesos por los que el núcleo cambia de tamaño son adiciones o sustracciones de una sola partícula cada vez, es decir, no se tiene en cuenta la posibilidad de que se fusionen o desprendan del clúster grupos de partículas. Cuando se cumplen estas condiciones se puede expresar la tasa de nucleación \mathcal{J} como en la ecuación (11), de modo que no depende del tiempo, esto es, es un estado estacionario [15]. Esta tasa de nucleación estacionaria permite caracterizar la evolución de un proceso de cristalización.

La constante \mathcal{J}_0 se describe habitualmente en el ámbito de la CNT como

$$\mathcal{J}_0 = \rho_S \mathcal{Z} \mathcal{A}_{kin} , \quad (12)$$

donde ρ_S es el número de posibles sitios de nucleación por unidad de volumen, \mathcal{Z} es el factor de Zeldovich, que tiene en cuenta la posibilidad de que algunos núcleos se desvanezcan a pesar de tener un tamaño superior al crítico y \mathcal{A}_{kin} es el factor cinético, una constante que tiene en cuenta la movilidad de las partículas en el líquido para colocarse en configuraciones que lleven a un ordenamiento cristalino en el clúster. En principio se espera que este factor \mathcal{A}_{kin} tenga una importancia menor comparado con el término exponencial de la ecuación (11), sin embargo, en numerosas ocasiones se achaca a este término las discrepancias entre las simulaciones y las medidas experimentales de las tasas de nucleación [16].

Además del factor cinético existen otras variables en juego que afectan seriamente a los cálculos de las tasas. En los primeros estados de formación de un núcleo la forma y el tamaño varían rápidamente. Además, sus dimensiones pueden ser del mismo orden de magnitud que la superficie de contacto con el líquido. Esto dificulta una

definición clara de la energía interfacial, γ_S . El tamaño de núcleo crítico n^* también se ve muy influido por la temperatura del sistema. La gran alteración que pueden provocar pequeñas variaciones de estos valores en los cálculos explicaría algunas de las discrepancias que se observan en la literatura científica.

La ecuación (10) se puede reescribir para tener la energía libre en función del número de partículas con ayuda de la ecuación (9) de este modo tenemos que

$$\Delta G_N^*(N) = \frac{N\Delta\mu_N}{2} , \quad (13)$$

donde escribimos la diferencia de energía libre $\Delta\mu_N$ con subíndice N para reflejar que es por número de partículas en lugar de por unidad de volumen como en expresiones previas.

2.2. Método de Seeding

Según hemos visto en el apartado anterior, para el cálculo de las tasas de nucleación es esencial conocer la barrera de energía libre ΔG_N^* , es decir, la energía que debe superar el sistema para que se produzca el cambio de fase de líquido al de sólido cristalino. Para calcular la barrera podemos emplear la ecuación (13), que relaciona directamente la barrera de energía ΔG_N^* con el tamaño de núcleo crítico N^* . Así pues, pondremos el foco en calcular N^* .

Para hallar el núcleo crítico podríamos realizar simulaciones partiendo de la fase líquida y esperando a que ocurran eventos de nucleación. Sin embargo, sabemos que estos eventos suceden con poca frecuencia a metaestabilidades bajas. Esto implica que se necesitaría hacer simulaciones muy largas para poder observar un evento de nucleación. Esto puede evitarse si partimos de una configuración inicial que ya contenga un núcleo cristalino. Esta es precisamente la idea principal del método de *Seeding* o sembrado. En este método se introduce un núcleo cristalino esférico, también llamado semilla, de dónde viene su nombre, en el medio líquido metaestable.

El método de Seeding se propuso inicialmente en el colectivo NpT [11]. En condiciones de presión y temperatura constante, el clúster crítico es aquel que tiene igual probabilidad de crecer o disolverse. En el método de Seeding NpT se estima la temperatura para la cual un tamaño de núcleo $N_{\text{Clúster}}$, es crítico a una cierta presión realizando simulaciones partiendo de una configuración inicial con un núcleo de tamaño $N_{\text{Clúster}}$ a diferentes presiones. Si el tamaño $N_{\text{Clúster}}$ es menor que el crítico a esa presión el clúster se disolverá. En cambio, si el tamaño $N_{\text{Clúster}}$ es mayor que el crítico para esa presión el sistema cristalizará. De esta forma se puede estimar el tamaño del clúster crítico a la presión de trabajo.

Recientemente este método se ha extendido al colectivo NVT [17]. En condiciones de volumen constante y en sistemas de tamaño finito como los que se utilizan en las simulaciones, se puede tener un clúster sólido en equilibrio con el fluido metaestable. Un trabajo reciente demostró que el tamaño del clúster sólido en equilibrio con el líquido en el colectivo NVT se corresponde con el tamaño del clúster crítico a la presión de equilibrio del sistema.

En este trabajo utilizaremos el método de Seeding en el colectivo NVT para comprobar la estabilidad de núcleos cristalinos con diferente estructura, incluyendo núcleos monocristalinos y policristalinos, y para comparar el tamaño de los núcleos estables en función de la presión.

2.3. Procedimiento para el método de Seeding

Ahora que conocemos el fundamento del método de Seeding vamos a ver de manera más práctica cómo se desarrolla mediante simulaciones.

Vamos a realizar simulaciones en los colectivos NVT y NpT. Las simulaciones en el colectivo NpT o isoterma-isobara se realizan para el equilibrado a presión constante del líquido que necesitamos previo a insertar el clúster en el sistema. Las simulaciones en el colectivo canónico se usan para simular la evolución del clúster en el sistema, ya que en una simulación NpT es imposible mantenerlo estabilizado.

En todos los casos usaremos el termostato de reescalado de velocidades, *v-rescale*, para mantener la temperatura constante. Para mantener fija la presión en el colectivo NpT usamos un barostato Parrinello-Rahman [13]. Además, después de introducir el clúster sólido en el medio líquido realizamos una simulación, previa a la NVT, que mantiene fijas las moléculas. Esto permite que el clúster no se desvanezca rápidamente en los instantes iniciales.

Para insertar el núcleo cristalino en el medio líquido usamos un programa escrito en Fortran que, en resumen, lee las posiciones de la configuración del sólido, las escribe en la configuración del medio líquido y elimina aquellas posiciones de la configuración líquida en las que pueda haber superposición con el núcleo sólido insertado. Como los clústeres a insertar serán de distinto tamaño y el número de moléculas superpuestas también es variable las configuraciones resultantes no tendrán siempre el mismo número de partículas, aunque será del orden del número de partículas iniciales del líquido.

Una vez se ha llevado a cabo la simulación NVT podemos estudiar la evolución del clúster mediante otro programa que se encarga de distinguir, con ayuda del análisis

de parámetros de orden, las moléculas líquidas y sólidas y contar a qué tipo de estructura pertenece cada una.

Así, los pasos que seguimos para estudiar la evolución de un núcleo son:

1. Equilibramos un sistema líquido con N_{liq} moléculas a la presión deseada con una simulación en el colectivo NpT .
2. Introducimos el núcleo cristalino en el medio líquido.
3. Fijamos las posiciones del sólido durante un tiempo breve, 1000 pasos de simulación, para que el líquido pueda relajar en las inmediaciones del clúster sólido.
4. Simulamos la evolución de todo el sistema durante un mínimo de 100000 pasos en el colectivo NVT . Esto es conveniente porque los tiempos de simulación se alargan y en este lapso podemos asegurarnos de que el clúster no haya fundido por completo o cristalizado muy rápidamente.
5. Mediante un programa en Fortran observamos cómo evoluciona el tamaño del clúster sólido más grande en el sistema. Si se alcanza un estado estable o, al menos, el crecimiento o decrecimiento no es abrupto continuamos la simulación hasta los 10 millones de pasos. El clúster sólido no debe superar en número de partículas un 20% del tamaño total del sistema. De otra forma, debido a la desproporción del clúster con el tamaño del sistema podría verse afectado por interacciones entre imágenes periódicas.
6. Una vez finalizada la simulación hasta los 10 millones de pasos volvemos a analizar el tamaño del clúster sólido. En este tiempo observamos que, para los sistemas estudiados, el clúster ha alcanzado un estado estacionario, donde el número de partículas en el clúster sólido más grande oscila en torno a un valor constante, al igual que la presión total del sistema.

2.4. Modelo de potencial

En dinámica molecular, para emplear potenciales discontinuos, como es el modelo de esferas duras, se requiere de programas específicos creados para resolver ese tipo de problema. Los paquetes de simulación más habituales no pueden trabajar con este tipo de potenciales, como es el caso de GROMACS.

Para poder simular mediante estos programas el potencial de esferas duras fue propuesto por *Jover et al.* [18] un potencial continuo, llamado modelo de esferas pseudo-duras, que viene dado por la expresión

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} 50 \left(\frac{50}{49}\right)^{49} \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{50} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{49} \right] + \epsilon, & r_{ij} \leq \left(\frac{50}{49}\right) \sigma \\ 0, & r_{ij} > \left(\frac{50}{49}\right) \sigma \end{cases} \quad (14)$$

donde σ representa el diámetro de esfera dura y ϵ es la profundidad del potencial.

Este potencial, que es un caso específico de un potencial de Mie, *cut-and-shifted*, y con $\lambda_r = 50$ y $\lambda_a = 49$ se introduce tabulado en GROMACS de manera que el programa puede trabajar con él. Para una temperatura fija $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} = 1,5$ Jover et al. probaron que este potencial reproduce con buen acuerdo el modelo de potencial de esferas duras.

2.5. Parámetros de orden

En el estudio de la cristalización mediante métodos de simulación es necesario poder distinguir las partículas que forman parte del sólido cristalino, así como sus diferentes estructuras, de aquellas que forman parte del líquido. Para hacer esta distinción hacemos uso de los parámetros de orden propuestos por Lechner y Dellago [19], que se basa en los armónicos esféricos.

Para calcular estos parámetros se define el vector complejo $q_{lm}(i)$ para cada partícula i como

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij}) . \quad (15)$$

Donde $N_b(i)$ es el número de primeros vecinos de la partícula i , l es un entero que puede tener distintos valores y m es un entero que va de $m = -l$ hasta $m = l$. Las funciones $Y_{lm}(\mathbf{r}_{ij})$ son los armónicos esféricos y \mathbf{r}_{ij} es el vector que une la partícula i con la partícula j .

Para poder diferenciar estas estructuras en un orden local y partiendo como base de los vectores q_{lm} , se definen los parámetros de orden de Steinhardt [20] como

$$q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2} . \quad (16)$$

Los parámetros de orden de Steinhardt pueden distinguir entre las estructuras cúbicas compacta centrada en el cuerpo (BCC), en las caras (FCC), así como la estructura compacta y hexagonal compacta (HCP).

Aunque los parámetros de Steinhardt pueden distinguir las estructuras BCC, FCC y HCP, son muy sensibles a fluctuaciones de temperatura o presión. Es por esto que Lechner y Dellago [19] proponen una modificación de los parámetros, promediando

su valor para cada partícula con el de sus vecinos. Así los parámetros de Lechner Dellago quedan definidos como

$$\bar{q}_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(i)|^2}, \quad (17)$$

donde los parámetros promediados $\bar{q}_{lm}(i)$ se definen ahora como

$$\bar{q}_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{k=0}^{N_b(i)} q_{lm}(k). \quad (18)$$

Los parámetros de orden de Lechner y Dellago son capaces de diferenciar con más claridad que los de Steinhardt las estructuras cristalinas mencionadas con anterioridad. Típicamente se emplean el orden 6 para distinguir entre partículas que forman un líquido de partículas que forman parte de configuraciones sólidas, FCC o HCP, y el orden 4 para distinguir entre distintas estructuras sólidas (FCC vs HCP).

2.6. Simulación con GROMACS

Cuando realizamos simulaciones de dinámica molecular en GROMACS hay que definir una serie de parámetros, así como usar termostatos y baróstatos para definir el comportamiento del sistema.

Puesto que GROMACS no está preparado para trabajar en unidades reducidas, tenemos que asignar unos valores a los parámetros del potencial: σ y ϵ (ver ecuación 14). Nosotros hemos optado por asignarle a estos parámetros los valores de σ y ϵ del potencial de Lennard-Jones correspondiente al argón: $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$, $\frac{\epsilon}{k_B} = 119.87 \text{ K}$ y $m = 6.69 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Estos son los parámetros que utilizaremos para pasar de unidades reducidas a unidades de GROMACS (donde la presión se da en bares, la temperatura en Kelvin y la densidad en kg/m^3 , las distancias en nm, etc.), usando las expresiones:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}, \quad (19)$$

$$p^* = \frac{\sigma^3}{k_B T} p, \quad (20)$$

$$\rho^* = \sigma^3 \rho, \quad (21)$$

$$t^* = \sqrt{k_B T / m \sigma^2} t, \quad (22)$$

Las ecuaciones del movimiento se resuelven utilizando el algoritmo velocity-Verlet con un paso de tiempo de 2 fs. Para todas las simulaciones, tanto en el colectivo NVT como NpT, hemos usado el termostato de reescalado de velocidades *v-rescale*, siempre a la temperatura $T^* = 1,5$, que usando la ecuación (19) de conversión corresponde a $T = 179,71$ K, Para las simulaciones para el colectivo NpT hemos fijado la presión con el baróstato de Parrinello-Rahman. Antes de realizar las simulaciones NVT con el núcleo sólido sumergido en líquido tenemos que preparar el sistema. Para ello usamos un programa en Fortran que inserta el clúster. Se usan cajas cúbicas con tamaños entre $x^* \sim 30,93$ (N=27000) y $x^* \sim 41,23$ (N=64000 moléculas), imponiendo condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones. Posteriormente para acomodar las moléculas del sistema después de introducir el clúster y antes de realizar la simulación NVT configuramos los parámetros freezegrps como 'LJ' y freezedim como 'y y y' y dejamos correr una simulación de 10000 pasos. Las simulaciones del cluster inmerso en el líquido metaestable se simularon durante un máximo de 10 millones de pasos, resultando en un total de 20 ns.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Simulaciones de esferas duras en fase líquida, FCC y HCP

Empezamos con una serie de simulaciones con el objetivo de comprobar que hemos implementado correctamente el potencial de esferas pseudo-duras en el paquete de simulación GROMACS. Para ello realizamos simulaciones del líquido y de los sólidos cúbico centrado en las caras (FCC) y hexagonal compacto (HCP) en el colectivo NpT a varias presiones. En el caso del fluido el sistema cuenta con 1000 esferas, para FCC presenta 1372 y finalmente en el caso HCP son 1440. Así, tenemos en total 18 simulaciones, divididas en 3 grupos, según su estructura, y 6 presiones distintas en el rango $p^* = 12 - 17$ en unidades reducidas. A estas presiones la fase estable es el sólido FCC, ya que la presión de coexistencia se estimó en $p^*=11.65$ [21] En la tabla 1 presentamos la equivalencia de presiones en bares y unidades reducidas usando la ecuación (20) y los valores reflejados en la sección 2.6.

Tabla 1. Presiones reducidas a las que se van a realizar las simulaciones y equivalencia en bares.

P^*	P (bar)
12	7542,42
13	8170,96
14	8799,49
15	9428,03
16	10056,56
17	10685,10

Una vez realizadas las simulaciones, calculamos con la funcionalidad *gmx energy* de GROMACS la densidad de partículas para cada uno de los casos. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados del cálculo de densidades reducidas obtenidas para las fases líquida, FCC y HCP obtenidas en cada simulación. Se presentan para comparación resultados obtenidos a partir de [22] para el líquido y [23] para el sólido.

p^*	ρ^*_{LIQ}	ρ^*_{FCC}	ρ^*_{HCP}	$\rho^*_{LIQ,Speedy}$	$\rho^*_{FCC,Speedy}$	$\rho^*_{HCP,Speedy}$
12	0,941	1,039	1,039	0,947	1,048	1,048
13	0,958	1,061	1,061	0,964	1,071	1,071
14	0,974	1,080	1,080	0,980	1,090	1,090
15	0,989	1,097	1,097	0,995	1,106	1,106
16	1,002	1,112	1,112	1,009	1,122	1,122
17	1,015	1,126	1,126	1,022	1,136	1,136

En la figura 4 representamos los resultados. Se aprecia una mayor densidad para las configuraciones sólidas frente al líquido. Esto es esperable, ya que generalmente en ordenamiento cristalino el parámetro reticular, la distancia a la que se encuentran los átomos o moléculas, es menor que la distancia a la que se encuentran en un líquido, por lo que una misma cantidad de partículas ocupa un volumen menor. Además, en todos los casos crece la densidad a medida que aumenta la presión, algo de nuevo esperable.

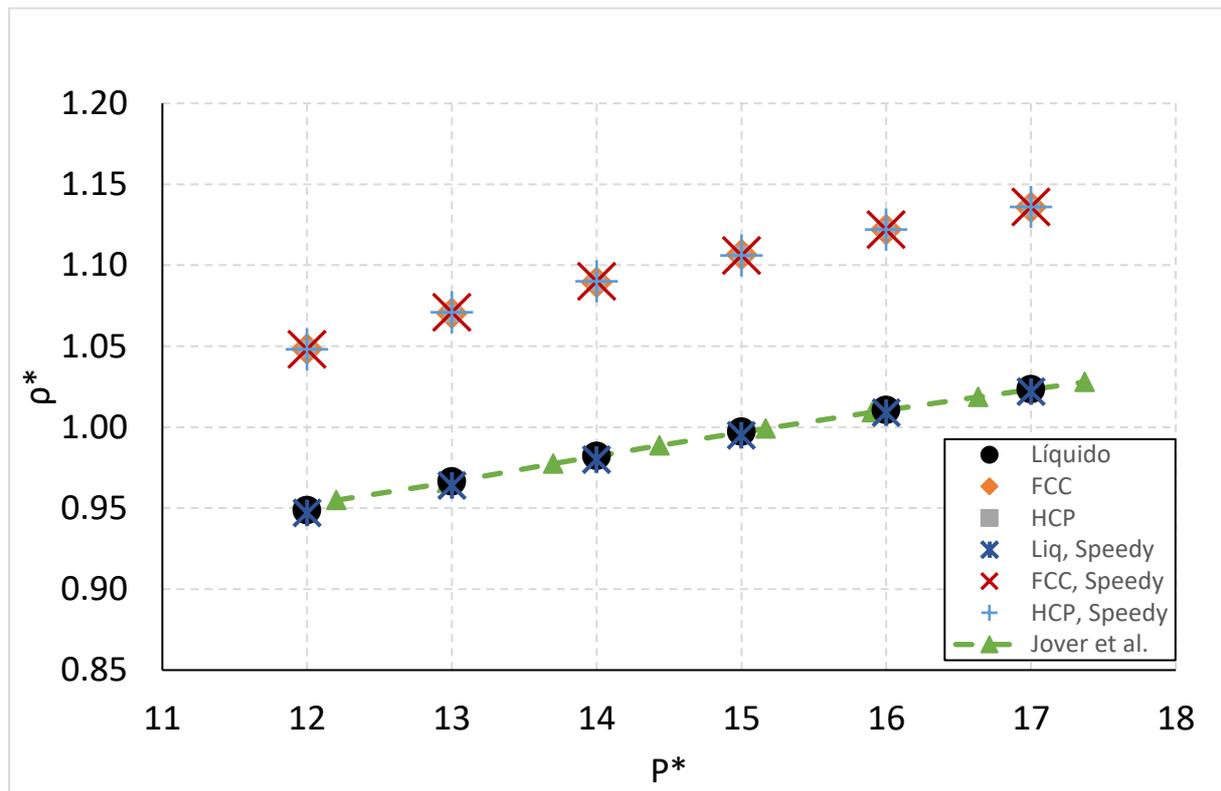


Figura 4. Representación de la densidad frente a la presión, ambas en unidades reducidas, para los resultados obtenidos de las tres configuraciones simuladas: fase líquida, FCC y HCP. Se incluyen además resultados para esferas duras obtenidos a partir de las ecuaciones de estado de Speedy, así como resultados de Jover et al. para el líquido.

A partir de los resultados vemos que, las densidades de los sólidos HCP y FCC son muy similares en todo el intervalo de presiones estudiado. Esto es debido a que las estructuras FCC y HCP proceden del apilamiento de capas hexagonales compactas. Cuando sobre una capa con ordenamiento hexagonal (A) se apila una segunda colocando las partículas en los intersticios de la primera (B) pueden ocurrir dos cosas: o bien la siguiente capa se apila de manera que las partículas ocupan el mismo orden que en la primera capa, en un patrón ABAB, formándose una estructura HCP, o bien que se ocupen los huecos intersticiales de la segunda capa, formándose un orden ABCABC que da lugar a la estructura FCC. En la Figura 5 podemos ver como se

forman ambas estructuras dependiendo de cómo se coloque la tercera capa hexagonal.

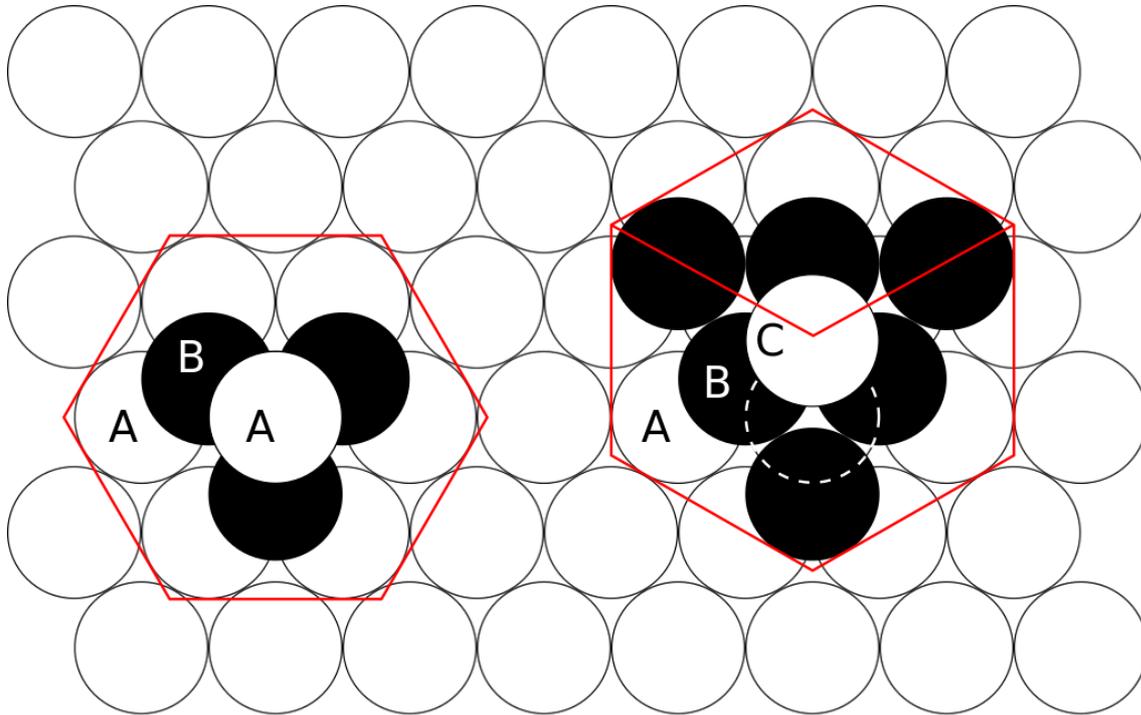


Figura 5. Ilustración de la formación de las estructuras HCP (izquierda) y FCC (derecha) apilando capas hexagonales. Imagen tomada del sitio web https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Close_packing.svg

Si comparamos los resultados de nuestras simulaciones con los obtenidos con las ecuaciones de estado de Speedy para el líquido y los sólidos FCC y HCP observamos que nuestros resultados obtenidos con el modelo de esferas pseudo-duras son muy similares a los de Speedy para esferas duras, aunque en general las densidades del líquido de esferas pseudo-duras son un 0,7% menores que para esferas duras y en el caso del sólido es un 0,9% menor en esferas pseudo-duras. Esta pequeña diferencia de presiones entre los dos modelos de potencial está en línea con lo observado en trabajos anteriores [18].

3.2 Cálculo de parámetros de orden

Las simulaciones anteriores nos servirán además para ajustar el radio de corte y los valores umbrales de los parámetros de orden. En este trabajo hemos escogido los parámetros \bar{q}_4 , \bar{q}_6 y \bar{q}_{12} . Para comprobar la validez de los parámetros de orden para diferenciar entornos sólidos y líquidos utilizaremos las simulaciones de los sistemas homogéneos: líquido, sólido FCC y sólido HCP a $p=17$, descritas en la sección 3.1 anterior. Analizamos los parámetros \bar{q}_4 , \bar{q}_6 y \bar{q}_{12} con 1000 configuraciones de las trayectorias. En este cálculo es fundamental identificar los primeros vecinos de cada molécula y para ello calculamos la función de distribución radial $g(r)$ usando

Gromacs. Consideramos la distancia de corte para el cálculo, a la que llamamos r_{cut} , con el primer mínimo de la función de distribución radial.

Como podemos ver en la Figura 6 la función de distribución radial tiene un comportamiento muy similar para las dos estructuras cristalinas, FCC y HCP a distancias cortas por lo que el valor de este punto mínimo es muy cercano. En el caso del líquido se alcanza a una distancia algo mayor, algo esperable debido a que por lo general las fases sólidas son más compactas que un líquido y por lo tanto tienen a sus moléculas vecinas más cercanas.

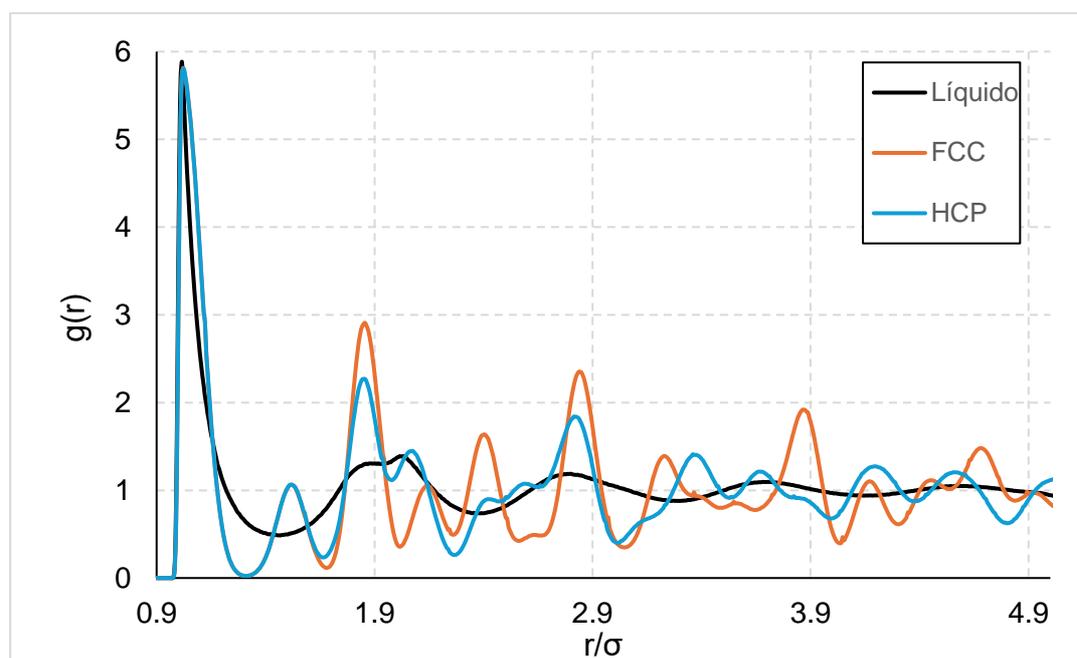


Figura 6. Representación de la función de distribución radial $g(r)$ frente a la distancia en unidades reducidas con $\sigma=0,3405$ nm, para un sistema de esferas duras líquido, en negro, estructura centrada en las caras (FCC), en naranja, y estructura hexagonal compacta (HCP), en celeste, simuladas a la presión $p^*=17$.

De la medida del punto mínimo de la función de distribución radial para los tres sistemas, al no ser coincidentes, tomamos el valor medio de ellos como el radio de corte para todos los cálculos posteriores. En la tabla 3 mostramos los datos para cada punto y el valor medio final.

Tabla 3. Valores de r_{cut} , en unidades reducidas, medidos como el punto en que se alcanza el primer mínimo en la función de distribución radial $g(r)$ para un sistema de esferas duras líquido (1000 moléculas), sólido FCC (1372 moléculas) y sólido HCP (1440 moléculas).

	r_{cut}
FCC	1,3087
HCP	1,3066
Fluido	1,4297
Media	1,3483

Una vez que hemos determinado el radio de corte para vecinos próximos, calculamos los parámetros de orden \bar{q}_4 , \bar{q}_6 y \bar{q}_{12} en las trayectorias del líquido y de los sólidos FCC y HCP. Representamos un en un mapa los valores de \bar{q}_4 , \bar{q}_6 para cada una de las partículas en estos tres sistemas. Representando estos pares para los tres sistemas analizados, como se muestra en la Figura 7, vemos que los puntos se agrupan en 3 zonas diferenciadas según la estructura del sistema. De esta forma podemos usar los parámetros de orden para distinguir qué tipo de orden local hay en torno a cada partícula del sistema.

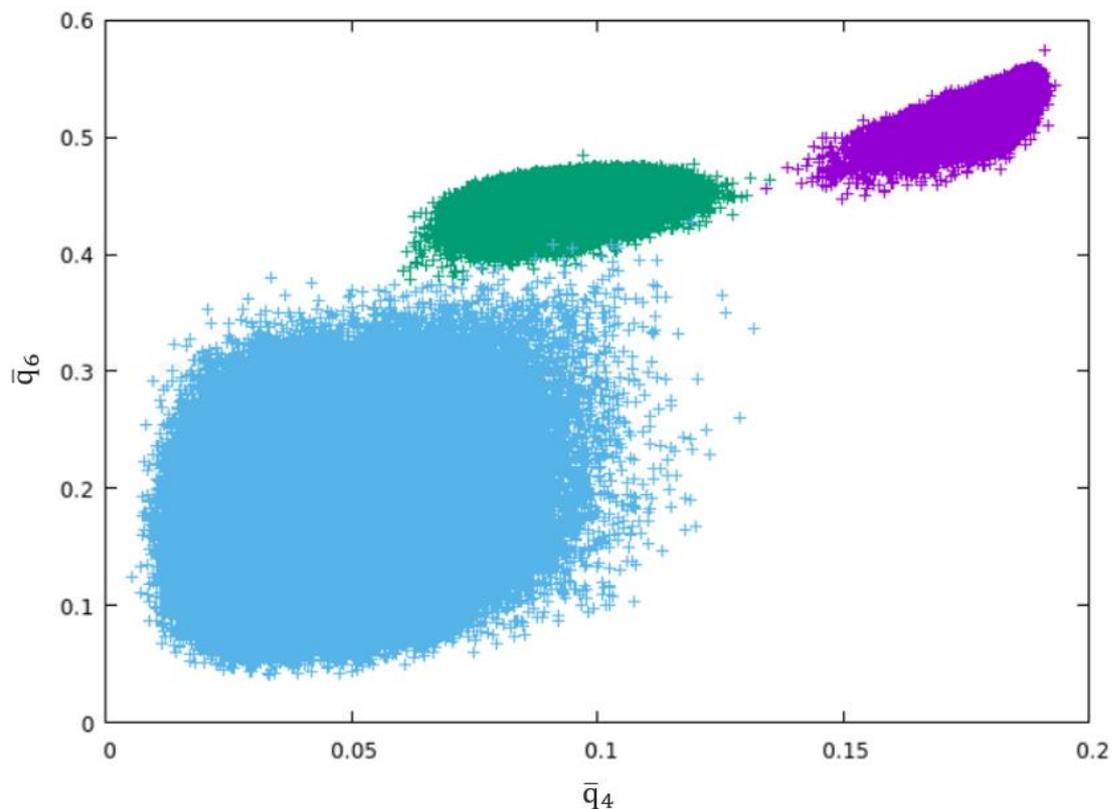


Figura 7. Representación de los pares \bar{q}_6 - \bar{q}_4 para todas las moléculas de tres sistemas de esferas duras en fases líquida (azul), HCP (verde) y FCC (morado) equilibrados en todos los casos a la presión $p^*=17$.

Es importante señalar que no todos los parámetros nos son igual de útiles para la distinción. Si nos fijamos en el mapa de la Figura 7 podemos ver que el parámetro \bar{q}_6 nos sirve para diferenciar las partículas que conforman una estructura sólida de las partículas líquidas. Mientras que el parámetro \bar{q}_4 nos sirve para distinguir entre las partículas sólidas que forman una estructura FCC o HCP.

Para hacer estas distinciones necesitamos saber el valor del parámetro de orden que marca la frontera entre fases. Sin embargo, vemos que existe cierta superposición de puntos entre las agrupaciones. Así, por ejemplo, vemos que algunas moléculas de la simulación del estado líquido presentaban un valor de \bar{q}_6 similar a los \bar{q}_6 correspondientes a las fases sólidas FCC y HCP. En todos los análisis de parámetro

de orden se identifican equivocadamente el estado de algunas de las partículas. Para determinar el valor límite del parámetro de orden, $\bar{q}_{x,limit}$, en cuestión que marcará la frontera entre dos fases, realizamos un análisis del mislabelling, es decir, de las moléculas que no se han identificado correctamente.

El análisis de mislabelling consiste en contar el número de moléculas que se identifican correctamente en cada grupo. Tomando en consideración dos estados y un solo parámetro escogeremos como valor límite del parámetro aquél que minimice las moléculas mal etiquetadas para ambas fases. En las figuras 8 y 9 podemos ver el resultado para los parámetros \bar{q}_6 y \bar{q}_4 respectivamente.

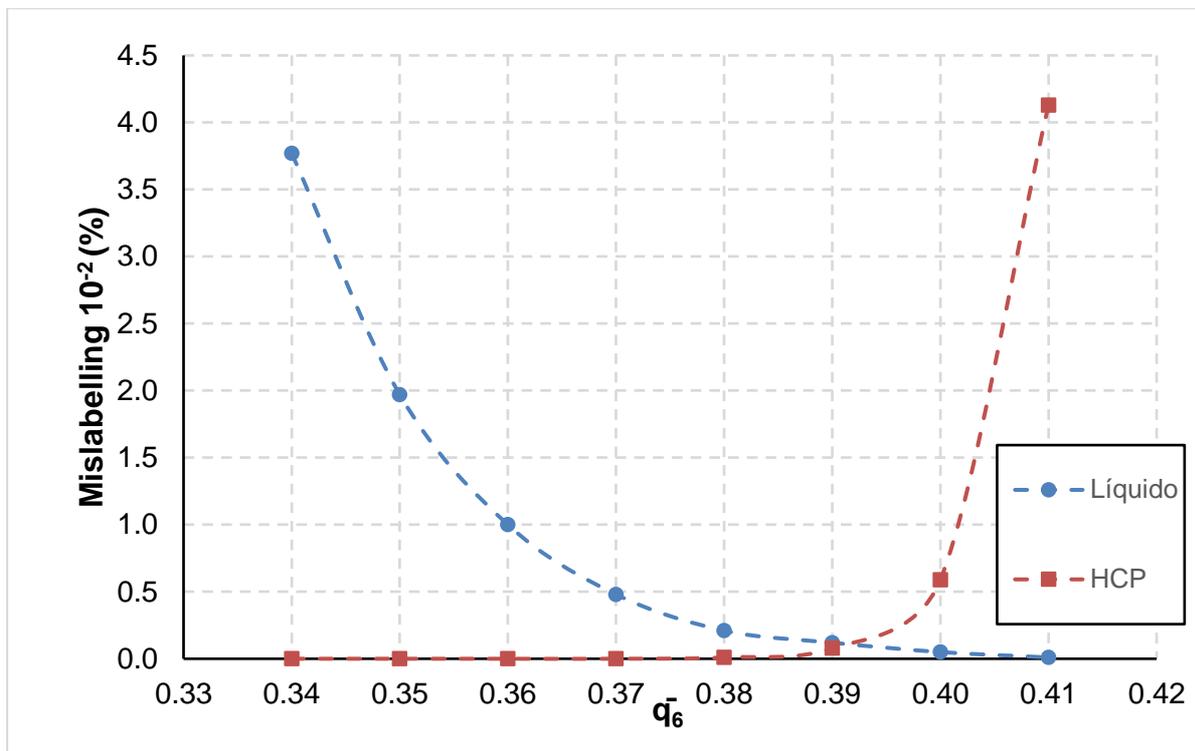


Figura 8. Representación del mislabelling entre los puntos correspondientes a las fases líquidas y sólidas (HCP y FCC) para el parámetro de orden \bar{q}_6 . El cruce se da aproximadamente en $\bar{q}_6 = 0,39$.

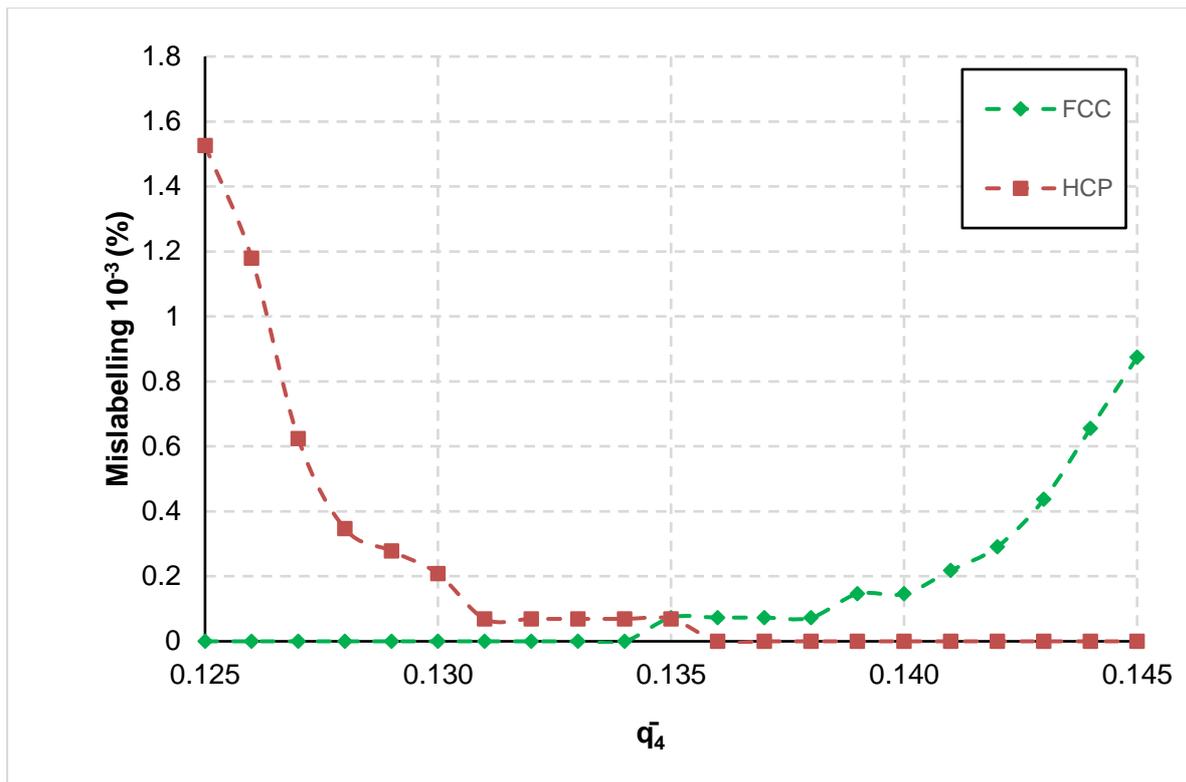


Figura 9. Representación del mislabelling entre los puntos correspondientes a las fases FCC y HCP para el parámetro de orden \bar{q}_4 . El cruce se da aproximadamente en $\bar{q}_4 = 0,135$.

El mismo análisis se ha hecho también para el parámetro de orden \bar{q}_{12} del que esperamos nos permita identificar mejor las partículas sólidas en núcleos policristalinos respecto a \bar{q}_6 . En la figura 10 representamos el mapa \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 y en la figura 11 el análisis de mislabelling.

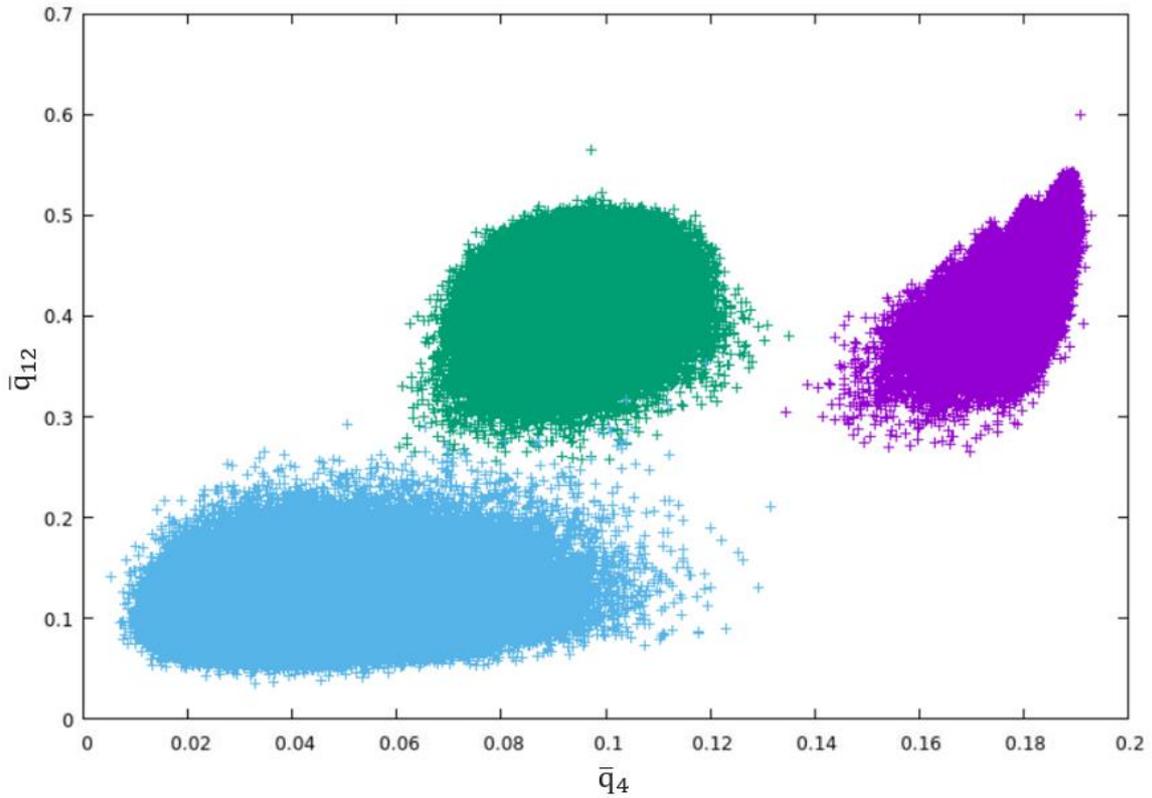


Figura 10. Representación de los pares \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 para todas las moléculas de tres sistemas de esferas duras en fases líquida (azul), HCP (verde) y FCC (morado) equilibrados en todos los casos a la presión $p^*=17$.

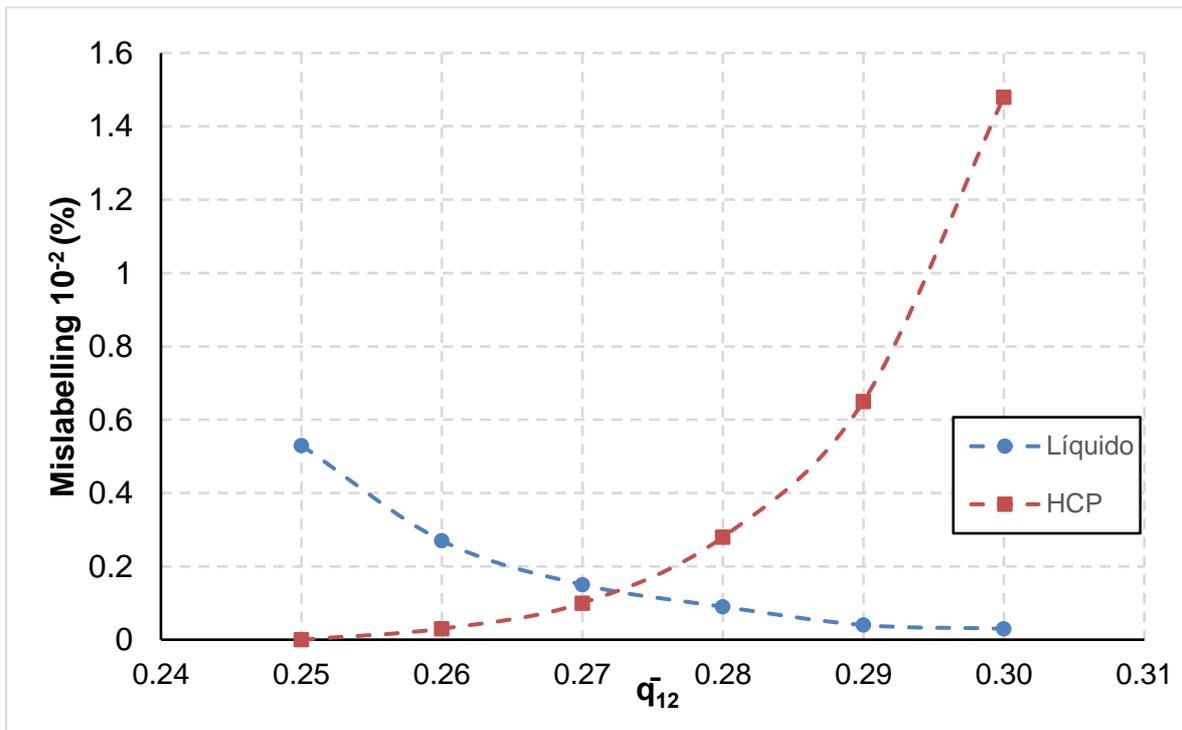


Figura 11. Representación del mislabelling entre los puntos correspondientes a las fases líquidas y sólidas (FCC y HCP) para el parámetro de orden \bar{q}_{12} . El cruce se da aproximadamente en $\bar{q}_{12} = 0,27$.

Para los parámetros \bar{q}_6 y \bar{q}_{12} , como podemos ver en la figura 8 y figura 11, existe un corte claro entre los conteos de las fases líquida y el sólido (HCP+FCC) que nos daría el valor límite de los parámetros de orden. Sin embargo, en el caso del parámetro \bar{q}_4 , que se muestra en la figura 9, es más complejo ya que en la zona cercana al límite se cuentan menos de diez puntos que cruzan, llegando a una zona en la que solo tenemos dos puntos mal etiquetados por lo que tenemos un rango relativamente amplio con un porcentaje constante. Sabemos que el punto mínimo está entre $\bar{q}_4 = 0,134$ y $\bar{q}_4 = 0,136$ por lo que se escoge el valor medio $\bar{q}_{4,\text{límite}} = 0,135$. En la tabla 4 podemos ver, señalado como valor medio al valor que se usará como $\bar{q}_{\text{límite}}$ para cada parámetro.

Tabla 4. Resultados del análisis de mislabelling. Se muestran las cotas inferior y superior, así como el valor medio para cada parámetro de orden 4, 6 y 12. El valor medio será el límite escogido para cada caso.

	Cota inferior	Cota superior	Valor medio
$\bar{q}_{4,\text{límite}}$	0,13	0,14	0,135(5)
$\bar{q}_{6,\text{límite}}$	0,39	0,40	0,395(5)
$\bar{q}_{12,\text{límite}}$	0,27	0,28	0,275(5)

3.3 Semilla de cristal FCC

En este primer caso partimos de un cristal con una estructura FCC. Las muestras se recortaron como esferas de distintos radios. Usamos la muestra I, de menor tamaño, y que contiene 3067 esferas en un sistema total de 27000. La muestra II es mayor, de 7236 esferas, y la probamos en un sistema total de 64000. En la tabla podemos ver un resumen de las condiciones iniciales:

Tabla 5. Condiciones iniciales de simulación NVT para los clústeres FCC probados. P^*_{ini} indica la presión de equilibrio del líquido, $N_{\text{Sol,ini}}$ el número de moléculas del sólido inicial y N_{Total} el número de moléculas del sistema.

Caso	P^*_{ini}	$N_{\text{Sol,ini}}$	N_{Total}
I	13,00	3067	27000
II	13,75	7236	64000

En ambos sistemas se llevaron a cabo simulaciones de 10 millones de pasos (equivalentes a 20 ns). Una vez terminadas, podemos hacer un análisis de parámetros de orden con las trayectorias de las moléculas (Figura 12 y Figura 13). De esta forma podemos conocer el tamaño del clúster y su estructura. En los dos casos presentados,

el equilibrio se alcanza aproximadamente a partir de los 5 ns. Tomamos los valores medios del número de moléculas en el clúster a partir de ese momento. La presión se calcula usando la funcionalidad de Gromacs *gmx energy* y de igual modo promediamos a partir de los 5 ns. En las siguientes tablas se muestran los resultados del análisis usando los parámetros \bar{q}_6 (Tabla 6) y \bar{q}_{12} (Tabla 7) así como la presión de equilibrio del sistema.

Tabla 6. Presión de equilibrio del sistema y tamaño de clústeres FCC usando \bar{q}_6, \bar{q}_4 . Los subíndices FCC y HCP indican el número de moléculas pertenecientes a esas estructuras según el análisis de parámetros de orden.

Caso	P^*_{Eq}	$N_{Sol,eq}$	$N_{FCC,eq}$	$N_{HCP,eq}$
I	12,96	3530	2675	855
II	12,50	11256	9906	1350

Tabla 7. Presión de equilibrio del sistema y tamaño de clústeres FCC usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 . Los subíndices FCC y HCP indican el número de moléculas pertenecientes a esas estructuras según el análisis de parámetros de orden.

Caso	P^*_{Eq}	$N_{Sol,eq}$	$N_{FCC,eq}$	$N_{HCP,eq}$
I	12,96	3302	2584	718
II	12,50	10476	9432	1044

Vemos según los datos de la tabla 6 y la tabla 7 que el número de partículas consideradas sólidas disminuyen usando los parámetros de orden $\bar{q}_{12}-\bar{q}_4$ siendo un 6,5% menor (en el caso I) y un 6,9% menor (caso II). Las partículas etiquetadas como FCC son un 3,4% menor (caso I) y un 4,8% menor (caso II). Las partículas etiquetadas como HCP son un 16% menor (caso I) y un 22% menor (caso II). Pese a que la semilla en origen era monocristalina FCC vemos que se etiqueta entre un 24% y 21% (para el caso I) 12% y un 16% (para el caso II) de partículas como HCP. En el proceso de crecimiento del cristal algunas partículas en la superficie reorganizaron su estructura, ya que la inmensa mayoría de las partículas etiquetadas como HCP se encuentran en la superficie del clúster.

En la Figura 12 y Figura 13 se representa la evolución a lo largo del tiempo del tamaño del clúster.

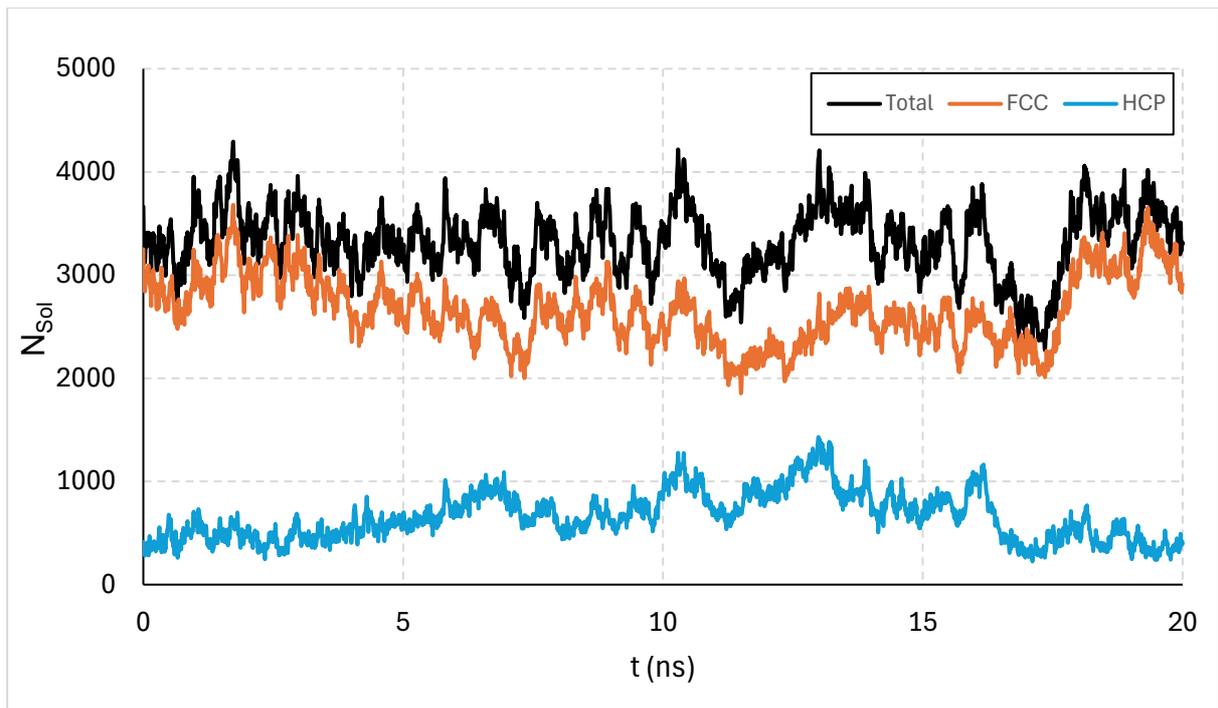


Figura 12. Evolución del tamaño de clúster para el caso I. Los resultados son los correspondientes al análisis usando $\bar{q}_{12}-\bar{q}_4$.

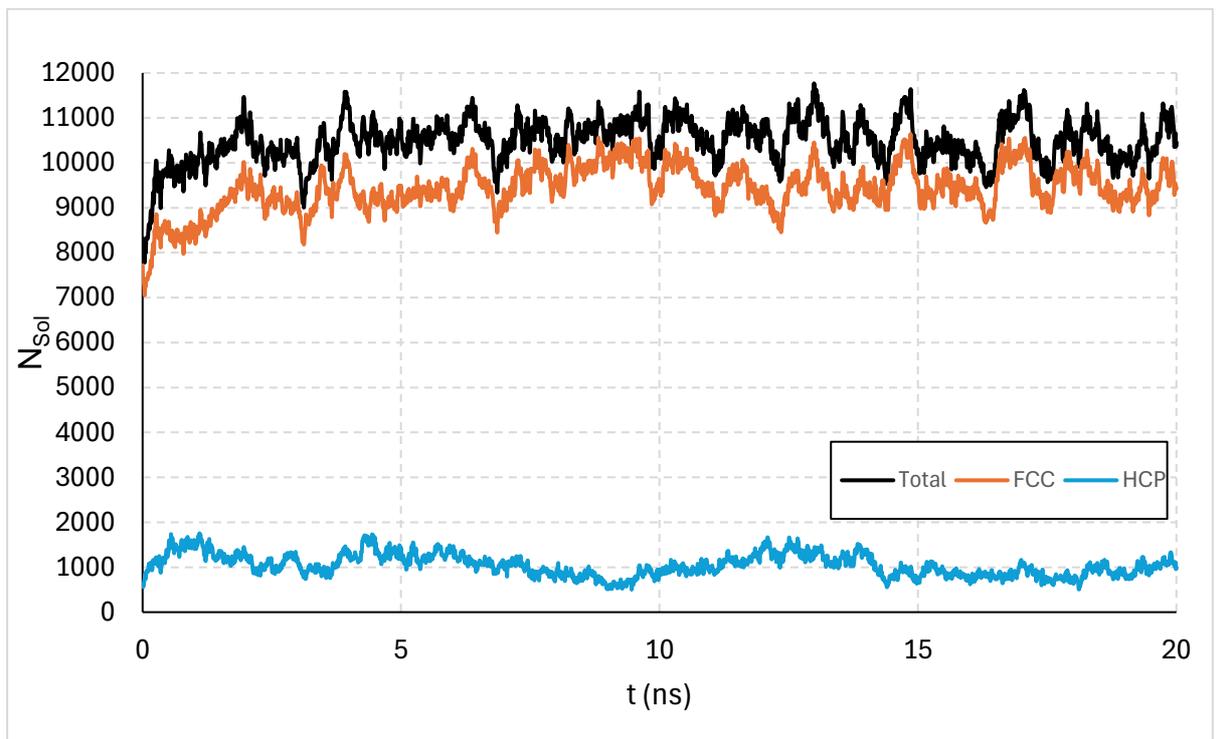


Figura 13. Evolución del tamaño de clúster para el caso II. Los resultados son los correspondientes al análisis usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 .

En ambos casos es importante comprobar que el clúster no sobrepase las paredes del sistema y que su forma sea aproximadamente esférica. Para asegurarnos de esto representamos la configuración final del sistema. En la figura 14 podemos ver una

imagen en el plano xy. Ambos clústeres poseen una forma aproximadamente esférica y no ocupan toda la caja de simulación; existe cierta distancia entre el clúster y sus imágenes periódicas que garantizan que no existe interacción entre ellos.

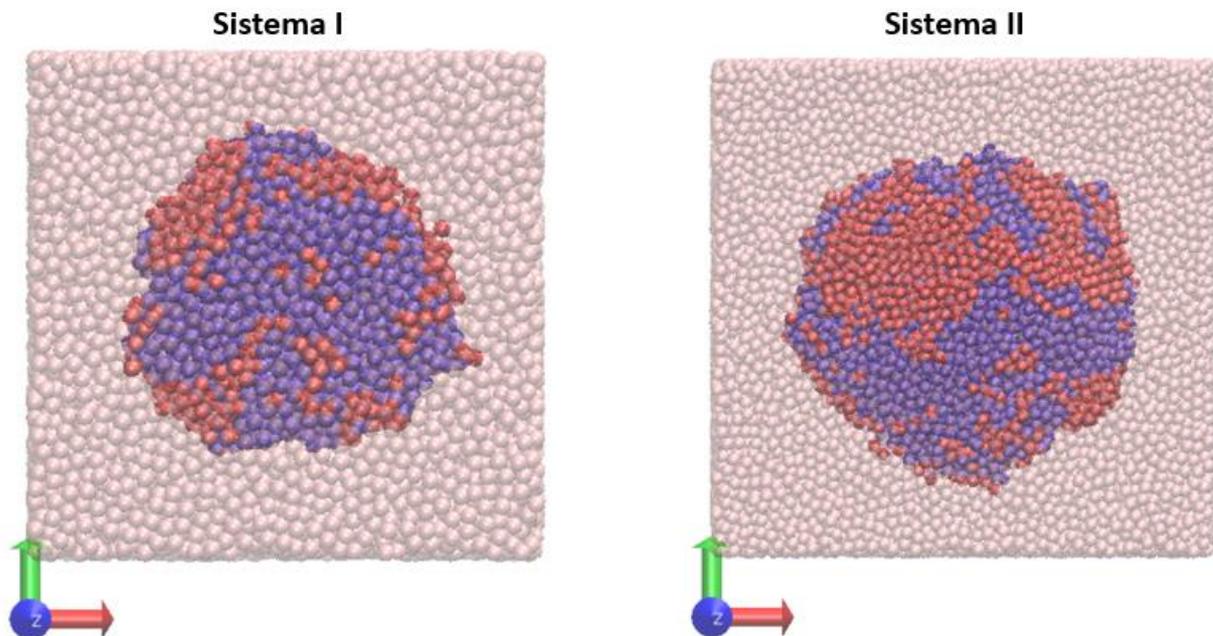


Figura 14. Representación de la configuración de los sistemas en el último instante de la simulación. Las partículas rojas son partículas etiquetadas como HCP con los parámetros \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 , las azules son partículas etiquetadas como FCC y las rosas son partículas etiquetadas como líquidos. Este sistema corresponde a los casos I y II en las tablas 5-7.

A partir de los resultados obtenidos de presión del sistema y tamaño del núcleo en el equilibrio podemos hacer una comparación con los obtenidos en el artículo de Montero de Hijes et al. [24] donde se simulan distintos clústeres de cristales con estructura FCC en el colectivo NVT. Estos datos se muestran en la Figura 15. Vemos que los resultados obtenidos concuerdan con los que aporta el artículo. Estos resultados prueban que el protocolo que utilizamos para equilibrar el núcleo cristalino es el adecuado.

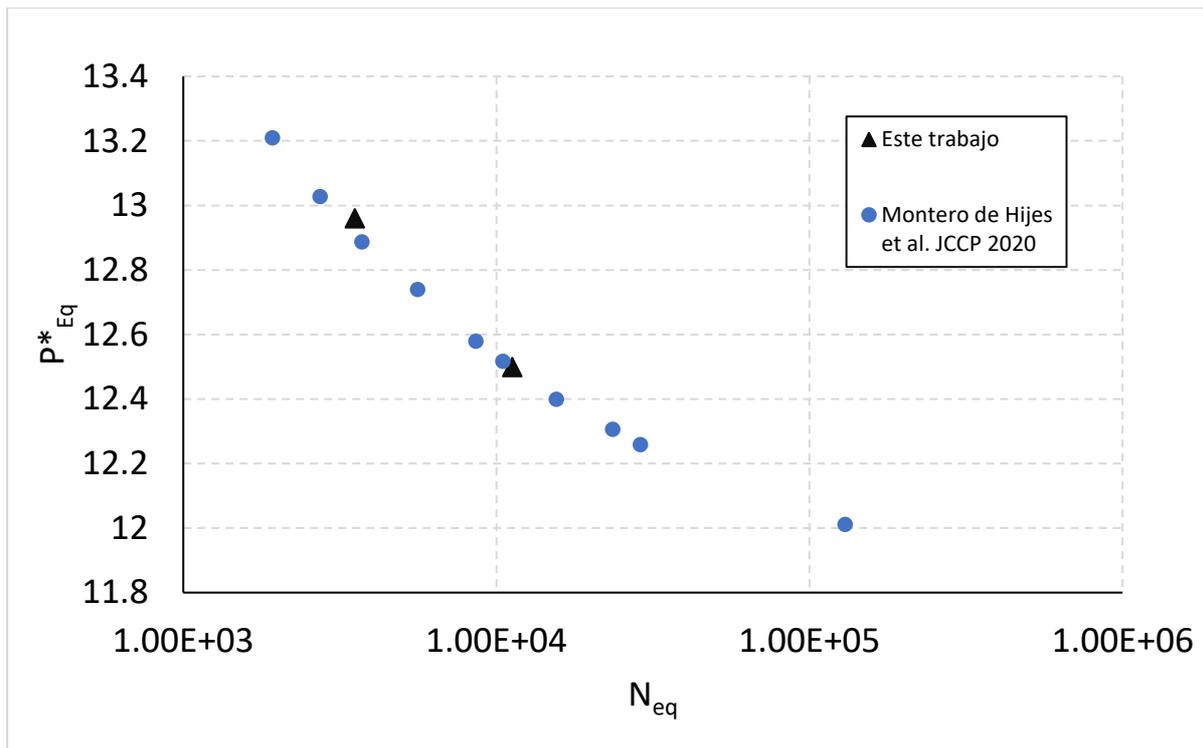


Figura 15. Representación de la presión de equilibrio del sistema frente al tamaño del clúster (según parámetro \bar{q}_6) en simulaciones de Seeding NVT utilizando semillas formadas por un único cristal de tipo FCC. Se muestran los puntos obtenidos en un trabajo previo de *Montero et al.* junto con el resultado de este trabajo.

3.4 Semilla de cristalización espontánea

En este apartado presentamos los resultados de las simulaciones en el colectivo NVT con semillas policristalinas, que presentan estructuras locales FCC y HCP. Las semillas usadas fueron generadas mediante cristalización espontánea en simulaciones previas a este trabajo [10]. De igual manera que en el caso anterior empleamos dos sistemas de distinto tamaño, con 27000 y 64000 esferas duras. En cada simulación es posible variar la presión inicial del sistema y el tamaño del clúster. No todos los casos posibles son de equilibrio; generalmente el clúster sólido funde o su tamaño supera en equilibrio un 20% del total de moléculas del sistema. Es por ello que necesitamos llevar a cabo 22 simulaciones en total, 9 en el caso del sistema más pequeño y 13 para el sistema mayor, para encontrar solo 2 casos de equilibrio estable del sólido durante los 10 millones de pasos que dura cada simulación. En la tabla se presentan los resultados de cada simulación. De los resultados en esta tabla puede inferirse que si queremos obtener un clúster de equilibrio más grande podemos: 1) mantener fija $p_{inicial}$ y aumentar $N_{Clúster,inicial}$ (por ejemplo, los casos 6, 7 y 8 muestran que el cluster solo equilibra cuando su tamaño inicial supera cierto umbral) o 2) mantener fijo $N_{Clúster,inicial}$ y disminuir $p_{inicial}$ (por ejemplo, los casos 11, 15, 18 y 22 muestran que el tamaño de cluster se reduce al reducir $p_{inicial}$).

Tabla 8. Simulaciones realizadas con semillas policristalinas (FCC+HCP). En negrita se resaltan los casos que cumplen las condiciones deseadas.

Índice	N _{Total}	p _{Inicial}	N _{Clúster,inicial}	Resultado
1	27000	13,00	2115	Funde
2	27000	13,00	2551	Funde
3	27000	14,00	2551	Funde
4	27000	14,00	3152	Funde
5	27000	14,50	3152	Equilibra, pero supera el 20%
6	27000	15,00	1572	Funde
7	27000	15,00	1838	Funde
8	27000	15,00	2115	Equilibra
9	27000	16,00	2115	Equilibra, pero supera el 20%
10	64000	14,00	2115	Funde
11	64000	14,00	6696	Equilibra
12	64000	14,25	2115	Funde
13	64000	14,50	2115	Funde
14	64000	14,50	3152	Equilibra, pero supera el 20%
15	64000	14,75	6696	Equilibra, pero supera el 20%
16	64000	15,00	1572	Funde
17	64000	15,00	2115	Funde
18	64000	15,00	6696	Equilibra, pero supera el 20%
19	64000	16,00	2115	Funde
20	64000	16,00	4484	Equilibra, pero supera el 20%
21	64000	16,00	5625	Equilibra, pero supera el 20%
22	64000	16,00	6696	Equilibra, pero se hace cilíndrico

De nuevo, para los casos III y IV (8 y 11, respectivamente en la tabla 8) se realizaron simulaciones de 10 millones de pasos y tomamos los valores medios de la presión, calculada usando *gmx energy*, y el número de moléculas en el clúster desde ese momento. Presentamos en las tablas 9 y 10 el número de partículas etiquetadas como FCC o HCP en los clústeres según el análisis de parámetro de orden usando \bar{q}_6 (tabla 9) o \bar{q}_{12} (tabla 10).

Tabla 9. Presión de equilibrio del sistema y tamaño de clústeres de cristalización espontánea (FCC+HCP) usando \bar{q}_6 , \bar{q}_4 . Los subíndices FCC y HCP indican el número de moléculas pertenecientes a esas estructuras según el análisis de parámetros de orden.

Caso	P* _{Eq}	N _{Sol,eq}	N _{FCC,eq}	N _{HCP,eq}
III	12,96	5658	3139	2518

IV	12,50	11791	7558	4232
----	-------	-------	------	------

Tabla 10. Presión de equilibrio del sistema y tamaño de clústeres de cristalización espontánea (FCC+HCP) usando \bar{q}_{12} , \bar{q}_4 . Los subíndices FCC y HCP indican el número de moléculas pertenecientes a esas estructuras según el análisis de parámetros de orden.

Caso	P^*_{Eq}	$N_{Sol,eq}$	$N_{FCC,eq}$	$N_{HCP,eq}$
III	12,96	5432	3023	2409
IV	12,50	11399	7304	4096

A partir de los datos de la tabla 9 y la tabla 10 vemos que, igual que en los casos I y II, el número de partículas etiquetadas como sólidas en total es menor cuando se usa \bar{q}_{12} que cuando se usa \bar{q}_6 . En el caso III, el número de partículas etiquetadas como sólidas es un 4% menor y lo mismo ocurre para las etiquetadas como FCC (3,3% menos) como HCP (4,4% menos). Para el caso IV el total de partículas consideradas sólidas disminuye un 3,3% usando \bar{q}_{12} , frente a \bar{q}_6 , siendo un 3,3% menos las partículas etiquetadas como FCC e igualmente un 3,3% menos las etiquetadas como HCP.

En la figura 16 y figura 17 podemos ver la evolución a lo largo del tiempo del tamaño del clúster. Comparadas con el crecimiento de los clústeres de cristal FCC presentados en la figura 12 y figura 13 vemos que el crecimiento de estos clústeres es mayor y muy abrupto en los primeros nanosegundos de la simulación. Vemos como el clúster en equilibrio casi triplica, su tamaño frente al clúster inicial.

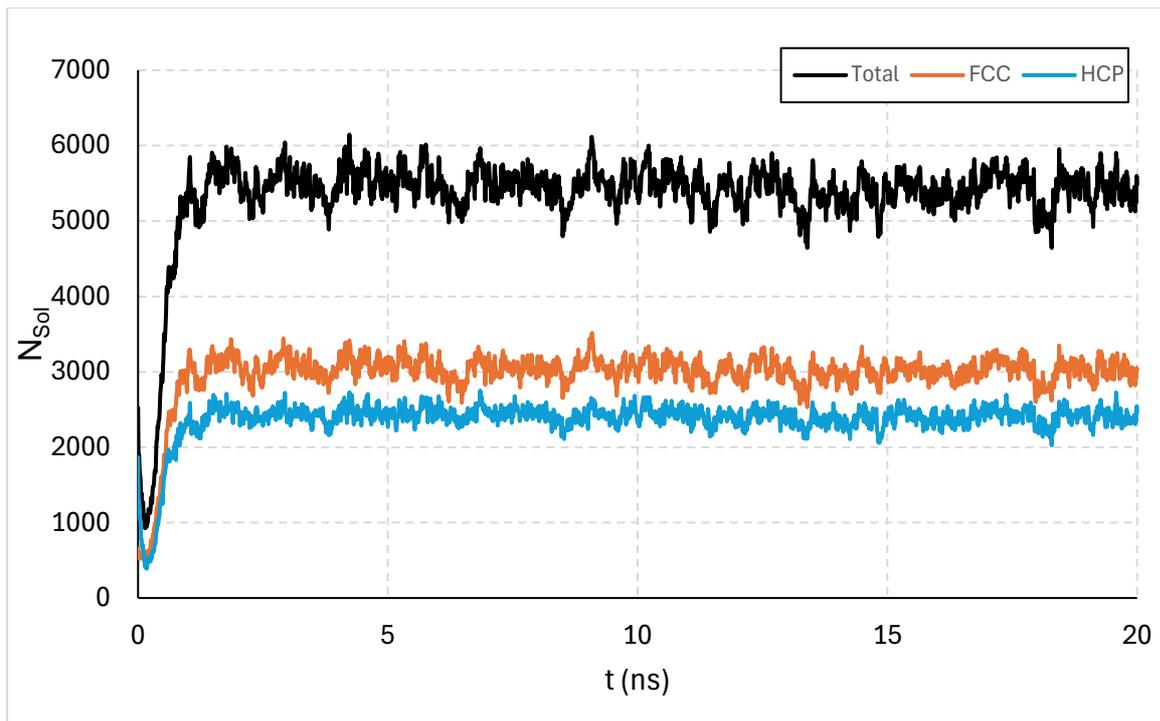


Figura 16. Evolución del tamaño de clúster para el caso III. Los resultados son los correspondientes al análisis usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 .

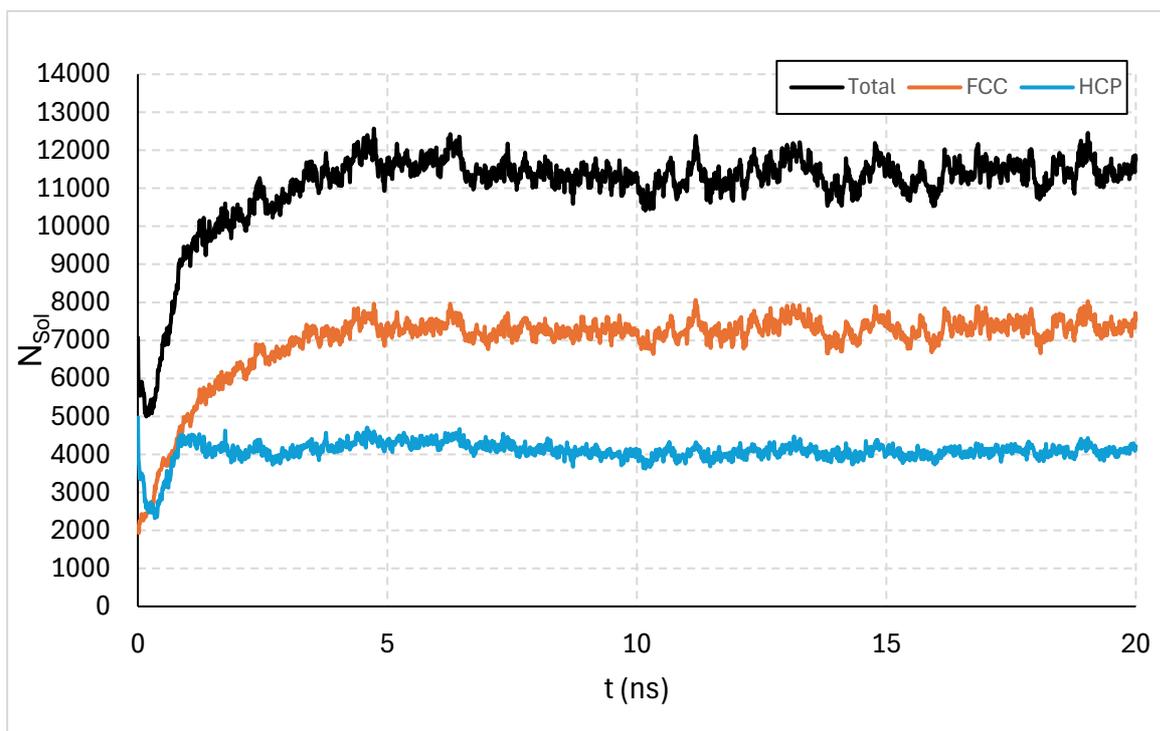


Figura 17. Evolución del tamaño de clúster para el caso IV. Los resultados son los correspondientes al análisis usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 .

Como en el caso anterior, es importante representar la situación final de la simulación para comprobar que el clúster no pierde esfericidad ni sobrepasa las paredes. En la

figura 18 se presentan las configuraciones finales, donde podemos ver que ambos clústeres cumplen las condiciones de forma y tamaño.

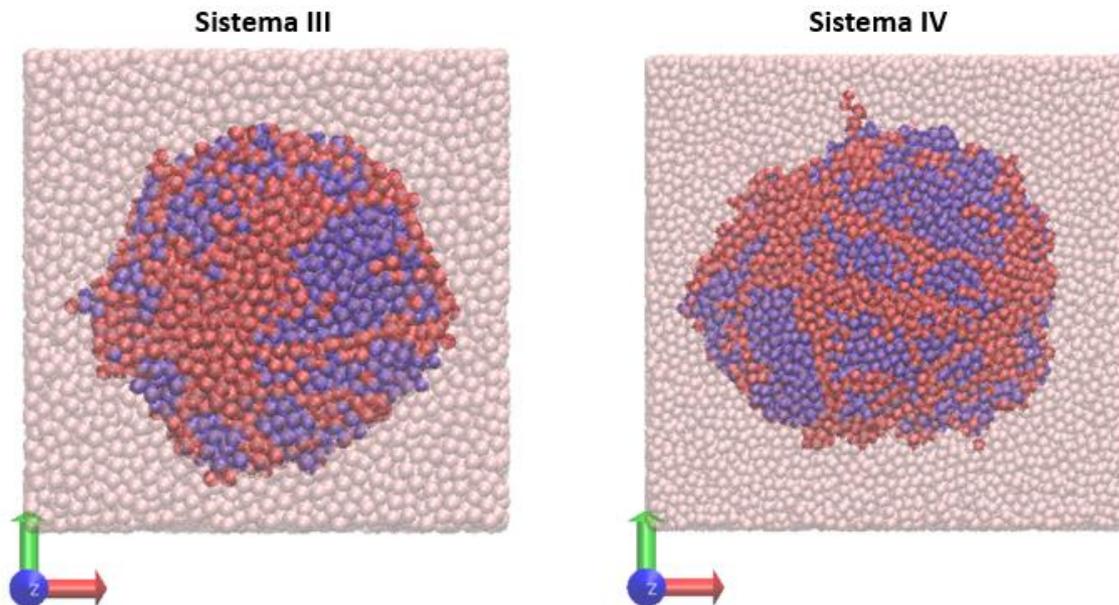


Figura 18. Representación de la configuración de los sistemas en el último instante de la simulación. Las partículas rojas son partículas etiquetadas como HCP con los parámetros \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 , las azules son partículas etiquetadas como FCC y las rosas son partículas etiquetadas como líquidos. Este sistema corresponde a los casos III y IV en las tablas 8-10.

Finalmente, en la figura 19 representamos el tamaño del clúster frente a la presión en equilibrio. Comparados, como en la figura 14, con los resultados obtenidos por Montero de Hijes para un monocristal FCC podemos ver que los resultados son del mismo orden, pero se salen de la tendencia, en comparación a nuestro resultado previo para un cristal FCC que reproducía los resultados previos. Con semillas policristalinas el sistema equilibra a presiones mayores manteniendo el tamaño de clúster. Para el sistema pequeño la presión de equilibrio es un 1,3% mayor, mientras que para el sistema grande es aproximadamente un 1,2%.

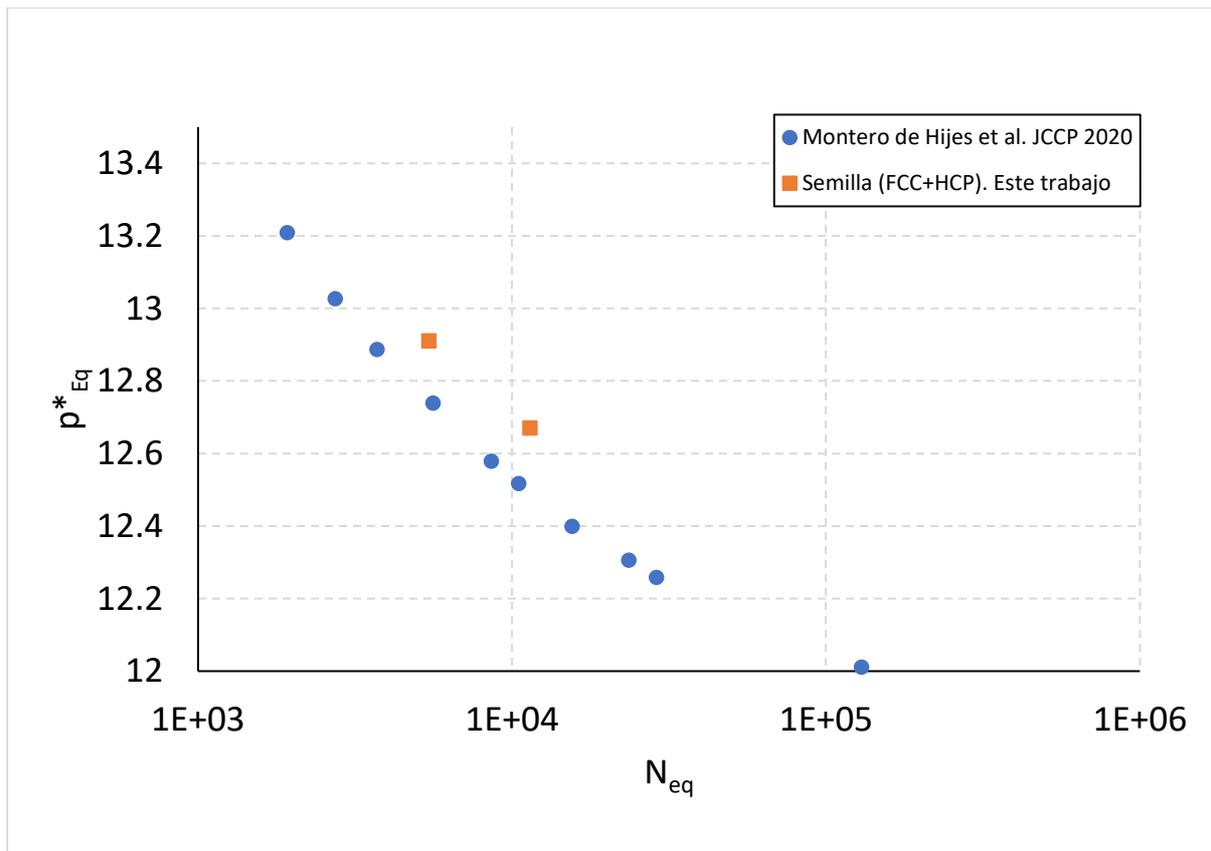


Figura 19. Representación de la presión de equilibrio del sistema frente al tamaño del clúster (según el parámetro \bar{q}_{12}) en simulaciones de Seeding NVT utilizando semillas formadas por policristal (FCC+HCP) obtenidos a través de cristalización espontánea. Se muestran los puntos obtenidos en un trabajo previo de *Montero et al.* para un cristal FCC junto con el resultado de este trabajo.

3.5 Semilla de cristal de icosaedros de Mackay

Finalmente vamos a insertar semillas formadas con icosaedros de Mackay. Partimos de distintos núcleos con un ordenamiento particular generado con un procedimiento que apila las esferas como icosaedros de Mackay. Estas configuraciones tienen un número de esferas permitido, por lo que el número de partículas en la semilla es un parámetro no tan flexible como en casos anteriores. En la figura 20 y la figura 21 podemos ver la representación de un icosaedro de Mackay perfecto. Sobre el icosaedro se han realizado análisis de parámetros de orden usando \bar{q}_6 - \bar{q}_4 así como \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 .

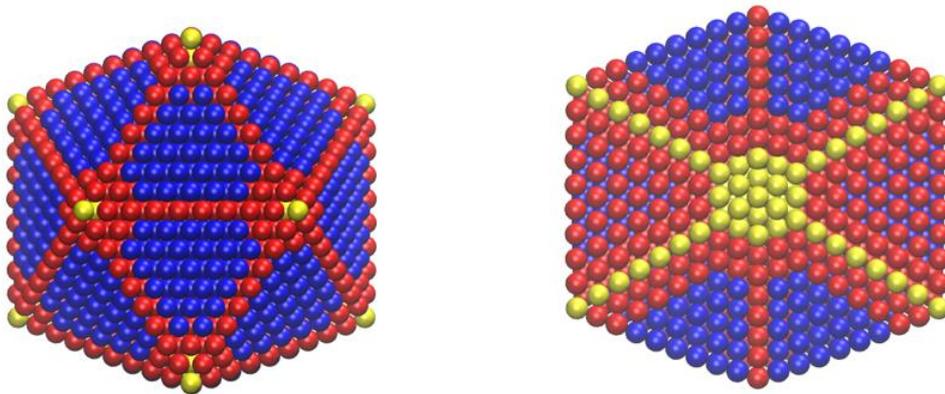


Figura 20. Configuración de un icosaedro de Mackay perfecto con 2869 esferas. Se muestra la superficie (izquierda) y la sección transversal (derecha). Las esferas etiquetadas como FCC se muestran en azul, HCP en rojo y líquido en amarillo según un análisis usando los parámetros de orden \bar{q}_6 - \bar{q}_4 .

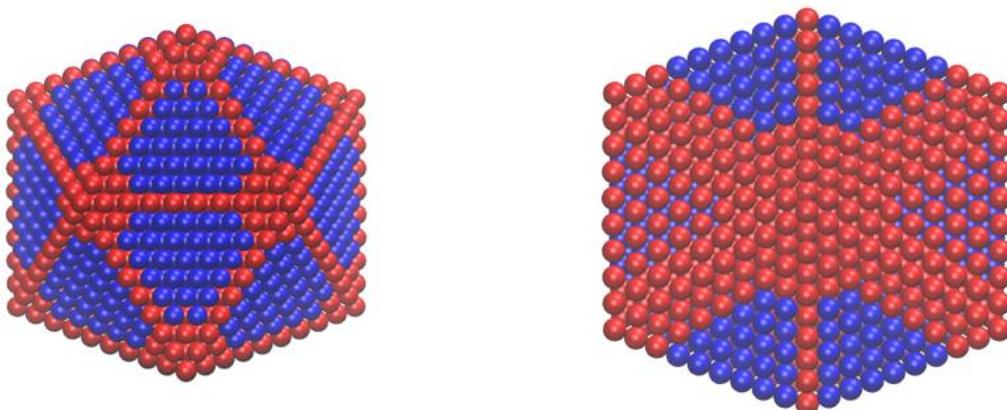


Figura 21. Configuración de un icosaedro de Mackay perfecto con 2869 esferas. Se muestra la superficie (izquierda) y la sección transversal (derecha). Las esferas etiquetadas como FCC se muestran en azul, HCP en rojo según un análisis usando los parámetros de orden \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 .

En el caso del análisis con los parámetros de orden \bar{q}_6 - \bar{q}_4 (Figura 20) vemos cómo algunas partículas dentro del icosaedro son etiquetadas como líquido. Especialmente aquellas que se encuentran en los ejes de simetría y alrededor del centro. Sin embargo, como vemos en la Figura 21, para un análisis con los parámetros de orden \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 todo el clúster se etiqueta como partículas sólidas y las que anteriormente se marcaban como líquido ahora se etiquetan como HCP. Es por esto por lo que usamos el parámetro de orden \bar{q}_{12} para los análisis además de \bar{q}_6 .

Como en el caso previo de semillas policristalinas fueron necesarios varios intentos hasta dar con configuraciones que se mantuvieran estables y cumplieran las condiciones buscadas, ya mencionadas previamente, de no sobrepasar las paredes, ni un tamaño del 20% del total de partículas, ni perder la forma esférica antes del final de la simulación. Las simulaciones tomaron como en los casos anteriores un total de 10 millones de pasos y nuevamente tomamos los valores medios de la presión usando *gmx energy* y el número total de partículas a partir de los 5 ns. En la tabla 11 se muestran los casos simulados y casos de éxito.

Tabla 11. Simulaciones realizadas con semillas de icosaedros de Mackay. En negrita se resaltan los casos que cumplen las condiciones deseadas.

Índice	N _{Total}	p _{Inicial}	N _{Clúster, inicial}	Resultado
1	27000	13	3871	Funde
2	27000	15	2057	Equilibra
3	27000	15	2869	Funde
4	27000	16	2057	Funde
5	27000	16	2869	Funde
6	64000	14	8271	Equilibra
7	64000	16	2057	Funde

Una vez más, para los casos V y VI (2 y 4, respectivamente, en la tabla 11) se realizaron simulaciones de 10 millones de pasos y tomamos los valores medios de la presión y el número de moléculas en el clúster desde ese momento. Presentamos en las tablas 12 y 13 el número de partículas etiquetadas como FCC o HCP en los clústeres según el análisis de parámetro de orden usando \bar{q}_6 (tabla 9) o \bar{q}_{12} (tabla 10). Según los resultados de la tabla 12 y tabla 13 vemos que el número de partículas etiquetadas como sólidas en total es prácticamente idéntica para el caso VI (0,06% menor usando \bar{q}_{12} , \bar{q}_4) pero sin embargo el cambio en las etiquetas es notorio: se etiquetan un 3,3% menos de partículas como FCC al tiempo que el número de partículas etiquetadas como HCP aumenta un 3,0%. Teniendo en cuenta que en ambos casos se usa \bar{q}_4 para discernir entornos FCC y HCP, es sorprendente que

encontremos diferencias tan sustanciales de etiquetado FCC vs HCP usando ambos conjuntos de parámetros de orden. Una posibilidad es que los parámetros \bar{q}_{12} y \bar{q}_6 etiqueten distintas partículas como sólidas, sobre todo en la superficie, y el análisis de \bar{q}_4 se esté realizando sobre distintos conjuntos de partículas. Sería interesante realizar un estudio más detallado para comprender el origen de este peculiar resultado. Para el caso VI el total de partículas consideradas sólidas aumenta un 8,0%, siendo la mayor parte de estas etiquetadas como HCP, que aumentan un 12,0%, frente a las etiquetadas como FCC, que aumentan un 3,0%. En general, vemos que usando \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 más partículas se etiquetan como HCP frente a los parámetros \bar{q}_6 - \bar{q}_4 .

Tabla 12. Presión de equilibrio del sistema y tamaño de clústeres de icosaedros de Mackay usando \bar{q}_6, \bar{q}_4 . Los subíndices FCC y HCP indican el número de moléculas pertenecientes a esas estructuras según el análisis de parámetros de orden.

Caso	P^*_{Eq}	$N_{Sol,eq}$	$N_{FCC,eq}$	$N_{HCP,eq}$
V	13,96	1762	458	1289
VI	13,16	7223	3526	3697

Tabla 13. Presión de equilibrio del sistema y tamaño de clústeres de icosaedros de Mackay usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 . Los subíndices FCC y HCP indican el número de moléculas pertenecientes a esas estructuras según el análisis de parámetros de orden.

Caso	P^*_{Eq}	$N_{Sol,eq}$	$N_{FCC,eq}$	$N_{HCP,eq}$
V	13,96	1903	473	1445
VI	13,16	7219	3410	3809

En la figura 22 y figura 23 podemos ver la evolución a lo largo del tiempo del tamaño del clúster para los casos V y VI respectivamente. Aunque para el caso V vemos que el clúster conserva el mismo tamaño desde el inicio para el caso VI si observamos un crecimiento de un 50% aproximadamente.

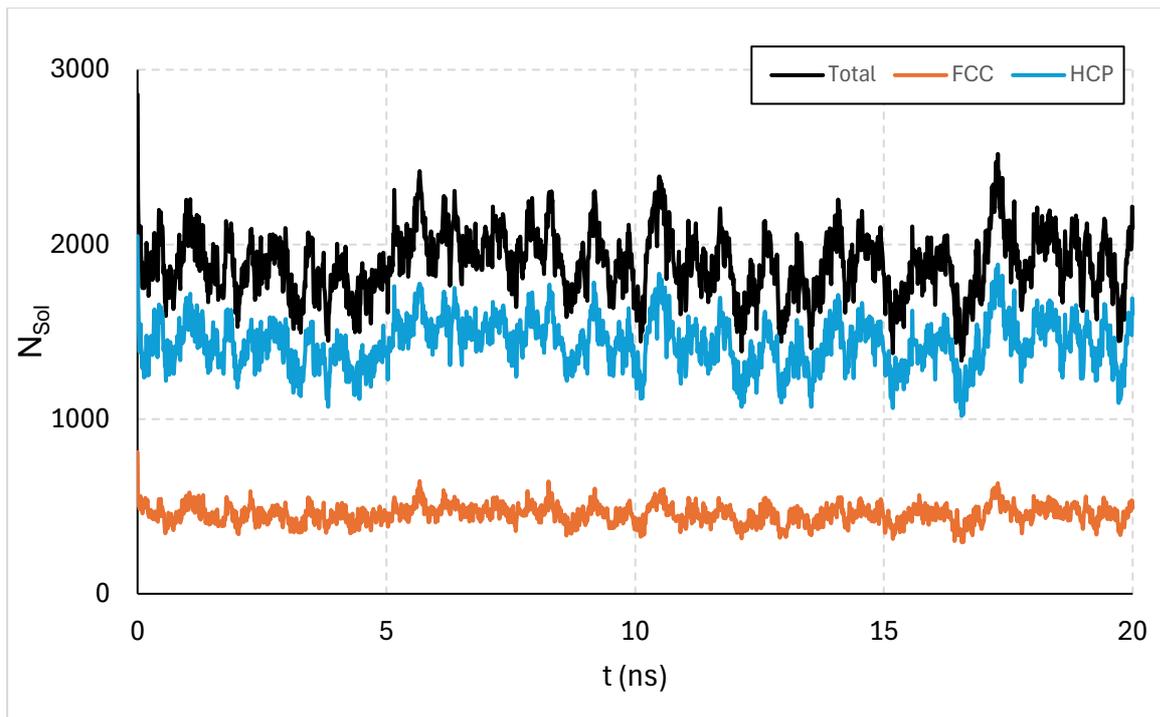


Figura 22. Evolución del tamaño de clúster para el caso V. Los resultados son los correspondientes al análisis usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 .

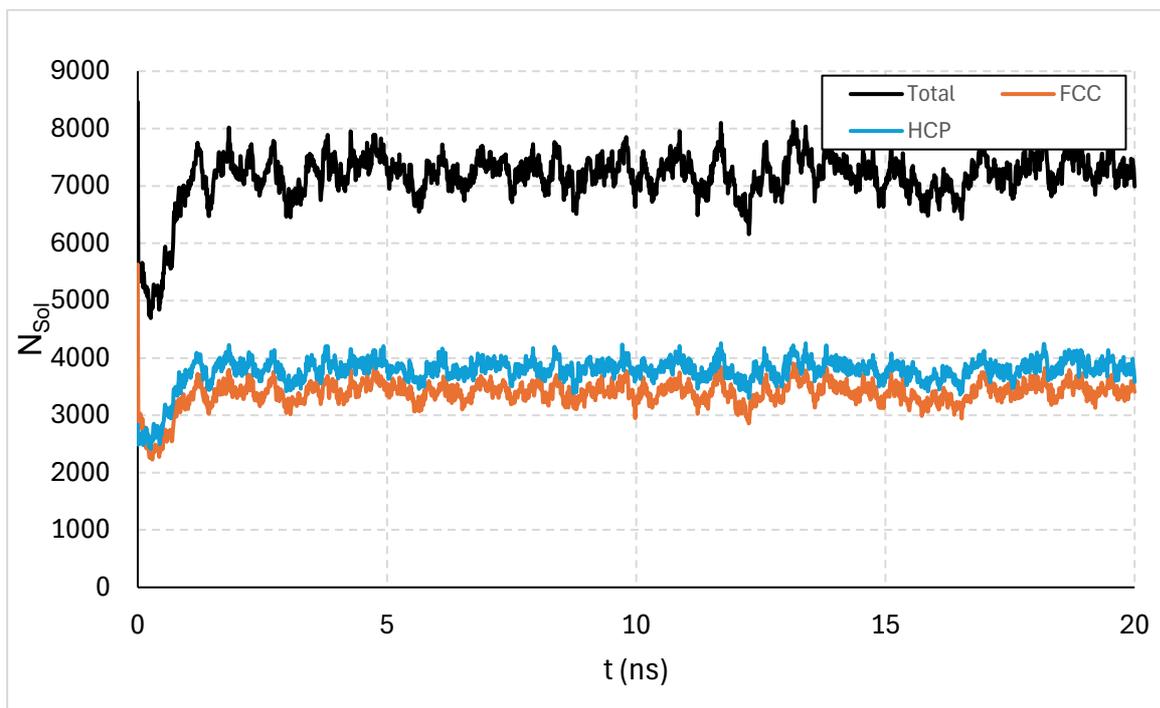


Figura 23. Evolución del tamaño de clúster para el caso VI. Los resultados son los correspondientes al análisis usando \bar{q}_{12}, \bar{q}_4 .

En la figura 24 representamos la sección en el plano xy de la configuración final para los casos V y VI. Comprobamos que no se sobrepasan los bordes de la caja de simulación ni el clúster toma forma cilíndrica. Cabe destacar que la forma y estructura

de los clústeres de equilibrio es muy diferente de la de los icosaedros de Mackay perfectos.

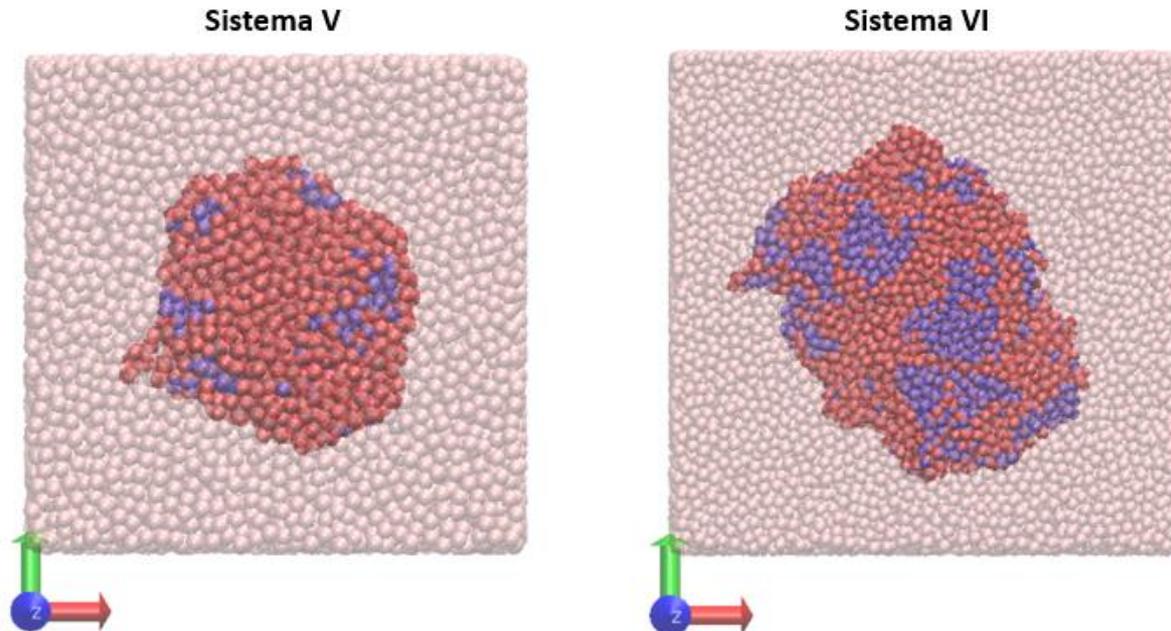


Figura 24. Representación de la configuración de los sistemas en el último instante de la simulación. Las partículas rojas son partículas etiquetadas como HCP con los parámetros \bar{q}_{12} - \bar{q}_4 , las azules son partículas etiquetadas como FCC y las rosas son partículas etiquetadas como líquido. Corresponden a los casos V y VI en las tablas 12 y 13.

En la figura 25 representamos el tamaño del clúster frente a la presión en equilibrio. Comparados, como en la figura 14, con los resultados obtenidos por Montero de Hijes para un monocristal FCC podemos ver que los resultados son del mismo orden, pero se salen de la tendencia, en comparación a nuestro resultado previo para un cristal FCC que reproducía los resultados previos. Usando icosaedros de Mackay como semillas los clústeres son más pequeños en comparación con los resultados para los casos anteriores. Podemos ver que para el sistema grande en el caso de Mackay se ha alcanzado un tamaño de equilibrio similar al del sistema pequeño en la semilla policristalina. Sin embargo, esto puede deberse a las condiciones probadas y, aunque puede tomar mucho tiempo, debería ser posible encontrar más puntos de equilibrio en un rango amplio, como en el caso de los resultados de Montero de Hijes para las semillas FCC. La presión de equilibrio es mucho mayor en el caso de los icosaedros de Mackay. Comparado con el caso FCC alcanza un 5,7% para el sistema pequeño, aunque para el sistema grande disminuye hasta un 4,4% aproximado y un 2,8% si lo comparamos con la semilla policristalina.

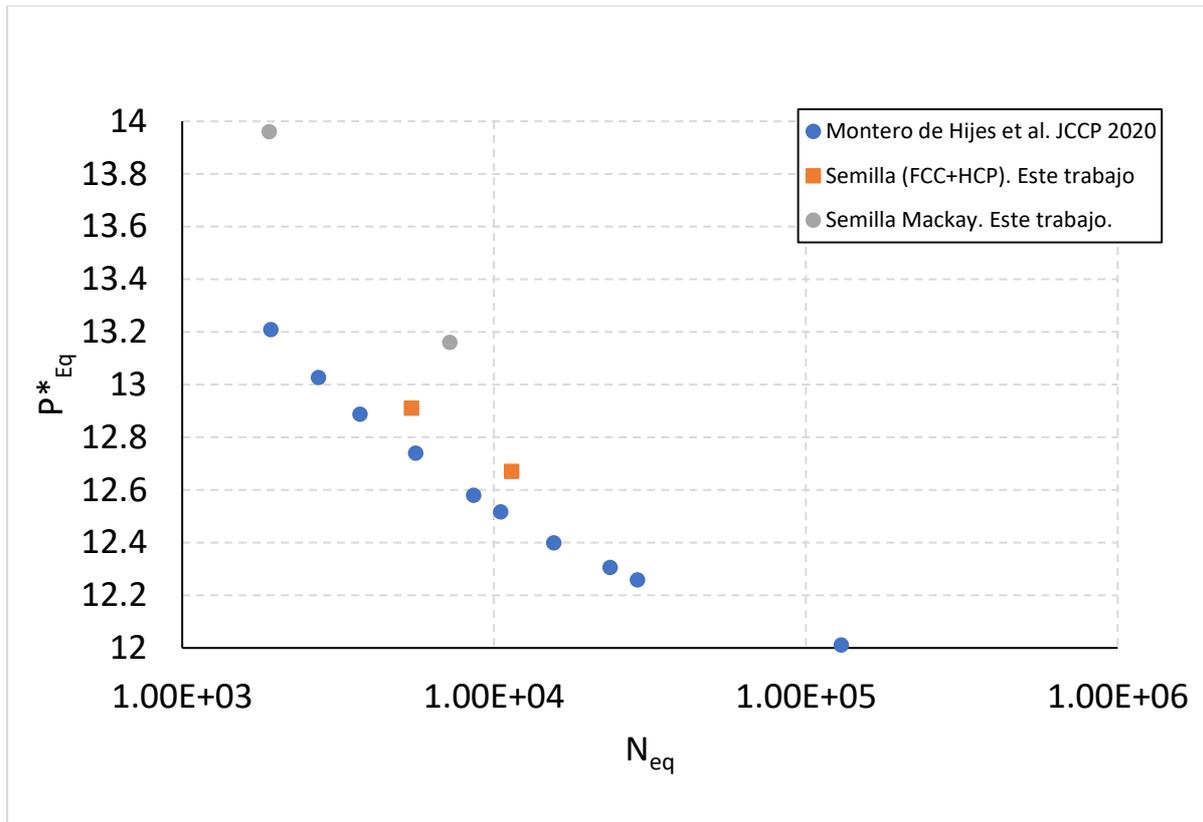


Figura 25. Representación de la presión de equilibrio del sistema frente al tamaño del clúster (según el parámetro \bar{q}_{12}) en simulaciones de Seeding NVT utilizando semillas cristalinas de icosaedros de Mackay obtenidos a través de cristalización espontánea. Se muestran los puntos obtenidos en un trabajo previo de *Montero et al.* para un cristal FCC junto con el resultado de las semillas policristalinas y el resultado de las simulaciones para icosaedros de Mackay.

En el caso de los cristales formados como un icosaedro de Mackay se forman estructuras donde algunas esferas son etiquetadas como FCC y otras como HCP. El análisis de mediante parámetros de orden etiqueta algunas esferas como líquido para el parámetro \bar{q}_6 . Esto no ocurre cuando realizamos un análisis con el parámetro \bar{q}_{12} , donde todas las moléculas que conforman el sólido se caracterizan correctamente y las que se etiquetaban como líquido para \bar{q}_6 se etiquetan como para \bar{q}_{12} .

3.6 Comparativa de los distintos casos

Recapitulamos aquí los resultados de todos los sistemas previos. Si tenemos en cuenta los resultados obtenidos para semillas policristalinas, semillas de cristal FCC y semillas de icosaedros de Mackay para los sistemas de 27000 y 64000 esferas duras tenemos un total de 6 sistemas simulados. Previamente hemos visto que, para el caso FCC existe un buen acuerdo con resultados de la literatura científica usando q_6 como parámetro de orden. Comparando los tres conjuntos de resultados (Figuras 26 y 27) podemos concluir que para un mismo tamaño del clúster de equilibrio la presión de equilibrio es menor cuando las semillas insertadas son monocristales de tipo FCC, seguidas por las semillas policristalinas obtenidas mediante simulaciones por fuerza bruta, mientras que las semillas formadas por icosaedros de Mackay equilibran a las presiones más altas. Puesto que la energía libre crece con el número de partículas en el clúster de equilibrio, estos resultados indican que los clústeres monocristalinos FCC son los que presentan una menor energía libre. El hecho de que los icosaedros de Mackay y los policristales obtenidos mediante fuerza bruta conduzcan a diferentes equilibrios es consistente con un escenario en el que existen muchos mínimos locales en la superficie de energía libre.

Si bien nuestros resultados indican que la barrera de energía libre es menor en clústeres monocristalinos FCC, sería interesante extender este estudio en un intervalo de presiones mayores. Es evidente que la nucleación de policristales es favorable a presiones altas, ya que dichos policristales aparecen de forma espontánea en simulaciones sin ningún tipo de sesgo. Cabe entonces esperar que, a presiones altas, los clústeres de equilibrio adopten tamaños cada vez más similares (en un escenario en que ambas estructuras tienen energías libres de formación similares).

Otro estudio interesante sería estudiar las energías de formación utilizando métodos con sesgo, que permitieran estudiar la energía de formación de ambos tipos de semillas, para analizar si es posible un mecanismo en dos pasos: primero se forman semillas policristalinas que tras alcanzar un cierto tamaño crítico favorecen la transformación a estructuras monocristalinas.

Finalmente, sería también relevante estudiar el crecimiento de semillas monocristalinas y policristalinas, ya que éste podría ser también un factor determinante que podría favorecer el crecimiento de semillas policristalinas.

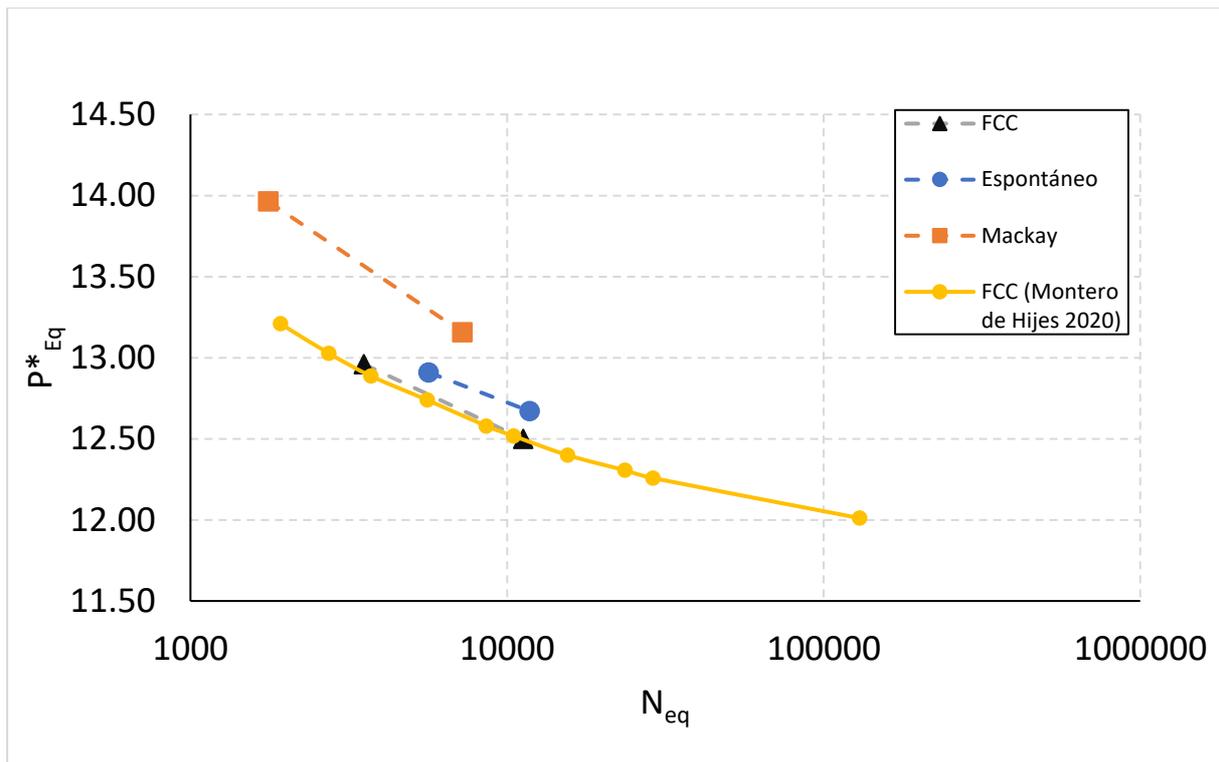


Figura 26: comparativa de presión en equilibrio frente a tamaño del clúster en equilibrio (usando los parámetros $\bar{q}_6 - \bar{q}_4$) para los sistemas simulados (clústeres policristalinos obtenidos a través de cristalización espontánea, icosaedros de Mackay y clústeres con estructura FCC) y los resultados obtenidos por Montero de Hijos para cristales FCC (con análisis por parámetros $\bar{q}_6 - \bar{q}_4$)

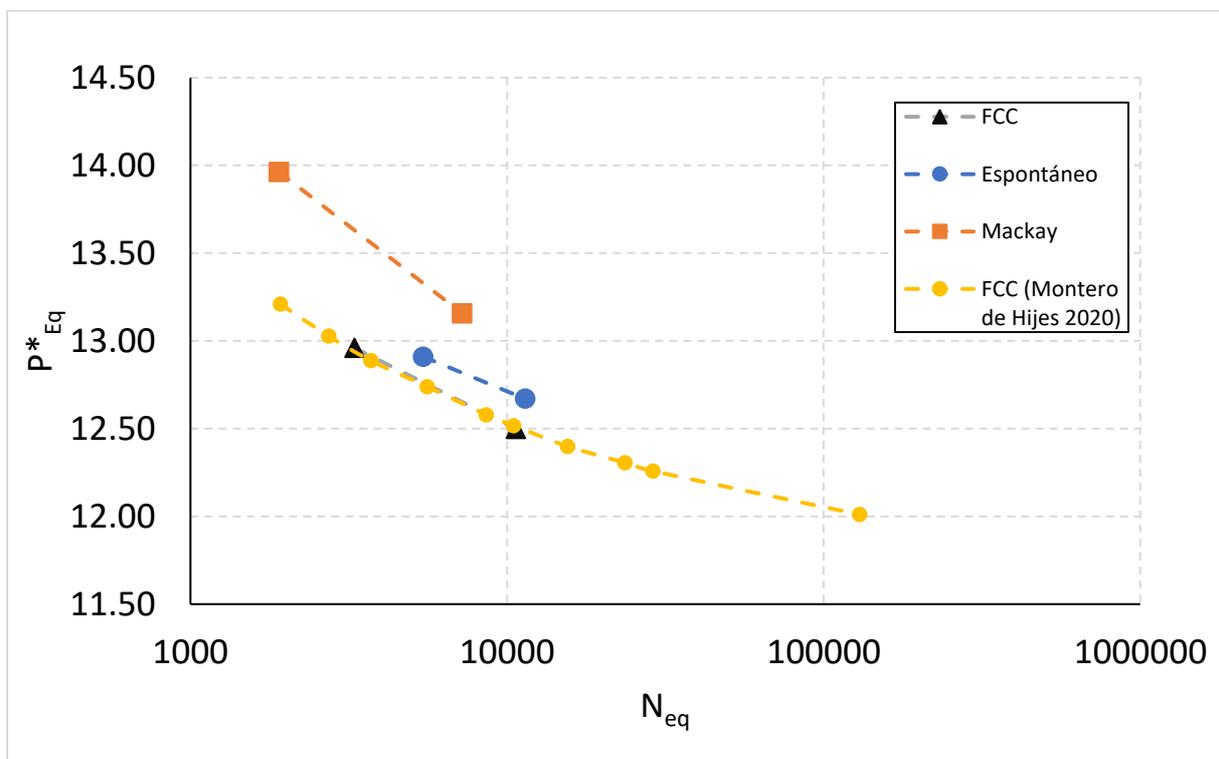


Figura 27: comparativa de presión en equilibrio frente a tamaño del clúster en equilibrio (usando los parámetros $\bar{q}_{12} - \bar{q}_4$) para los sistemas simulados (clústeres policristalinos obtenidos a través de cristalización espontánea, icosaedros de Mackay y clústeres con estructura FCC) y los resultados obtenidos por Montero de Hijos para cristales FCC (con análisis por parámetros $\bar{q}_6 - \bar{q}_4$)

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos estudiado, mediante dinámica molecular, la formación y el crecimiento de núcleos sólidos cristalinos en un medio líquido. Para ello hemos empleado el método de seeding usando distintos tipos de semillas con estructura FCC, policristales (FCC+HCP) obtenidos por cristalización espontánea e icosaedros de Mackay. Hemos obtenido las siguientes conclusiones:

- Los valores límite $\bar{q}_{4,limit}$, $\bar{q}_{6,limit}$ y $\bar{q}_{12,limit}$ que medimos son capaces de caracterizar la estructura de los cristales simulados mediante un análisis de parámetro de orden. En todos los casos menos uno (caso VI) el uso de \bar{q}_{12} clasifica más moléculas como líquidas que \bar{q}_6 .
- Es posible estabilizar núcleos sólidos partiendo de semillas policristalinas (FCC+HCP) en el rango de presiones $p^* = 12 - 17$. De igual modo es posible estabilizar un núcleo sólido partiendo de un cristal de icosaedro de Mackay, aunque la estructura del clúster de equilibrio difiere significativamente del icosaedro de Mackay inicial.
- En ambos casos, partiendo de semillas policristalinas y de un icosaedro de Mackay, el tamaño de los núcleos en equilibrio es significativamente mayor a los núcleos partiendo de una semilla monocristal FCC en presiones de equilibrio similares, lo que indica que, a las presiones estudiadas, la energía libre de formación de las semillas FCC monocristalinas es menor que el de las semillas policristalinas.
- El parámetro de orden \bar{q}_6 no etiqueta correctamente todas las moléculas de un icosaedro de Mackay perfecto como sólidas. Especialmente falla con aquellas que se encuentran en los ejes de simetría y el centro, punto de simetría icosadédrico. El parámetro \bar{q}_{12} , en cambio, etiqueta todas las moléculas del icosaedro como sólidas. Esto justifica el uso del parámetro \bar{q}_{12} para distinguir moléculas sólidas de líquidas frente al más frecuente \bar{q}_6 .
- Este trabajo sirve como punto de partida de estudios futuros más extensos que consideren un intervalo de presiones mayores (llegando a presiones lo más próximas posibles a la región de cristalización espontánea) y calculen las tasas de crecimiento de las diferentes semillas sólidas. Sería también interesante la posibilidad de que se produzca la nucleación en dos fases: una primera fase en la que se forme un policristal y que, tras alcanzar un cierto tamaño, se transforme en un monocristal, reduciendo así la barrera energía libre para la nucleación cristalina.

REFERENCIAS

- [1] D. Erdemir, A. Y. Lee, y A. S. Myerson, «Polymorph selection: the role of nucleation, crystal growth and molecular modeling», *Curr. Opin. Drug Discov. Devel.*, vol. 10, n.º 6, pp. 746-755, nov. 2007.
- [2] S. Chaiseri y P. S. Dimick, «Dynamic crystallization of cocoa butter. II. Morphological, thermal, and chemical characteristics during crystal growth», *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, n.º 12, pp. 1497-1504, 1995, doi: 10.1007/BF02577843.
- [3] «Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines», *Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, n.º 8, pp. 851-855, ago. 1934, doi: 10.1021/IE50296A010.
- [4] A.-Y. Zhang *et al.*, «Analysis of sensitivity to hydrate blockage risk in natural gas gathering pipeline», *Pet. Sci.*, ene. 2024, doi: 10.1016/j.petsci.2024.01.016.
- [5] H. Dashtian, H. Wang, y M. Sahimi, «Nucleation of Salt Crystals in Clay Minerals: Molecular Dynamics Simulation», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n.º 14, pp. 3166-3172, jul. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b01306.
- [6] G. P. Schill, D. O. De Haan, y M. A. Tolbert, «Heterogeneous Ice Nucleation on Simulated Secondary Organic Aerosol», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n.º 3, pp. 1675-1682, feb. 2014, doi: 10.1021/es4046428.
- [7] L. Filion, M. Hermes, R. Ni, y M. Dijkstra, «Crystal nucleation of hard spheres using molecular dynamics, umbrella sampling, and forward flux sampling: a comparison of simulation techniques», *J. Chem. Phys.*, vol. 133, n.º 24, p. 244115, dic. 2010, doi: 10.1063/1.3506838.
- [8] C. P. Royall *et al.*, «Colloidal Hard Spheres: Triumphs, Challenges and Mysteries». arXiv, 22 de mayo de 2023. doi: 10.48550/arXiv.2305.02452.
- [9] B. O'Malley y I. Snook, «Crystal Nucleation in the Hard Sphere System», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, n.º 8, p. 085702, feb. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.085702.
- [10] I. Zubieta, M. V. del Saz, P. Llombart, C. Vega, y E. G. Noya, «Nucleation of pseudo hard-spheres and dumbbells at moderate metastability: appearance of A15 Frank–Kasper phase at intermediate elongations», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, n.º 4, pp. 1656-1670, ene. 2019, doi: 10.1039/C8CP04964E.
- [11] J. R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, y E. Sanz, «Seeding approach to crystal nucleation», *J. Chem. Phys.*, vol. 144, n.º 3, p. 034501, ene. 2016, doi: 10.1063/1.4939641.
- [12] G. Bussi, D. Donadio, y M. Parrinello, «Canonical sampling through velocity rescaling», *J. Chem. Phys.*, vol. 126, n.º 1, p. 014101, ene. 2007, doi: 10.1063/1.2408420.

- [13] M. Parrinello y A. Rahman, «Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, n.º 14, pp. 1196-1199, oct. 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.1196.
- [14] «Gibbs G.W. - Collected works. Thermodynamics. Volume 1-Longmans (1928).pdf». Accedido: 29 de abril de 2024. [En línea]. Disponible en: [https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/Gibbs%20G.W.%20-%20Collected%20works.%20Thermodynamics.%20Volume%201-Longmans%20\(1928\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/AdvancedMaterialsThermodynamics/Books/Gibbs%20G.W.%20-%20Collected%20works.%20Thermodynamics.%20Volume%201-Longmans%20(1928).pdf)
- [15] R. P. Sear, «The non-classical nucleation of crystals: microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate», *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, n.º 6, pp. 328-356, nov. 2012, doi: 10.1179/1743280411Y.0000000015.
- [16] S. Auer y D. Frenkel, «Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids», *Nature*, vol. 409, n.º 6823, pp. 1020-1023, feb. 2001, doi: 10.1038/35059035.
- [17] P. Rosales-Pelaez, I. Sanchez-Burgos, C. Valeriani, C. Vega, y E. Sanz, «Seeding approach to nucleation in the N V T ensemble: The case of bubble cavitation in overstretched Lennard Jones fluids», *Phys. Rev. E*, vol. 101, n.º 2, p. 022611, feb. 2020, doi: 10.1103/PhysRevE.101.022611.
- [18] J. Jover, A. J. Haslam, A. Galindo, G. Jackson, y E. A. Müller, «Pseudo hard-sphere potential for use in continuous molecular-dynamics simulation of spherical and chain molecules», *J. Chem. Phys.*, vol. 137, n.º 14, p. 144505, oct. 2012, doi: 10.1063/1.4754275.
- [19] W. Lechner y C. Dellago, «Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters», *J. Chem. Phys.*, vol. 129, n.º 11, p. 114707, sep. 2008, doi: 10.1063/1.2977970.
- [20] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, y M. Ronchetti, «Bond-orientational order in liquids and glasses», *Phys. Rev. B*, vol. 28, n.º 2, pp. 784-805, jul. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.28.784.
- [21] J. R. Espinosa, E. Sanz, C. Valeriani, y C. Vega, «On fluid-solid direct coexistence simulations: the pseudo-hard sphere model», *J. Chem. Phys.*, vol. 139, n.º 14, p. 144502, oct. 2013, doi: 10.1063/1.4823499.
- [22] R. J. Speedy, «Pressure of the metastable hard-sphere fluid», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, n.º 41, p. 8591, oct. 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/41/006.
- [23] R. J. Speedy, «Pressure and entropy of hard-sphere crystals», *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, n.º 20, p. 4387, may 1998, doi: 10.1088/0953-8984/10/20/006.

- [24] P. Montero De Hijes, Jorge. R. Espinosa, V. Bianco, E. Sanz, y C. Vega, «Interfacial Free Energy and Tolman Length of Curved Liquid–Solid Interfaces from Equilibrium Studies», *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n.º 16, pp. 8795-8805, abr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00816.

