



TÍTULO

**CÁLCULO DE PROPIEDADES DE INTERACCIÓN DE NEUTRONES EN
AGUA SUPRERCRÍTICA EN BASE A DINÁMICA MOLECULAR**

AUTOR

Luis Fernando Guarín Cabrera

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2024
Directores	Dr. D. José Manuel Míguez Díaz ; Dr. D. José Ignacio Márquez Damián
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2022/23)</i>
©	Luis Fernando Guarín Cabrera
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2023



**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>



Cálculo de propiedades de interacción de neutrones en agua supercrítica en base a dinámica molecular

Luis Fernando Guarín Cabrera

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

Septiembre de 2023

Directores:

Dr. José Manuel Míguez Díaz
Dr. José Ignacio Márquez Damián

La ciencia y la tecnología debe estar en pro del bienestar de la humanidad y el medio ambiente.

Luis F. Guarín Cabrera

Índice de contenidos

Resumen	4
Summary	6
Agradecimientos	7
1 Introducción	9
1.1 Motivación	9
1.2 Objetivos	12
1.2.1 Objetivo general	12
1.2.2 Objetivos específicos	12
2 Fundamentos teóricos	13
2.1 Modelación molecular	13
2.1.1 Mecánica molecular	14
2.1.2 Campos de fuerzas para mecánica molecular	14
2.1.3 Potenciales intramoleculares o enlazantes	15
2.1.4 Potenciales intermoleculares o no-enlazantes	16
2.1.5 Dinámica molecular	17
Métodos de diferencias finitas y algoritmos de integración	18
Restricciones de enlace	19
Condiciones periódicas de contorno	20
Lista de vecinos	20
Configuración inicial	21
Colectivos termodinámicos	22
Controladores de la simulación: Termostatos y Barostatos	22
2.2 Determinación de propiedades	25
2.2.1 Propiedades termodinámicas	25
Promedio por bloques	25
2.2.2 Función de autocorrelación de velocidades: VACF	25
2.2.3 Espectros generalizados de frecuencia	26
2.3 Determinación propiedades de interacción de neutrones con el agua supercrítica	26
2.3.1 Leyes de scattering	26
2.3.2 Cálculo de leyes de scattering en LEAPR	28
2.3.3 Modelo CAB	29
2.4 Agua supercrítica	30

3	Metodología	31
3.1	Modelo molecular del agua	31
3.2	Detalles y esquemas de simulación	32
3.2.1	Configuración inicial	32
3.2.2	Esquema 1: Posiciones fijas para los átomos de oxígeno	32
3.2.3	Esquema 2: Moléculas de agua sin ninguna restricción	33
3.2.4	Esquema 3: Caja rectangular, restricciones holonómicas y posiciones fijas	33
3.3	Determinación de propiedades	34
3.3.1	Propiedades termodinámicas	34
3.3.2	Funciones de autocorrelaciones de velocidades: VACF	34
3.3.3	Espectros de frecuencias	34
	Procesamiento de las VACF	34
	Fluidicidad	35
3.3.4	Cálculo de la sección eficaz de scattering con NJOY	35
3.3.5	Cálculo de sección eficaz total	35
4	Resultados	37
4.1	Propiedades del sistema	37
4.1.1	Propiedades termodinámicas	37
	Densidad	37
	Temperatura	40
	Presión	40
4.1.2	Función de autocorrelación de velocidades: VACF	41
4.1.3	Espectros generalizados de frecuencia	42
4.1.4	Propiedad de transporte: Coeficiente de difusión	44
4.1.5	Segundo esquema de simulación	45
4.1.6	Tercer esquema de simulación	47
4.2	Secciones eficaces: propiedades de interacción de neutrones con SCW	48
4.2.1	Validación de los cálculos	48
4.2.2	Extensión altas temperaturas	49
5	Conclusiones	51
6	Bibliografía	53

Resumen

El presente Trabajo Final de Máster (TFM), propone determinar secciones eficaces neutrónicas, que son propiedades de interacción de neutrones con la materia, y en particular el sistema de estudio es agua en condiciones supercríticas. El contexto de determinar dichas propiedades neutrónicas del agua a las condiciones termodinámicas anteriormente mencionadas, es debido a la utilización del agua supercrítica como refrigerante en las centrales nucleares de IV generación, que entre sus características está su alta eficiencia térmica, cerca al 50%.

Para lograr los objetivos propuestos se utiliza el modelo de agua TIP4P/2005f, el rango de temperaturas a estudiar va desde 275 hasta 973 K, para presiones por debajo de la presión crítica, se sigue la curva de coexistencia líquido-vapor y por encima se trabaja sobre la isobara de 25 MPa. Se proponen tres esquemas de simulaciones diferentes, donde el primero y el segundo que se utilizan son parecidos, puesto que utilizan 512 moléculas, caja cúbica y etapas de equilibración y producción similares. En ambos esquemas de simulación se calcula la densidad y su respectiva incertidumbre que se halla a partir del promediado por bloques. También se analiza la temperatura y presión del sistema, para verificar que el termostato, barostato, al igual que sus constantes de , son adecuados para mantener los valores nominales.

En cuanto a los resultados del TFM, con los esquemas de simulación 1 y 2, se calculan densidades con incertidumbres menores a 10% para todo el rango de temperatura, excepto para el intervalo de 650 a 690 K: temperaturas en la región supercrítica que contiene el cruce de la línea Widom para 25 MPa. Los valores obtenidos y comparados con los datos experimentales, se estiman errores relativos de más del 100%, y a partir de 650 K, mayores a 10% hasta temperaturas de 800 K.

De las simulaciones se obtienen directamente las funciones autocorrelación de velocidades ($VACF$), a partir de las cuales se calcula el coeficiente de difusión (D). Que es una propiedad de transporte que se compara con resultados experimentales. Los valores hallados para D en este trabajo son consistentes con los experimentales casi que el mismo intervalo de temperatura que las densidades.

De las $VACF$ y empleando el modelo CAB para las leyes de scattering, se determinan las secciones eficaces. Para bajas temperaturas son muy exactos los resultados, puesto que coincide muy bien con los datos experimentales reportados. El inconveniente surge para temperaturas cerca o mayores al cruce de la línea Widom, puesto que las fluctuaciones del sistema hacen que se dificulte su estimación desde la parte física y computacional.

Dado que se busca mejorar las estimaciones de las variables de interés, densidad, coeficiente de difusión y secciones eficaces, surge un tercer esquema de simulación, tal que busca reproducir en comportamiento dual líquido-vapor en las proximidades de la línea Widom, por lo que se propone una caja rectangular, parte de la etapa de equilibración con restricciones holonómicas, sin posiciones fijas, colectivo NPT y 4096 moléculas. Continuando con la equilibración del sistema, se cambia a un

colectivo NVT, posiciones fijas en la caja de simulación de los átomos de oxígeno de la molécula de agua, sin restricciones holonómicas.

Los resultados para la densidad calculados a partir del esquema 3, son precisos y exactos, su incertidumbre es menor al 1%, tienen el mismo comportamiento de crecimiento en las cercanías del cruce de la línea Widom. Por último la extensión de las secciones eficaz no es trivial, requiere de muchas etapas de equilibración adicional a las propuestas en los esquemas de simulación, pero se obtienen valores físicamente compatibles y órdenes de magnitud razonables.

Summary

The present TFM proposes to determine neutron cross sections, which are properties of neutron interaction with matter, particularly the study system is water under supercritical conditions. The context of determining such neutron properties of water in the above mentioned thermodynamic conditions is due to the use of water as a coolant in Generation IV nuclear power plants, which among its characteristics is its high thermal efficiency, close to 50%.

To achieve the proposed objectives, the water model TIP4p/2005f is used, the temperature range goes from 275 to 973 K , for pressures below the critical pressure, the liquid-vapor coexistence curve is followed and above it, the 25 MPa isobar is used. Three different simulation schemes are proposed, where the first and the second one used are similar, since they use 512 molecules, cubic box and similar equilibration and production stages. In both simulation schemes the density and its respective uncertainty is calculated and found from block averaging. The temperature and pressure of the system are also analyzed to verify that the thermostat, barostat, as well as their coupling constants are adequate to maintain the nominal values.

With simulation schemes 1 and 2, densities with uncertainties of less than 10% are calculated for the whole temperature range, except for the interval from 650 to 690 K , temperatures in the supercritical region containing the crossing of the Widom line for 25 MPa. As for values obtained and compared with experimental values, relative errors of more than 100% are estimated, and from 650 K , greater than 10% up to high temperatures.

The velocity autocorrelation functions ($VACF$) in the temperature range of interest are obtained directly from the simulations, from which the diffusion coefficient D is calculated. This transport property is compared with experimental results. The values found for D in this work are consistent with the experimental ones for almost the same temperature range as the densities.

From the $VACF$ and using the CAB model for the scattering laws, the neutron cross sections are determined. For low temperatures the results are very accurate, since they agree very well with the reported experimental data. The drawback arises for temperatures near or above the crossing of the Widom line, since the fluctuations of the system make it difficult to estimate from the physical and computational side.

Since the aim is to improve the estimations of the variables of interest, density, diffusion coefficient and effective sections, a third simulation scheme arises, which seeks to reproduce the dual liquid-vapor behavior in the vicinity of the Widom line, so a rectangular box is proposed, part of the equilibration stage with holonomic restrictions, without fixed positions, collective NPT and 4096 molecules. Continuing with the equilibration of the system, we switch to a NVT collective, fixed positions in the simulation box of the oxygen atoms of the water molecule, with no holonomic constraints.

The results for density calculated from scheme 3 are precise and accurate, although their uncertainty

is less than 1%, they have the same growth behavior in the vicinity of the Widom line crossing. Finally, the extension of the effective sections is not trivial, requiring many additional balancing steps to those proposed in the simulation schemes, but physically compatible values and reasonable orders of magnitude are obtained.

Agradecimientos

Muy agradecido con mi familia por el apoyo que me ha brindado a lo largo de la realización de este Máster. También agradezco a la Universidad Internacional de Andalucía por la beca otorgada, al igual que al cuerpo docente por todo lo que me ha enseñado, no sólo, aspectos académicos sino también culturales. Por último y no menos importante un especial agradecimientos a mis directores por su orientación, disponibilidad y enseñanzas.

"Si he llegado a ver más lejos que otros es porque me subí a hombros de gigantes". I. Newton, 1702

Introducción

1.1 Motivación

Los cálculos de transporte de neutrones en la materia requieren del conocimiento de las propiedades de interacción en forma de secciones eficaces neutrónicas. Desde un punto de vista de la interacción nuclear estas secciones eficaces son una propiedad de los núcleos atómicos, pero como los cálculos de transporte se realizan en un sistema de blanco fijo, las secciones eficaces se ven modificadas por las dinámica y estructura de la materia condensada que contiene dichos núcleos. Este efecto es particularmente importante en la interacción de neutrones de bajas energías, denominados neutrones térmicos [1].

En la aproximación típicamente utilizada para el análisis de la dispersión de neutrones térmicos, la sección eficaz doble diferencial de dispersión o scattering, se puede describir utilizando una función del cambio de energía y cambio de impulso del neutrón, denominada **Ley de Scattering o factor de estructura dinámico**, $S(Q, \omega)$. Para materiales como el hidrógeno presente en el agua liviana, el factor de estructura dinámico puede describirse en la aproximación incoherente gaussiana como una función del espectro de vibracional de frecuencias del sistema [2]. En líquidos, el espectro vibracional puede obtenerse mediante la transformada coseno de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades de un sistema equilibrado en un determinado punto termodinámico a una presión y temperatura determinada.

En el caso particular del agua liviana líquida, estos estudios permitieron el cálculo de su espectro de frecuencias [3], que resultó en buena comparación con mediciones realizadas por dispersión inelásticas de neutrones [4]. Tomando esto como base, y combinándolo con modelos avanzados del potencial de interacción de agua [5], implementado en GROMACS [6], se realizaron modelos para la interacción de neutrones térmicos [7, 8]. Estos modelos, denominados Modelos CAB en referencia al Centro Atómico Bariloche, resultaron una mejora en el cálculo de reactores nucleares [9], y actualmente se utilizan como referencia para el cálculo de transporte de neutrones [10]. Estos modelos fueron extendidos a la simulación del contraste en radiografías neutrónicas de agua subenfriada y agua supercrítica [11, 12].

Este último punto resulta muy interesante desde el punto de vista de la aplicación a la ingeniería nuclear, ya que el agua supercrítica se considera un potencial material moderador y refrigerante

para reactores nucleares avanzados, denominados de Generación IV [13]. El cálculo de este tipo de reactores requerirá de secciones eficaces neutrónicas desarrolladas para las condiciones de operación de estos reactores. Por ejemplo, el concepto europeo HPLWR (High Performance Light Water Reactor) se plantea como un sistema a operar a 25 MPa con una temperatura máxima de operación de 500 °C [14,15].

Adicionalmente se mencionan ventajas de diseñar, construir y operar un reactor nuclear avanzado de agua supercrítica SCWR (por sus siglas en inglés *SuperCritical Water Reactor*).

1. ¿Por qué SCWR?

- La fusión de las tecnologías avanzadas y probadas de las centrales nucleares y de los combustibles fósiles.
- Muchas empresas operan tanto centrales nucleares como fósiles supercríticas y muchos años de experiencia en el diseño y la explotación.

2. Características principales

- Alta eficiencia con presiones y temperaturas supercríticas a la salida del núcleo.
 - Aumento de la potencia de salida para la misma entrada de combustible (utilización específica del combustible)
 - Reducción del calor residual de las turbinas y condensadores (vertidos ambientales)
 - Construir menos plantas para satisfacer la demanda (ahorro de costos de capital y de explotación)
- Simplificación de los componentes de la planta y disposición.
 - Ciclo directo que elimina intercambiadores de calor, generadores de vapor, secadores de vapor y recalentadores de separadores de humedad.
 - Reducción de los costos de capital y operativos.
- Flexibilidad de diseño.
 - Espectro térmico o rápido.
 - Ciclos de combustible avanzados y diseño de combustible optimización.
 - Reducción de los costos de la energía eléctrica.
 - Oportunidades de cogeneración.

3. Aplicaciones

- El principal uso de los SCWR es la generación de energía eléctrica. También se propone la aplicación de agua supercrítica para generación de hidrógeno, extracción de petróleo por levantamiento artificial y desalinización.

4. Condiciones termodinámicas de operación de los SCWR.

- Para los SCWR se ha propuesto que operación se dé a una presión de 25 MPa (250 bar) y un rango de temperaturas entre 530 a 900 K.

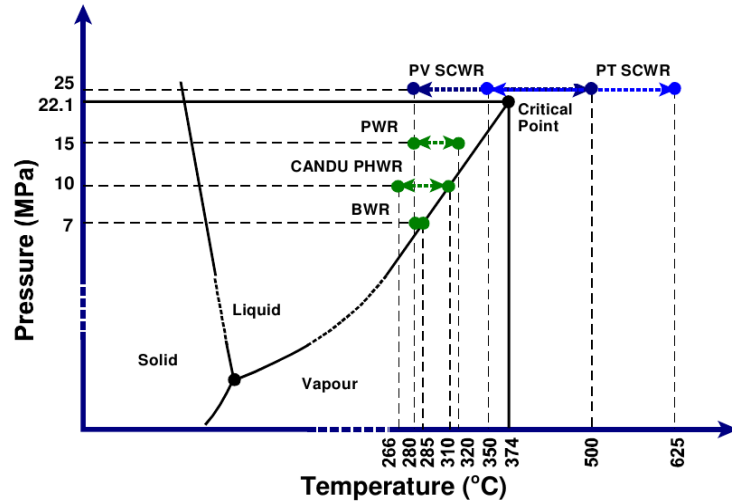


Figura 1.1: Condiciones de operación de los SCWR, de los cuales se consideran dos tipos de centrales: Pressured Vessel SuperCritical Water Reactor (PV SCWR), que operarán en el rango de temperatura de 270 hasta 500 °C y los Pressured Tubes SuperCritical Water Reactor (PT SCWR), los cuales operarán en un intervalo de temperatura desde 350 hasta 625 °C, comparados con centrales nucleares tradicionales como son los Pressured Water Reactors (PWR), Pressured Heavy Water Reactors (PHWR) y tipo CANDU y los Boiling Water Reactors (BWR) .

- Las centrales nucleares que actualmente están operando y próximas a construirse, que emplean el agua como refrigerante, trabajan a condiciones termodinámicas subcríticas (ver Fig. 1.1). Los SCWR son parte de la última generación de diseños de centrales nucleares.

5. Conceptos de diseños y parámetros relevantes de los SCWR.

- Diferentes entidades y compañías alrededor del mundo están en una carrera de proponer, perfeccionar el diseño de SCWR, tal que cumpla con todas las exigencia legales y regulatorias de las autoridades nucleares, en cuanto a seguridad nuclear y radiológica, sea altamente eficiente y competitivo económicamente.

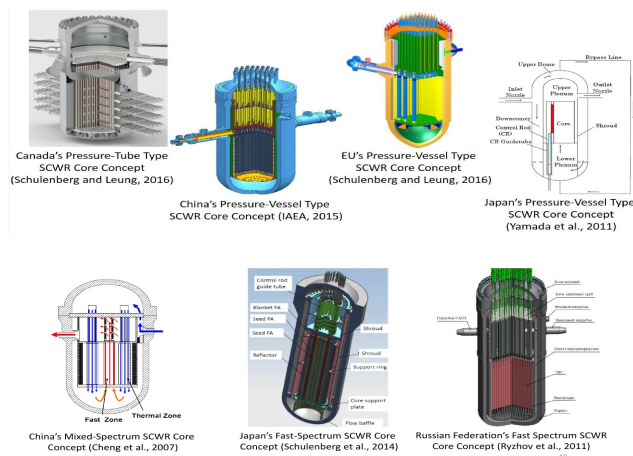


Figura 1.2: Conceptos de los diferentes diseños para SCWR

La Fig. 1.2 muestra características de los diseños para SCWR propuestos por entidades de países como Canadá, China, La Unión Europea, Japón y Rusia.

- A continuación se muestran en forma resumida los parámetros de operación de los diferentes diseños de SCWR.

	Canada	China		EU	Japan		Russian Federation
Type	PT	PV	PV	PV	PV	PV	PV
Spectrum	Thermal	Thermal	Mixed	Thermal	Thermal	Fast	Fast
Pressure (MPa)	25	25	25	25	25	25	24.5
Inlet Temp. (°C)	350	280	280	280	290	280	290
Outlet Temp. (°C)	625	500	510	500	560	501	540
Thermal Power (MW)	2540	2300	3800	2300	3794	1602	3830
Efficiency	48	43	44	43.5	46	44	45
Active Core Height (m)	5	3	4.5	4.2	4.2	2.4	4.07
Fuel	Pu-Th (UO ₂)	UO ₂	UO ₂ /MOX	UO ₂	UO ₂	MOX	MOX
Moderator	D ₂ O	H ₂ O	H ₂ O/-	H ₂ O	H ₂ O	-/ZrH	-
# of Flow Passes	1	2	2	3	1/2	1/2	1/2

Figura 1.3: Parámetros más relevantes en el diseño, construcción y operación de los futuros SCWR

Las condiciones termodinámicas de operación de los diferentes SCWR, determinan las temperaturas y presiones a las cuales se calculan las propiedades de interacciones de neutrones con el agua, en particular la sección eficaz total.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Extender el análisis realizado en los Modelos CAB a modelos de secciones eficaces para agua en estado supercrítico, las condiciones específicas de presión y temperatura se determinarán en base a requerimientos de la ingeniería nuclear y el análisis de las propiedades por dinámica molecular.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Realizar simulaciones en el código GROMACS utilizando potenciales de interacciones apropiados para las condiciones termodinámica establecidas.
2. Validar propiedades termodinámicas y de transporte con información disponible en la bibliografía especializada.
3. Determinar funciones de autocorrelación, espectros de frecuencias y coeficientes de difusión para posteriormente calcular modelos de interacción de neutrones.
4. Establecer un esquema de simulación tal que permita secciones eficaces de *scattering* a partir del modelo CAB a condiciones de agua en estado supercrítico.

Fundamentos teóricos

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo de los temas durante este TFM. Se empieza por una descripción del modelado y simulación molecular en general y se va particularizando en tópicos como los tipos de potenciales de interacción involucrados, dinámica molecular entre otros. Se continua con las propiedades de interés de la simulación y su posterior post-procesamiento.

Luego se hace una breve introducción de cómo relacionar el cálculo de la sección eficaz de scattering con funciones de autocorrelación de velocidades.

2.1 Modelación molecular

La modelación molecular es la ciencia y el arte de estudiar la estructura molecular y su funcionamiento mediante la construcción de modelos que pueden ser resueltos usando herramientas computacionales [16, 17].

Las raíces de la modelación molecular comenzaron con la noción de que la geometría molecular, la energía, y varias propiedades moleculares pueden ser calculadas por modelos mecánico-estadísticos sujetos a fuerzas físicas. Una molécula es representada como un sistema mecánico en el cual las partículas (o átomos) son conectadas por resortes (o enlaces). Cada molécula rota, vibra y se traslada para asumir conformaciones favorables en el espacio como respuesta colectiva a las fuerzas intra e intermoleculares que actúan sobre ella.

Dentro de este campo los métodos computacionales que destacan son los métodos *ab initio*, métodos semi-empíricos de mecánica cuántica, métodos de simulación atomística (Dinámica Molecular, Monte Carlo) y métodos de energía libre y solvatación. Cada uno está basado en la resolución de algún modelo matemático, siendo este estadístico o no. Por ejemplo, los métodos *ab initio* resuelven la ecuación de Schrödinger sin incluir parámetros empíricos y los de dinámica molecular resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton.

A continuación, se hace una breve descripción de los métodos de mecánica molecular y de dinámica molecular, los cuales ayudarán a entender los conceptos claves del modelamiento molecular usados en

este trabajo.

2.1.1 Mecánica molecular

Existen problemas en donde es necesario modelar un gran grupo de moléculas, por ende, el uso de métodos *ab initio* pueden ser costosos de implementar. Esto es por que los métodos computacionales de mecánica cuántica considera la dinámica de los electrones de un sistema y, por ende, dependiendo del número de estos, un gran número de trayectorias sobre sus partículas se deben considerar. El cálculo asociado a lo anterior es demasiado extenso y costoso cuando se requiere modelar sistemas complejos de miles de átomos con la tecnología computacional actual.

Los métodos de campos de fuerza, conocidos como mecánica molecular, ignoran el movimiento de los electrones y calculan la energía de un sistema como función de la posición molecular únicamente [18]. Esto se basa en la aproximación de Born–Oppenheimer, la cual, a causa de la gran diferencia de masa entre electrones y el núcleo, dice que la posición del electrón se adapta instantáneamente a la del núcleo. Gracias a la ausencia del movimiento de los electrones, es que la mecánica molecular resuelve y entrega respuestas en tiempos más acotados que los de mecánica cuántica y en algunos casos, con apropiadas calibraciones, tan precisas como estas.

2.1.2 Campos de fuerzas para mecánica molecular

Los campos de fuerza describen matemáticamente la energía potencial de un sistema de partículas. Muchos de los campos de fuerzas que se usan en modelación molecular se pueden interpretar en términos de una función que contiene componentes de fuerzas intra e intermoleculares del sistema. Los cambios de energía están asociados a la desviación de los enlaces y ángulos con respecto a los valores de referencia o equilibrio y al campo de fuerza que contiene los términos de interacción entre las partes no enlazadas del sistema [16, 17]. La forma básica funcional de mecánica molecular es,

$$U(r^N) = \sum E_{enlaces} + \sum E_{ángulos} + \sum E_{torsión} + \sum E_{no-enlazante} \quad (2.1)$$

donde $U(r^N)$ es la energía potencial, la cual es función de la posición r para N partículas. El primer término en la Ec.2.1.2 modela la interacción entre pares de átomos enlazados, y como estos se acercan o estiran, en un estado de referencia de equilibrio. El segundo término representa la energía causada por el movimiento de los ángulos formados entre tres átomos adyacentes. El tercer término es un potencial de torsión que modela como la energía cambia a medida que el enlace rota. El cuarto término es la contribución de los no-enlazantes o intermoleculares, este se calcula entre todos los pares de átomos para todas las moléculas. Este último término, usando un campo de fuerza simple, emplea el potencial de Coulomb para las interacciones electrostáticas y el potencial de Lennard-Jones para las interacciones de van der Waals.

A continuación se entregará un breve resumen de los potenciales más utilizados.

2.1.3 Potenciales intramoleculares o enlazantes

El potencial de estiramiento de enlace se basa en el concepto que la energía aumenta a medida que el largo del enlace se desvía de su valor de referencia. De las muchas formas funcionales la más útil es el potencial de Morse, el cual tiene la forma [19],

$$U(l) = D_e \left(1 - e^{-a(l-l_0)}\right)^2 \quad (2.2)$$

donde l es el largo del enlace, D_e es el valle de la mínima energía potencial y a es una constante que depende de la frecuencia de vibración del enlace. El potencial de Morse no es muy utilizado en mecánica molecular debido a una falta de eficiencia computacional y, además, por requerir tres parámetros a especificar para cada enlace. Una aproximación más elemental es la fórmula de la ley de Hooke, la cual se define por [16, 17],

$$U(l) = \frac{1}{2}k_b(l - l_0)^2 \quad (2.3)$$

donde k es la constante de estiramiento del enlace.

El potencial de flexión de ángulo se basa en el mismo concepto que el de enlace, es decir, como el ángulo se desvía de la referencia, aumentando su energía. Esta desviación también se describe a través de un potencial armónico

$$U(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.4)$$

La contribución de cada enlace es caracterizado por una fuerza constante, k_θ , y un valor de referencia, θ_0 .

Los términos de estiramiento de enlace o flexión de ángulo a menudo se consideran como los grados de libertad sólidos, los cuales requieren una considerable energía para causar una deformación significativa del valor de referencia. Gran parte de las variaciones en la estructura y en energías relativas se deben a una interacción compleja entre los términos de torsión y los no-enlazantes.

Los potenciales de torsión describen el cambio de energía debido a la rotación del enlace. No todos los campos de fuerza de mecánica molecular utilizan potenciales de torsión, es posible utilizar un potencial de interacción no-enlazante entre los átomos de los extremos para lograr el perfil de energía deseado. Sin embargo, los campos de fuerza para moléculas orgánicas utilizan potenciales de torsión explícitos con una contribución para cada cuarteto de átomos en el sistema. Una forma funcional para el potencial de torsión es,

$$U(\phi) = \sum_{n=0}^N \frac{C_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \varphi)] \quad (2.5)$$

donde ϕ es el ángulo de torsión, φ es el factor de fase que determina donde el ángulo torsión pasa por su mínimo valor y C_n son las constantes definidas para cada molécula.

2.1.4 Potenciales intermoleculares o no-enlazantes

Moléculas y átomos independientes interactúan a través de fuerzas no-enlazantes, las cuales juegan un importante rol para determinar la estructura de especies moleculares. Existen numerosos potenciales que describen distintas fuerzas intermoleculares. A continuación se revisará el potencial de Coulomb, el cual modela las fuerzas electrostáticas y los potenciales de Lennard-Jones y Mie que describen las fuerzas de van der Waals de dispersión y de repulsión [20, 21].

Las interacciones electrostáticas entre dos moléculas, o entre diferentes partes de la misma molécula, se calculan como la suma de interacciones entre pares de puntos de carga según la ley de Coulomb,

$$U(r) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.6)$$

donde N_A y N_B son los números de puntos de carga en las dos moléculas, q es la carga atómica parcial, ϵ_0 es la constante dieléctrica y r_{ij} es la distancia de separación entre cargas. Este potencial sirve para describir interacciones entre moléculas con carga neta, soluciones con iones o incluso polarización debido a un campo eléctrico externo.

Una importante interacción intermolecular a estudiar son las fuerzas de van der Waals, llamadas así por el científico Johannes Diderik van der Waals, quién cuantificó las desviaciones de los gases al comportamiento de gas ideal. Esta fuerza simplificada se compone de dos términos, uno atractivo y otro repulsivo. El término atractivo está dado por las fuerzas de dispersión, las cuales surgen por dipolos instantáneos durante las fluctuaciones en la nube electrónica. El término repulsivo, por otro lado, está basado en el principio de exclusión de Pauli, el cual formalmente prohíbe a dos electrones en un sistema tener el mismo set de números cuánticos. Esto lleva a la consecuencia que a una pequeña separación entre pares de átomos a pocos radios atómicos, provocaría un gran incremento de energía.

Debe notarse que las otras fuerzas de van der Waals como dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido no se incluyen en los potenciales de van der Waals antes mencionados, pero el efecto de una molécula dipolar se puede cuantificar mediante una carga q fija y el potencial de Coulomb.

El modelo más utilizado para modelar las interacciones dispersivas y repulsivas entre átomos y moléculas es el potencial Lennard-Jones [20], el cual tiene la siguiente forma,

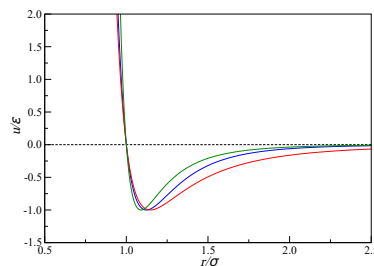


Figura 2.1: Potencial intermolecular generalizado con ejemplificación de parámetros. (green0.55): Lennard-Jones 6-12. (red): Mie 4-12. (blue): Mie 6-20 (azul)

$$U^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

donde σ_{ij} es el diámetro de colisión, la separación a la cual la energía es cero, y ε_{ij} es la profundidad del potencial. Estos parámetros se encuentran ilustrados en la Figura 2.1. En este potencial el término r^{-6} representa las fuerzas atractivas o de dispersión y el término r^{-12} las fuerzas repulsivas. En forma generalizada, el potencial Mie ha estado ganando popularidad en la comunidad simuladora y teórica, debido que la plasticidad en sus exponentes repulsivos (λ_r) y atractivos (λ_a) para darle suavidad o rigidez al potencial intramolecular [21]. El potencial tiene la siguiente forma generalizada,

$$U^{Mie}(r_{ij}) = C_{ij}\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{r_{ij}}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{a_{ij}}} \right] \quad (2.8)$$

en la cual la selección de $\lambda_r = 12$ y $\lambda_a = 6$ particulariza al potencial de Lennard-Jones en la Ec. 2.7.

Determinar los parámetros σ_{ij} y ε_{ij} puede resultar un trabajo difícil y exhaustivo, por lo tanto es común asumir que los parámetros de interacción de distintos átomos se pueden obtener a partir de los parámetros de átomos puros utilizando reglas de mezclado apropiadas. La más común es la regla de Lorentz-Berthelot [22, 23], para el cual, dado dos átomos i y j los parámetros cruzados se obtienen por,

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad ; \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.9)$$

es interesante notar que los parámetros obtenidos mediante este método deben ser analizados y estudiados para su uso justificado.

La mecánica molecular, o método de campos de fuerza, es útil para calcular propiedades termodinámicas tales como calores de formación o energías de deformación. Pero quizás, su mayor aporte, es que ha servido como base a la Dinámica Molecular, la cual calcula la dinámica “real” del sistema a partir de los campos de fuerzas.

2.1.5 Dinámica molecular

La Dinámica Molecular (MD) es un método computacional que calcula la dinámica “real” de un sistema de partículas, y del cual, es posible extraer propiedades promedio. Este es un método determinístico, en donde, el estado del sistema en cualquier tiempo futuro puede ser predicho por el estado actual. La técnica de MD fue introducida por Alder y Wainwright en 1957 y desde entonces ha evolucionado rápidamente a la par del desarrollo computacional [24].

En simulaciones de MD, al igual que la mecánica molecular, los átomos son representados como puntos de masa los cuales interactúan a través de un determinado campo de fuerza. Las sucesivas configuraciones del sistema que se generan se obtienen integrando las ecuaciones de movimiento de Newton. El resultado es una trayectoria que especifica como la posición y las velocidades de las partículas varían con el tiempo. Para un sistema atómico simple entonces,

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad (2.10)$$

Donde la fuerza f_i se obtiene a partir de,

$$f_i = -\nabla U(\mathbf{r}^N) \quad (2.11)$$

Considerando los campos de fuerza presentados en la Ec. 2.1.2, la energía potencial depende únicamente de la posición de las partículas, es por esta razón que la Ec. 2.11 se simplifica a,

$$f_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.12)$$

Métodos de diferencias finitas y algoritmos de integración

Bajo la influencia de un potencial continuo (Lennard-Jones, Coulomb o Mie), el movimiento de todas las partículas se acoplan entre sí. Esto se traduce a un problema extenso, el cual no se puede resolver analíticamente. Bajo estas circunstancias, las ecuaciones de movimiento son integradas utilizando el método de diferencias finitas. La idea esencial es que la integración se divide dentro de muchos intervalos pequeños, cada uno separado en el tiempo por un δt fijo (del orden del femtosegundo; $1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$). La fuerza total en cada partícula en la configuración al tiempo t es calculado como el vector suma de sus interacciones con otras partículas. Desde la fuerza se puede determinar la aceleración de la partícula (Ec. 2.10), la cual, combinada con la posición y la velocidad a tiempo t hace posible calcular las posiciones y velocidades a tiempo $t + \delta t$. La fuerza se asume constante durante cada intervalo de tiempo.

Existen muchos algoritmos para integrar las ecuaciones de movimiento que utilizan métodos de diferencias finitas. Todos los algoritmos asumen que las posiciones y propiedades dinámicas (velocidad, aceleración) pueden ser aproximadas por expansión de serie de Taylor,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.13)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.14)$$

$$\mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.15)$$

donde \mathbf{v} es la velocidad (la primera derivada con respecto al tiempo), \mathbf{a} es la aceleración (segunda derivada) y \mathbf{b} la tercera derivada. El algoritmo de Verlet es quizás el método de integración mas conocido en MD. Este utiliza la posición y la aceleración al tiempo t y las posiciones de intervalos anteriores, $\mathbf{r}(t - \delta t)$, para calcular la nueva posición $\mathbf{r}(t + \delta t)$. Considerando esto, la posición en $(t + \delta t)$ se obtiene por,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (2.16)$$

La velocidad no aparece explícitamente en el algoritmo de Verlet, pero se puede obtener de la forma,

$$\mathbf{v}(t) = [\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)] / 2\delta t \quad (2.17)$$

El estimado de la nueva posición contiene un error del orden de $\mathcal{O}(t^4)$. A partir de este algoritmo se han desarrollado otros con variaciones y mejoras. Un algoritmo comúnmente utilizado es el Leap-Frog [25], el cual estima las velocidades a cada medio-paso $\left(t + \delta\frac{1}{2}t\right)$, este tiene las siguientes relaciones,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + t\delta\mathbf{v}(t) \left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + t\delta\mathbf{a}(t) \quad (2.19)$$

El error local en este algoritmo es del orden de $\mathcal{O}(t^3)$ para la posición y la velocidad. El método del Leap-Frog tiene dos ventajas sobre el algoritmo de Verlet: incluye explícitamente la velocidad y no requiere los cálculos de las diferencias de grandes números. Sin embargo, tiene la desventaja que las posiciones y las velocidades no se calculan de forma sincronizada, teniendo problemas en el cálculo de la energía cinética a la misma posición definida.

Restricciones de enlace

Es de práctica común en dinámica molecular no representar los enlaces intramoleculares mediante algún potencial enlazante en el campo de fuerza, ya que estos enlaces poseen una muy alta frecuencia de vibración. En lugar de ello, los enlaces son presentados como restricciones con un determinado largo fijo. En mecánica clásica las restricciones son introducidas a través de los formalismos Lagrangiano y Hamiltoniano. Dada una relación algebraica entre dos coordenadas atómicas, por ejemplo, un enlace de largo fijo b entre los átomos 1 y 2, se puede escribir una ecuación de restricción más una ecuación con la derivada respecto al tiempo de la restricción,

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - b^2 \quad (2.20)$$

$$\dot{\chi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = 0 \quad (2.21)$$

En la formulación Lagrangiana, las restricciones de fuerzas que actúan en los átomos se agregan como,

$$m_i\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i + \Lambda\mathbf{g}_i \quad (2.22)$$

Donde Λ es el multiplicador indeterminado y,

$$g_1 = -\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{r}_1} = -2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.23)$$

$$g_2 = -\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{r}_2} = 2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.24)$$

Es simple encontrar una expresión exacta para el multiplicador Λ de las ecuaciones superiores, sin embargo, si se imponen varias restricciones se obtiene un sistema de ecuaciones, una para cada

restricción. En la práctica, como las ecuaciones de movimiento se integran aproximadamente, las restricciones son difícilmente respetadas a medida que la simulación avanza. El problema en este tema se encuentra en la propuesta de determinar las fuerzas de restricción Λ^{gi} de tal manera que las restricciones sean satisfechas exactamente al final de cada intervalo de tiempo. Para el algoritmo de Verlet a este esquema se le denomina SHAKE [26]. Otra alternativa atractiva se basa en el método LINCS, que resuelve un sistema de ecuaciones lineales, disminuyendo el tiempo computacional tres o cuatro veces con respecto al método SHAKE [27].

Condiciones periódicas de contorno

Las condiciones periódicas de contorno permiten que una simulación sea realizada usando relativamente un pequeño número de partículas, de tal manera que las partículas experimenten fuerzas como si estuvieran en el seno del fluido. Esto se entiende tomando una caja cúbica con partículas en su interior, la cual se replica en todas las direcciones para obtener un arreglo periódico. En la Figura 2.2 se observa un ejemplo bidimensional del problema. En ella cada caja está rodeada por ocho cajas exactamente iguales (una tridimensional tendría 26 cajas).

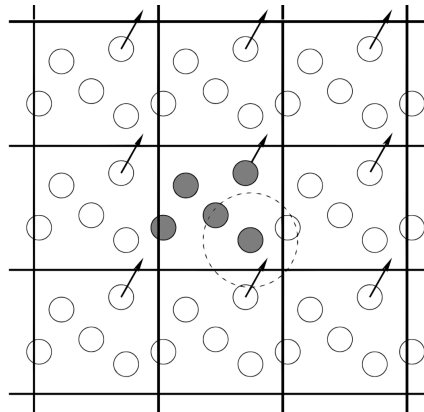


Figura 2.2: Representación bidimensional de las condiciones de contorno.

Siempre que el potencial no sea de largo rango, se puede adoptar la convención de la mínima imagen, en la cual cada átomo interactúa con el átomo más cercano o la imagen en el arreglo periódico. Es por ello que si una partícula deja la caja durante una simulación esta es re-ubicada por su imagen que entra nuevamente por la cara opuesta de la caja, como se ilustra en la Figura 2.2. Por lo tanto el número de partículas en la caja central se mantiene constante. Se debe tener especial cuidado si el potencial es de largo rango, por ejemplo para sistemas cargados o dipolares, para evitar que moléculas interactúen consigo mismas.

Lista de vecinos

Calcular las contribuciones no enlazantes de las fuerzas interatómicas en una simulación de MD, involucra en principio un gran número de cálculos: se considera cada átomo i y su interacción con cada átomo j para calcular la separación r_{ij} , lo que se denomina “ N -body problem” o problema de N cuerpos. Si las interacciones son de corto rango y se considera un radio de corte r_{cut} , las partículas con $r_{ij} > r_{cut}$ se impone $v(r_{ij}) = 0$. En este caso el programa no realiza el cálculo de las fuerzas, evitando

así un aumento en el costo computacional, y pasa al siguiente átomo j . Sin embargo, el tiempo para examinar todos los pares de separaciones es proporcional al número de pares distintos, $\frac{1}{2}N(N-1)$, y para cada par se deben calcular al menos r_{ij}^2 , aún así, esto consume mucho tiempo computacional.

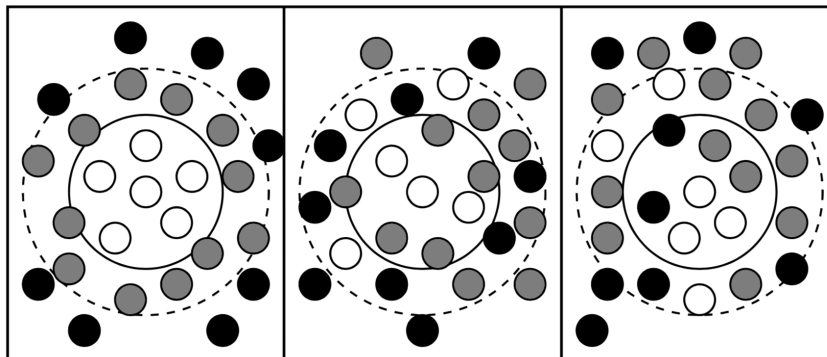


Figura 2.3: Representación bidimensional de la lista de vecinos de Verlet.

Es por ello que una estrategia computacional más económica es utilizar una lista de los pares de átomos más cercanos. Verlet en 1967 sugiere tal técnica para mejorar la velocidad de un programa, conocida como la lista de vecinos de Verlet. En esta técnica, la esfera de corte de radio r_{cut} alrededor de una partícula, es rodeada por una cáscara de radio r_{list} como se muestra en la Figura 2.3. En el primer paso de una simulación, se construye una lista con todos los vecinos de cada átomo para el cual la separación sea menor a r_{list} , de esta forma, se calculan las fuerzas sólo para aquellos pares de átomos que se encuentran en la lista. Para cada intervalo siguiente la lista se construye nuevamente. La elección de este radio de lista tiene su costo, largas listas necesitan ser reconstruidas con menor frecuencia, pero no disminuyen el tiempo computacional como listas más pequeñas, la elección es sólo mediante prueba y error.

Configuración inicial

Antes que una simulación se pueda realizar, y como lo indican los algoritmos de integración, es necesaria una configuración inicial del sistema. Para simulaciones de sistemas en equilibrio es útil seleccionar una configuración inicial cercana al estado del cual se desea simular. Es necesario asegurar que la configuración inicial no contenga energías demasiado grandes ya que estas pueden provocar inestabilidades en la simulación. Para simular líquidos homogéneos, los cuales poseen grandes números de una misma molécula, se elige como configuración inicial una estructura *lattice* estándar. Si existe por otro lado un arreglo determinado experimentalmente, como un nanotubo de carbono, es apropiado utilizar esa configuración para realizar una simulación. En cambio, si no existe alguna estructura experimental, la configuración inicial se elige de alguno de los *lattice* cristalográficos comunes. El *lattice* más común es el *face-centred cubic* (fcc) el cual se presenta en la Figura 2.4.

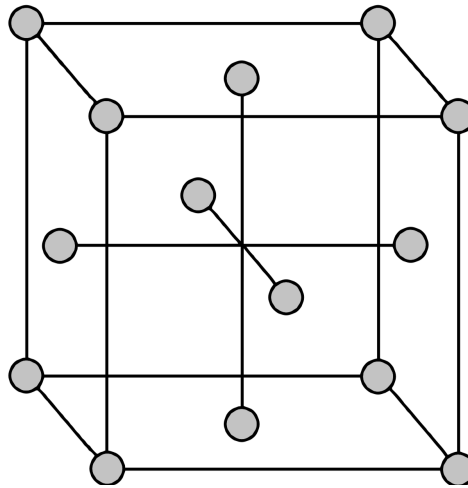


Figura 2.4: Configuración inicial face-centred cubic (fcc).

Otra alternativa es generar una caja de simulación que contenga todas las moléculas distribuidas de forma aleatoria, sin embargo, implementar un algoritmo de este tipo debe tener el cuidado de que no se generen grandes repulsiones por solapar moléculas.

Colectivos termodinámicos

El concepto de colectivos termodinámicos tiene su origen en la teoría de la mecánica estadística, fundamento molecular de la termodinámica. Un colectivo es el conjunto de todos los estados y microestados posibles consistentes, con las restricciones en las cuales se caracteriza el sistema macroscópicamente [28]. Existen tres colectivos que se distinguen,

- **Microcanónico (NVE)**: Es el colectivo de todos los estados con la energía total fija E , y tamaño fijo (número de partículas N y volumen V). Describe a un sistema aislado con el exterior.
- **Canónico (NVT)**: Es el colectivo de todos los microestados con el número de partículas N y volumen V fijo. La energía puede fluctuar, sin embargo, el sistema se mantiene en equilibrio al estar en contacto con un baño de calor a temperatura T .
- **Isotérmico-Isobárico (NPT)**: Es el colectivo de todos los microestados con el número de partículas N , la energía puede fluctuar, sin embargo, el sistema se mantiene en equilibrio al estar en contacto con un baño de calor a temperatura T . También mantiene constante la presión P .

Controladores de la simulación: Termostatos y Barostatos

Las simulaciones por dinámica molecular se realiza tradicionalmente en el colectivo NVE (microcanónico). Muchas aplicaciones, por otro lado, son necesarias a temperatura constante, generando así el colectivo canónico (NVT), o a presión constante en vez de volumen constante (NPT). Dependiendo del propósito de la simulación es importante, o no, generar el colectivo exacto y conocer la naturaleza del colectivo. A continuación se explicarán los métodos de control enfocados en mantener la temperatura y presión constante.

Muchos métodos se han desarrollado para mantener constante la temperatura dentro de una simulación por MD como lo son: el termostato de Berendsen, el termostato de Nosé-Hoover, las

cadena de termostatos de Nosé-Hoover y el reescalamiento de velocidades, por mencionar algunos. A continuación se describen los métodos anteriores.

- **Termostato de Berendsen**

En el termostato de Berendsen se considera que el sistema está inmerso en un baño térmico que mantiene la temperatura en un valor constante, donde el intercambio de energía que se da entre el sistema y el baño térmico es de manera gradual [29]. Aquí la temperatura instantánea T_i es llevada poco a poco hasta la temperatura deseada T y el cambio de la temperatura instantánea con respecto del tiempo es proporcional a la diferencia de temperaturas, es decir:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{T - T_i}{\tau_T} \quad (2.25)$$

En este proceso de relajación de la temperatura se hace uso de un escalamiento de la velocidad \mathbf{v} de cada partícula en cada paso, por un factor λ , de tal forma que:

$$\mathbf{v}' = \lambda \mathbf{v} \quad (2.26)$$

donde λ está definido por:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.27)$$

donde Δt y τ_T es el tiempo de integración y una constante de tiempo que determina la escala de tiempo en la que se alcanza la temperatura deseada T , respectivamente. El grado de acoplamiento entre el baño térmico y el sistema está determinado por τ_T . Si el valor de τ_T es pequeño el acoplamiento es alto, es decir, la temperatura instantánea se aproxima más rápido a la temperatura deseada, y si el valor de τ_T es grande ocurre lo contrario.

- **Reescalamiento de velocidades**

Del termostato de Berendsen en la Ec. 2.27, se observa que hay dos valores importantes para τ_T . El primer caso es si se considera $\tau_T = \Delta t$, entonces el termostato de Berendsen se reduce a:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_i}} \quad (2.28)$$

La ecuación anterior es el método conocido como reescalamiento de velocidades y es el factor de escalamiento más simple y usado para mantener la temperatura en un valor constante. El segundo caso es si se considera a τ_T con un valor muy grande, entonces $\lambda = 1$ y se desacopla el baño térmico ocasionando que el sistema reproduzca el ensamble microcanónico (NVE).

- **Termostato de Nosé-Hoover**

El termostato de Nosé-Hoover (NH), fue propuesto por Nosé [30], posteriormente fue modificado por Hoover [31]. En este método el hamiltoniano del sistema se modifica introduciendo un reservorio y un término de fricción en las ecuaciones de movimiento. La fuerza de fricción es proporcional al producto de la velocidad de cada partícula y al parámetro de fricción ξ . Este parámetro de fricción (variable

del baño térmico) es una cantidad totalmente dinámica con su propio momento \mathbf{P}_ξ y la ecuación de movimiento.

La ecuación de movimiento de las partículas son modificadas de manera que:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{f_i}{m_i} - \frac{\mathbf{P}_\xi(t)}{Q} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.29)$$

donde la ecuación de movimiento para el baño térmico ξ es una ecuación diferencial de primer orden

$$\frac{d\mathbf{P}_\xi(t)}{dt} = (T - T_0) \quad (2.30)$$

donde T_0 es la temperatura de referencia y T es la temperatura instantánea del sistema. La fuerza de acoplo se determina con el parámetro Q que también se le conoce como masa efectiva del termostato en combinación de la temperatura de referencia.

La cantidad que se conserva para las ecuaciones de Nosé-Hoover es:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + \mathbf{U}(r_1, r_2, \dots, r_N) + \frac{P_\xi^2}{2Q} + N_f k_B T \xi \quad (2.31)$$

donde N_f es el número de grados de libertad.

Al igual que en los termostatos, existe una gran cantidad de barostatos (para mantener P constante), entre ellos están el barostato de Berendsen, Andersen, Nosé-Hoover y Parrinello-Rahman como los más conocidos. A continuación se describen los barostatos usados en este trabajo de simulación.

- **Barostato de Berendsen**

Análogo al termostato de Berendsen, reescala las coordenadas de los vectores de la caja en todos los pasos para mantener la presión constante a P_i , y usa un tiempo característico de acoplamiento (τ_P) a primer orden para realizarlo [29].

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P - P_i}{\tau_P} \quad (2.32)$$

- **Barostato de Parrinello-Rahman**

A diferencia del barostato de Berendsen, Parrinello-Rahman recupera las fluctuaciones del sistema para poder obtener un buen muestreo del ensamble isobárico-isotérmico [32, 33]. Utiliza un esquema similar al del termostato de Nosé-Hoover, donde la longitud de los vectores de la caja viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2 b}{dt^2} = \frac{V}{Wb'} (P_0 - P) \quad (2.33)$$

donde V es el volumen de la caja, b los vectores que definen la caja y W la matriz que determina la fuerza de acoplamiento del barostato.

2.2 Determinación de propiedades

2.2.1 Propiedades termodinámicas

Estas propiedades se obtienen en función del tiempo de simulación en la etapa de producción. Son obtenidas a partir de herramientas de post-procesamiento que posee GROMACS. Se emplea la metodología de promedio de bloques para determinar el valor medio de la propiedad de interés y asociarles una incertidumbre.

Promedio por bloques

El valor de la propiedad a utilizar se obtiene mediante la estrategia de bloques y su correspondiente estimación de incertidumbres. Para ello el siguiente procedimiento:

1. Se divide la simulación en (n_τ pasos) en M bloques, cada uno con n_b pasos de tiempo, tal que $n_\tau = Mn_b$.
2. Se calcula el promedio sobre cada bloque.

$$\langle A \rangle_b = \frac{1}{n_b} \sum A_n \quad (2.34)$$

donde la suma se extiende a todos los pasos de tiempo de cada bloque. Designa por B_k ($k = 1, \dots, M$) a dichos promedios.

3. El valor medio de los promedios de bloque:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M B_k \quad (2.35)$$

4. La varianza de los promedios de bloques es:

$$\sigma^2(B) = \langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2 \quad (2.36)$$

y para los valores medios es:

$$\sigma^2(\langle B \rangle) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sigma^2(B) \quad (2.37)$$

Se asocia $\sigma(\langle B \rangle)$ con la desviación estándar de la media, con el error de A .

La propiedad de interés en esta parte es la densidad en los diferentes estados termodinámicos en los que se estudio el sistema y también para validar el modelo molecular del agua y metodología propuesta, contrastado los resultados con datos experimentales.

2.2.2 Función de autocorrelación de velocidades: VACF

La función de autocorrelación de velocidades VACF (del inglés *Velocity AutoCorrelation Function*), es una función de correlación temporal, que mide la correlación de velocidad en un tiempo $t = t'$ con la velocidad a un tiempo posterior $t = t''$ de una partícula, su expresión matemática es:

$$VACF_{\alpha} = \langle v_{\alpha}(t') \cdot v_{\alpha}(t' - t'') \rangle \quad (2.38)$$

donde $\langle \cdot \rangle$ es promedio sobre todas las partículas α . Introduciendo la variable $\tau = t - t'$,

$$VACF_{\alpha}(\tau) = \langle v_{\alpha}(0) \cdot v_{\alpha}(\tau) \rangle$$

La VACF es un propiedad de equilibrio del sistema porque describe la correlación entre velocidades a diferentes tiempos a lo largo de una trayectoria en equilibrio [19]. Adicionalmente por tratarse de propiedades relacionadas con la evolución temporal del sistema, se obtiene utilizando dinámica molecular.

En general la función de correlación temporal poseen gran importancia en simulación molecular porque:

- Describen de forma precisa la dinámica del sistema estudiado.
- Las integrales temporales están relacionada con el coeficiente de transporte macroscópicos, medibles experimentalmente, en particular, la VACF, se relaciona con el coeficiente de difusión así:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_{\alpha}(0) \cdot v_{\alpha}(\tau) \rangle d\tau$$

- Las transformaciones de Fourier están relacionadas con espectros experimentales.

2.2.3 Espectros generalizados de frecuencia

Para determinar el espectro de frecuencia de H y O en H_2O se hace aplicando la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades:

$$g(\omega) = \frac{2m}{3\pi k_B T} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} VACF(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.39)$$

O en función de la energía:

$$g(\epsilon) = \frac{2m}{3\pi k_B T \hbar} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} VACF(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.40)$$

2.3 Determinación propiedades de interacción de neutrones con el agua supercrítica

2.3.1 Leyes de scattering

Los reactores nucleares son sistemas en los cuales se genera energía térmica que puede ser convertida en energía eléctrica, se utilizan también como fuente de neutrones. Lo anterior es debido a reacciones de fisión de radioisótopos pesados como ^{235}U , ^{233}U y el ^{239}Pu . Dichas reacciones de fisión se llevan a cabo de forma autosostenida, controlada y sobretodo segura. Para el diseño de este tipo de sistemas, tal que

se favorezca las reacciones de fisiones se emplea un material denominado **moderador** para disminuir la energía de los neutrones, dicha disminución se da por interacciones de dispersión de neutrones o scattering de neutrones como se le conoce comúnmente. Para cuantificar dicha interacción considere la siguiente figura 2.5:

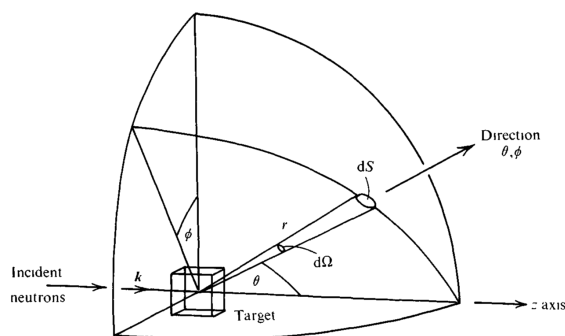


Figura 2.5: Representación gráfica del scattering de neutrones [1]

En la cual un haz de neutrones monoenergético con energía $k_B T$ con T es la temperatura ambiente, incidente sobre un blanco. Dicho blanco es generalmente una colección de átomos, que pueden conformar un cristal, un sólido amorfo, un líquido o un gas, el cual se denominará sistema dispersor. Se pueden realizar varios tipos de mediciones con los neutrones después de que hayan interactuado con el sistema de dispersor. Los resultados en cada caso pueden expresarse en términos de una cantidad conocida como **sección eficaz** [1].

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{J}{\Phi d\Omega dE} \quad (2.41)$$

donde:

- J es el número de neutrones dispersados por segundo en un pequeño ángulo sólido $d\Omega$ en dirección θ y ϕ con energía final entre $E' + dE'$.
- Φ es el flujo de neutrones incidente, neutrones por unidad de área por segundo.

El lado izquierdo de la Ec. 2.41 se denomina sección eficaz doble diferencial. En el rango térmico, cuando los neutrones tienen energía inferiores a la energía de ionización de los átomos (≤ 10 eV), esta sección eficaz deja de ser independiente de la estructura y la dinámica del material. En este rango, se suele escribir la sección doble diferencial como [34]:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_b}{4\pi k_B T} \sqrt{\frac{E'}{E}} S(\alpha, \beta) \quad (2.42)$$

donde T es la temperatura del material, σ_b es la sección eficaz de scattering para el átomo ligado, $\mu = \Omega \cdot \Omega'$ es el coseno del ángulo de scattering y A es el cociente entre la masa del dispersor y la masa del neutrón. Con estas definiciones la función $S(\alpha, \beta)$, que se denomina *ley de scattering*, es independiente de la energía y dirección del neutrón incidente y contiene toda la información sobre las propiedades dinámicas y estructurales del sistema blanco, que determinan las distribuciones en energía y ángulo de neutrones dispersados. La ley de scattering es función del cambio adimensional de impulso:

$$\alpha = \frac{E + E' - 2\sqrt{E'E}\mu}{Ak_B T} \quad (2.43)$$

y de energía

$$\beta = \frac{E - E'}{k_B T} \quad (2.44)$$

Alternativamente, en teoría de scattering se suele utilizar la energía o la frecuencia de la excitación como variable:

$$\epsilon = \hbar\omega = E' - E$$

y la variable asociada al cambio de momento en los neutrones:

$$\vec{Q} = \vec{p} - \vec{p}' = \hbar [\vec{k}' - \vec{k}]$$

donde \vec{p} y \vec{p}' son el impulso del neutrón antes y después de la colisión, \vec{Q} y \vec{Q}' son los correspondientes vectores de onda.

En esta variables, la ley de scattering se escribe:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_b}{4\pi k_B \hbar} \sqrt{\frac{E'}{E}} S(Q, \epsilon)$$

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_b}{4\pi k_B} \sqrt{\frac{E'}{E}} S(Q, \omega)$$

2.3.2 Cálculo de leyes de scattering en LEAPR

NJOY es un programa modular de procesamiento de secciones eficaces. Uno de sus módulos, LEAPR, permite la generación de leyes de scattering [35].

El módulo LEAPR calcula leyes de scattering en la aproximación incoherente como convolución de tres funciones:

$$S(\alpha, \beta) = S_t(\alpha, \beta) \otimes S_c(\alpha, \beta) \otimes S_v(\alpha, \beta) \quad (2.45)$$

Estas tres funciones están asociadas a modos dinámicos que pueden suponerse independientes:

- Traslación molecular, $S_t(\alpha, \beta)$: LEAPR permite el modelado de la translación de la molécula como un gas libre o como difusión, empleando el modelo de Egelstaff y Schofield.
- Espectro continuo, $S_c(\alpha, \beta)$: similar al espectro de fonones de un sólido.
- Osciladores discretos, $S_v(\alpha, \beta)$: que permiten el modelado de oscilaciones con energía definida, como los modos internos de vibración.

Para más detalle de los modelos de scattering empleados en este TFM revisar la referencia [34].

2.3.3 Modelo CAB

El modelo para calcular leyes de Scattering para agua liviana es está compuesto por tres componentes convolucionadas [34]:

1. Difusión molecular, representada por el modelo de Egelstaff-Schofield.
2. Un espectro continuo de frecuencias, utilizados para representar los modos de intermoleculares (torsión y estiramiento de los enlaces de hidrógeno) y la banda libracional.
3. Dos osciladores discretos, para representar las vibraciones internas.

Partiendo del espectro de frecuencias calculado con dinámica molecular, el espectro continuo se obtiene substrayendo las componentes correspondiente a los modos 1 y 3:

$$\rho_{cont}(\epsilon) = \rho(\epsilon) - \rho_{dif}(\epsilon) \quad (\text{para } \epsilon < 158\text{meV}) \quad (2.46)$$

La componente difusiva del espectro que se sustrae utilizando la expresión de Egelstaff-Schofield para el espectro de frecuencias difusivo:

$$\rho_{dif}(\epsilon) = \frac{4cw_t}{\pi k_B T} \sqrt{c^2 + 1/4} \cdot \sinh\left(\frac{\epsilon}{2k_B T}\right) K_1\left(\frac{\epsilon}{k_B T} \sqrt{c^2 + 1/4}\right) \quad (2.47)$$

donde c es el coeficiente de difusión adimensionalizado:

$$c = \frac{M_{dif} D}{\hbar} = \frac{M_H D}{w_t \hbar} \quad (2.48)$$

y w_t es el peso traslacional:

$$w_t = \frac{M_H}{M_{dif}} \quad (2.49)$$

Y K_1 es la función de Bessel modificada de segundo tipo.

Para calcular los anteriores parámetros se requiere el coeficiente de difusión (D), el cual se puede obtener directamente del espectros de frecuencias, la masa difusiva y el coeficiente de difusión se obtiene así.

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \rho(\epsilon) = \frac{\pi \hbar D}{2m_H} \Rightarrow D = \frac{2m_H \rho(0)}{\pi \hbar} \quad (2.50)$$

En cuanto a la determinación de la masa difusiva se emplea el concepto de **fluidicidad**, donde el parámetro de **fluidicidad** f , que es la fracción de los $3N$ modos de traslación o rotación correspondientes a las partes fluidas o difusivo del sistema dinámico, [36]. Para determinar se resuelve la Ec. 2.51.

$$\begin{cases} 2\Delta^{-4.5} f^{7.5} - 6\Delta^{-3.0} f^{5.0} - \Delta^{-1.5} f^{3.5} + 6\Delta^{-1.5} f^{2.5} + 2f - 2 = 0 \\ \Delta = \left(\frac{2\rho(0)}{9N}\right) \left(\frac{\pi k_B T}{m_{H_2O}}\right)^{1/2} \rho^{1/3} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \end{cases} \quad (2.51)$$

2.4 Agua supercrítica

Un fluido supercrítico es un fluido altamente comprimido que combina las propiedades de los gases y los líquidos. Los fluidos supercríticos son utilizados en una diversidad de tecnologías que se aplican a la ciencia e industria principalmente. Constituyen la base de la tecnología limpia como disolventes alternativos para extraer productos naturales, químicos y otras sustancias.

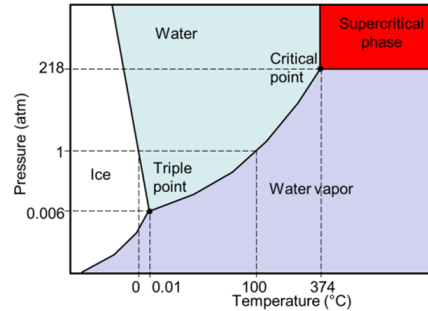


Figura 2.6: Diagrama de fase para el agua

para crear fluido en estado supercrítico se aumenta la temperatura y presión por encima del punto crítico de una sustancia, ésta pasa a la fase supercrítica. Las propiedades de este fluido pueden ajustarse adentrándose más en la región supercrítica. Esto se consigue aumentando la temperatura o la presión. Para el caso de agua supercrítica es una fase homogénea presente por encima de la temperatura crítica ($T_{CP} = 647K$) y la presión crítica ($P_{CP} = 221 \text{ bar}$). En la teoría van der Waals de la criticidad, el punto crítico es el final de la curva de equilibrio líquido-gas (coexistencia), el punto en el que líquido y gas se funden entre sí de manera continua y alcanzan la misma densidad, la densidad crítica ($\rho_{CP} = 322 \text{ kgm}^{-3}$) [37].

En 1965 Widom demostró que, por debajo y cerca del punto crítico, el espesor de la interfase líquido/gas es igual a la longitud de correlación molecular de las fluctuaciones de densidad del fluido [38]. El fenómeno conocido como pseudoebullición que se produce cuando el fluido cambia su estructura de estado líquido (*Liquid Like LL*) a estado gaseoso (*Gas Like GL*) a través de la línea de Widom. La expresión "línea de Widom" fue utilizada por primera vez por Stanley et al. en 2005 como el lugar donde convergen asintóticamente las líneas de los máximos para diferentes funciones de respuesta, por ejemplo calor específico, velocidad del sonido, acercándose al punto crítico desde la región supercrítica.

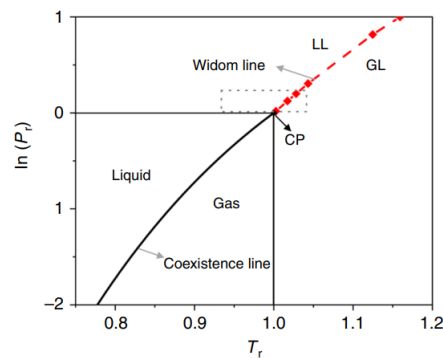


Figura 2.7: Presentación gráfica del concepto de la línea Widom, tomado de [37]

Metodología

A continuación en el desarrollo del presente capítulo, se presenta el modelo molecular de agua a utilizar, los esquemas de simulación a emplear, el post procesamiento de las propiedades termodinámicas a calcular, determinación de espectros de frecuencias y por últimos las secciones eficaces para el agua.

3.1 Modelo molecular del agua

Para la realización del presente trabajo, se utiliza el modelo de agua TIP4P/2005f, del cual a continuación se muestran los parámetros que incluye el este modelo [5].

Las interacciones intermoleculares se representan con un potencial de Lennard-Jones (Ec. 2.7). Mientras que las interacciones de largo alcance, mediante un potencial coulombico (Ec. 2.6). Para la interacciones debida al ángulo formado por los dos átomos de hidrógeno y el oxígeno se representan mediante un oscilador armónico (Ec. 2.4), y las interacciones de enlace químico se modela mediante un potencial anarmónico: Potencial de Morse (Ec. 2.2).

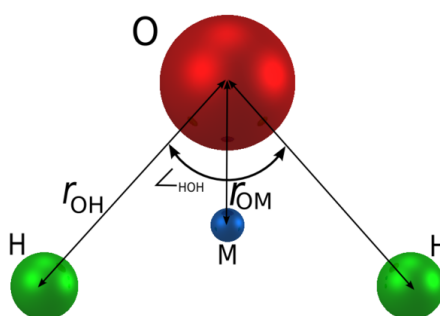


Figura 3.1: Modelo de molécula de agua flexible TIP4P/2005f

Tabla 3.1: Parámetros de simulación del modelo molecular TIP4P/2005f para el agua

Parámetro	Valor
$\varepsilon_{ij}/K_B (K)$	93.2
$\sigma_{ij} (\text{Å})$	3.1644
q_H	0.5564
r_{OM}	0.13194
$D_r (kJ/mol)$	432.581
$r_{OH} (\text{Å})$	0.9419
$\beta (nm^{-1})$	22.87
$\theta_{HOH} (^\circ)$	107.4
$K_\theta \left(\frac{kJ}{mol rad^2} \right)$	367.81

3.2 Detalles y esquemas de simulación

3.2.1 Configuración inicial

Para hacer la configuración inicial de posiciones de las moléculas a simular se sigue el siguiente procedimiento.

1. Se arma la molécula de agua su tres sitio de interacción másico y un sitio de interacción virtual, para hacer esto, se utiliza el programa **MOLDEN** [39].
2. Con módulos de pre-procesamiento que tiene Gromacs, se replica la molécula, en tantas como se desee y se fija las dimensiones de la caja.

Los tres esquemas de simulación que se plantea continuación usan este mismo procedimiento de elaboración de la configuración inicial del sistema.

3.2.2 Esquema 1: Posiciones fijas para los átomos de oxígeno

El esquema de simulación que se propone consiste en realizar una etapa de minimización de la energía potencial del sistema. Posteriormente una etapa de equilibración con varias subetapas, en las cuales se cambian los colectivos, al igual que los termostatos y barostatos. Por último la etapa de producción que se realiza con un colectivo **NPT**. A continuación se describen cada una de las estas etapas.

Para todas la etapas se considera 512 moléculas de agua el rango de temperaturas a trabajar es desde 275 a 800 K .

1. **Minimización:** Para la minimización se utiliza el algoritmo de steep, con 10^5 pasos.
2. **Equilibración y producción:** Los parámetros y las subetapas de la equilibración y producción se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.2: Parametros del esquema 1

Etapa	Colectivo	dt [ps]	N_{sim}	T_{sim} [ps]	Termos	τ_T [ps]	Baros	τ_P [ps]
Eq0	NVT	0.0001	5×10^6	500	VR	0.1	NO	–
Eq1	NPT	0.0001	1×10^7	1000	VR	0.1	PR	1.0
Eq2	NPT	0.0001	1×10^7	1000	VR	0.2	PR	1.0
Prod	NPT	0.0001	2×10^6	200	NH	0.2	PR	5.0

3.2.3 Esquema 2: Moléculas de agua sin ninguna restricción

Para este segundo esquema de simulación, el rango de temperaturas a trabajar es menor que en el esquema anterior, puesto que se busca mejor determinación de la densidad para temperaturas igual o mayor a 540 K. El cambio que se sugiere es tener el sistema completamente libre, tiempo de integración más pequeños que el esquema de simulación 1.

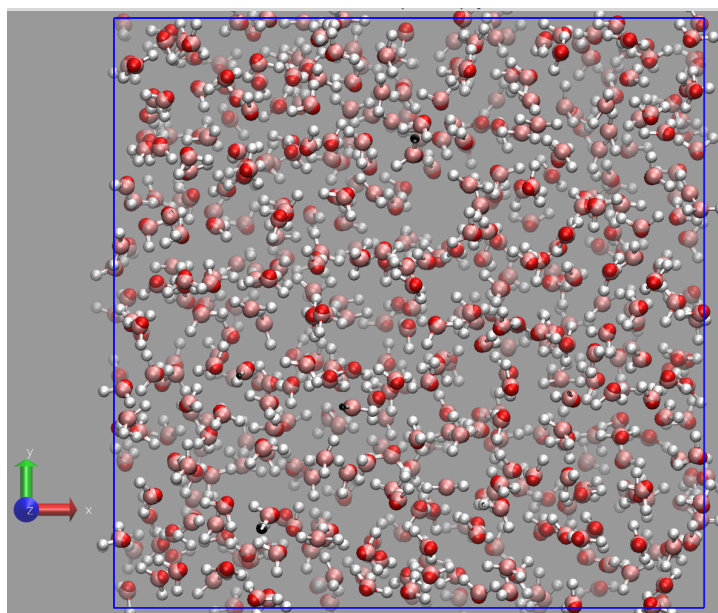


Figura 3.2: Caja de simulación usadas en los esquemas 1 y 2 [40].

3.2.4 Esquema 3: Caja rectangular, restricciones holonómicas y posiciones fijas

Se propone un esquema de simulación tenga las siguientes características:

- Caja de simulación rectangular, donde $L_z = 5L_x$ y $L_x = L_y$.
- Radio de corte mayor a sigma del oxígeno: $r_c = 6\sigma$.
- Número de moléculas de agua en la caja de simulación sea 4096.
- En la etapa de equilibración se empieza con restricción en el ángulo: LINCS.
- en la segunda parte de la equilibración se quitan la restricción en el ángulo de la molécula, aunque se fijan las posiciones de los átomos de oxígeno.
- No hay descomposición del dominio de la simulación.

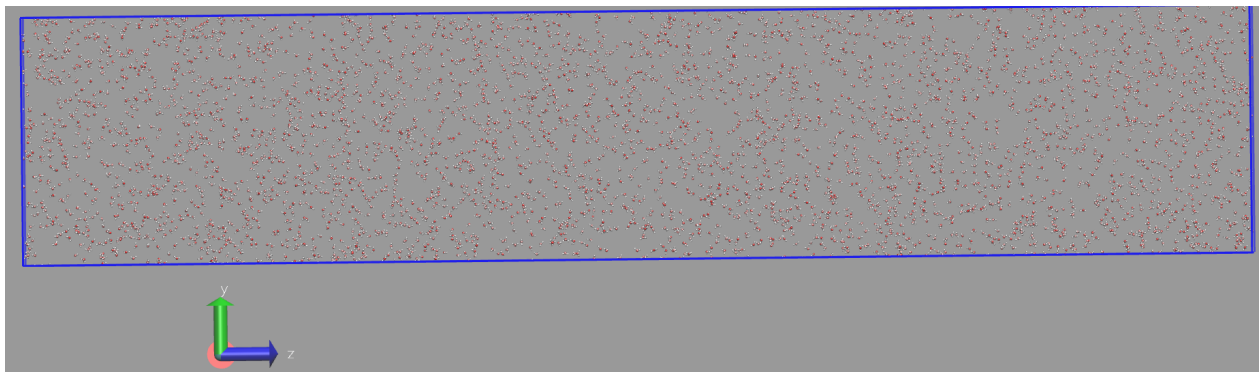


Figura 3.3: Caja de simulación usada en el esquema3 [40].

Tabla 3.3: Parámetros de las simulaciones para el esquema 3

Etapa	Colectivo	dt [ps]	N_{pasos}	T_{sim} [ps]	Termos	τ_T [ps]	Baros	τ_P [ps]	Restricción
Eq0	NVT	0.001	10^6	1000	VR	1	–	–	SI
Eq1	NPT	0.001	10^7	10000	VR	1	PR	2	SI
Eq2	NPT	0.001	10^6	1000	NH	2	PR	5	SI
Prod1	NPT	0.001	10^6	1000	NH	2	PR	5	SI
Eq3	NVT	2×10^{-5}	10^6	20	VR	0.05	–	–	NO
Eq4	NVT	0.0001	10^7	1000	NH	0.2	–	–	NO
Prod2	NVE	0.0001	10^6	100	–	–	–	–	NO

3.3 Determinación de propiedades

3.3.1 Propiedades termodinámicas

Estas propiedades inmediatamente después de finalizada la etapa de producción, con herramientas de post-procesamiento que tiene GROMACS, utilizando script de Python y posteriormente se emplea la metodología de promedio de bloques para determinar el valor medio de la propiedad de interés y asociarles una incertidumbre.

3.3.2 Funciones de autocorrelaciones de velocidades: VACF

También se calculan directamente del archivo de trayectorias generados durante la simulación, y los módulos de post-procesamientos de GROMACS.,

3.3.3 Espectros de frecuencias

Procesamiento de las VACF

Las VACF se procesan con script de Python para:

1. Extrae la parte difusiva del espectro generalizado, Ec. 2.47.
2. Se calcula el coeficiente de difusión: Ec. 2.48.

Fluidicidad

Se calcula la fluidicidad del sistema, Ec. 2.51 para el la masa difusiva y calculo del peso de la parte traslacional y del espectro generalizado.

3.3.4 Cálculo de la sección eficaz de scattering con NJOY

- Preparación de archivos de entrada al programa NJOY
- Inclusión del espectro continuo de frecuencia, el cual está sin la componente difusiva.
- Armado y procesamiento de archivos con NJOY.

3.3.5 Cálculo de sección eficaz total

A las secciones eficaces de scattering calculadas para H y O en H_2O se ponderan por el coeficiente estequiométrico de cada átomo en la molécula y se le suma la parte de absorción neutrónica del agua.

La sección eficaz de absorción neutrónica del agua en función de la energía del neutrón incidente es:

$$\sigma_{H_2O,abs}(E) = [\sigma_{O,abs}(E_0) + 2\sigma_{H,abs}(E_0)] \sqrt{\frac{E_0}{E}} \quad (3.1)$$

donde:

- La sección eficaz de absorción para el oxígeno es: $\sigma_{O,abs}(E_0) \approx 0$.
- La sección eficaz de absorción para el oxígeno es: $\sigma_{H,abs}(E_0) = 0.332 \text{ barn}$.
- La energía de referencia es: $E_0 = 0.0253 \text{ eV}$

Resultados

En el presente capítulo se exponen los resultados, su respectivo análisis y una discusión al respecto. Se inicia con las propiedades termodinámicas determinada a partir del primer esquema de simulación, es decir, se muestran las densidades, sus incertidumbres y posteriormente una comparación de datos experimentales. También la temperatura y presión que está el sistema y se comparada con los datos nominales.

Posteriormente se continúa mostrando las VACF, de las cuales se determinan los coeficientes de auto-difusión y espectros de frecuencias. Por último se muestran los resultados respecto a las propiedades de interacción de neutrones con el agua, su comparación con la información experimental y extensión a altas temperaturas. Lo anterior se hace para los diferentes esquemas de simulación propuestos.

4.1 Propiedades del sistema

4.1.1 Propiedades termodinámicas

Densidad

A continuación se muestra los resultados con el primer esquema de simulación en la figura 4.1. La primera propiedad termodinámica que se presenta es la densidad. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, ésta disminuye. En el rango de temperatura considerado de 275 a 800 K , las barras de incertidumbre son muy pequeñas, se hacen más grandes para temperaturas entre 500 a 700 K . Posterior a los 700 K nuevamente las barras de incertidumbres decrecen.

La figura 4.2 muestra el rango de temperaturas, resaltado por la franja verde, donde la incertidumbre calculada y asociada a la densidad, es mayor al 10%. Se observa que a medida que la temperatura se aproxima a la temperatura donde está la línea Widom, tiende a aumentar rápidamente, de manera que, la incertidumbre diverge. Es de esperarse que a la temperatura de transición hay mucha fluctuación e inestabilidad. El rango de temperatura entre 650 a 690 K , rango en el cual se encuentra la transición de líquido supercrítico a vapor supercrítico, la denominada **línea de Widom**, donde dicha "zona"

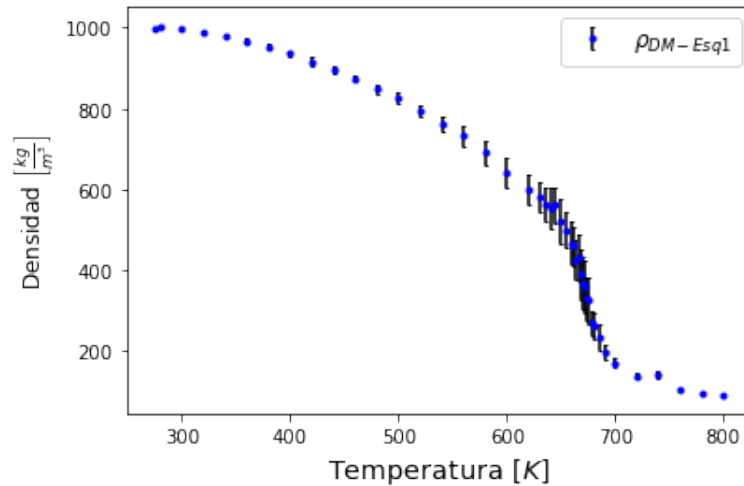


Figura 4.1: Densidad en función de la temperatura, siguiendo la curva de coexistencia líquido-vapor para temperaturas menor que la crítica y para temperaturas mayores se sigue la isóbara de 250 bar. Adicionalmente se muestra la incertidumbre de cada valor, determinada a partir de la estrategia de promediado por bloques.

físicamente es muy inestable puesto que hay de una transición constante pseudoestado de agregación a otro u otra manera de pensarlo es el comportamiento dual y simultáneo de líquido y vapor del fluido.

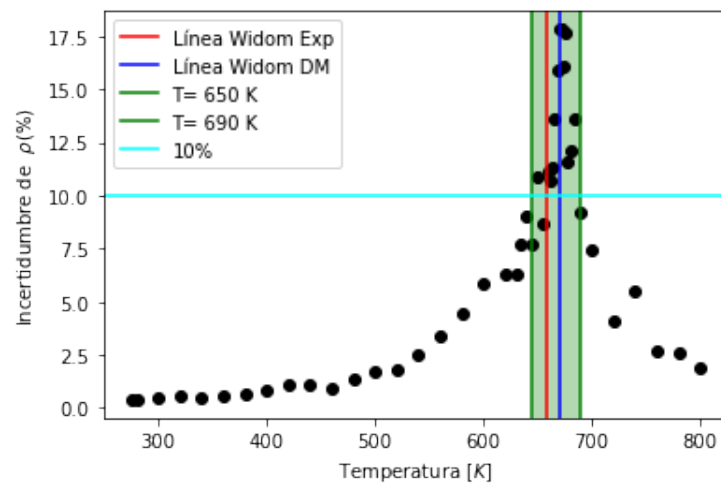


Figura 4.2: Rango de temperaturas donde la densidad determinada tiene incertidumbre mayor al 10%.

Por otra parte la incertidumbre de la densidad con el modelo molecular considerado y el esquema de simulación inicialmente propuesto, se puede asumir que se obtiene información acerca de los estados termodinámicos que presentan más fluctuaciones del sistema de estudio y consideran que en el límite de la temperatura donde la incertidumbre tiende a infinito, como el punto que establece la línea Widom estimada, para estas circunstancias de temperatura es de 670 K (línea vertical roja). Con lo anterior se puede considerar una forma de determinar la transición líquido supercrítico a vapor supercrítico.

Ahora comparando los valores de densidades obtenidos con datos experimentales para misma condiciones termodinámicas, se observa que también partir de 650 K el error relativo empieza a aumentar y está cerca al 10% y próximo del punto de transición: línea de Widom experimental, el error relativo sobrepasa el 100%, es decir, a partir de 650 K, hasta cerca de los 800 K el modelo

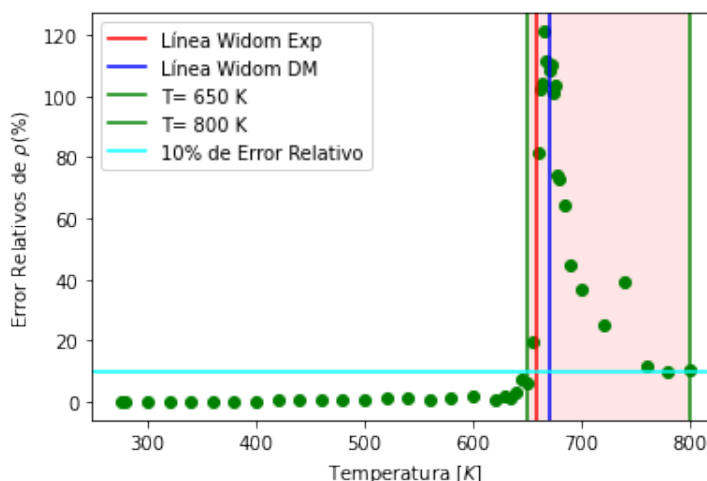


Figura 4.3: Determinación del error relativo de la densidad calculada con DM, mediante el esquema 1 de simulación, con respecto a datos experimentales para las mismas condiciones termodinámicas

molecular **TIP4P/2005f** y el esquema de simulación 1, no es adecuado para calcular propiedades, como la densidad.

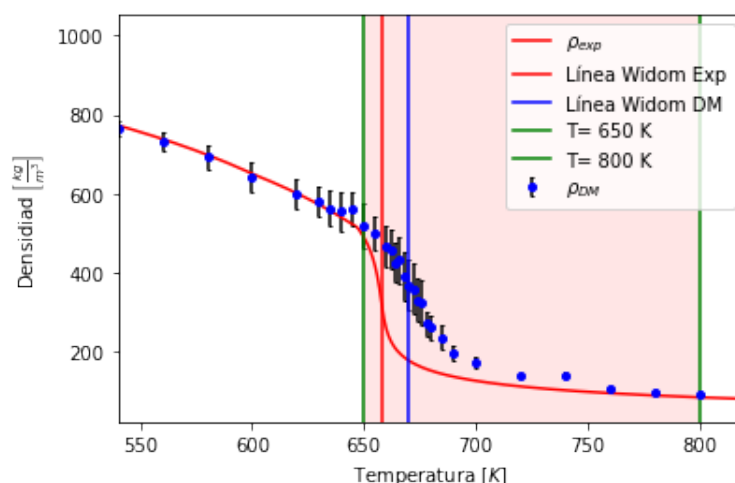


Figura 4.4: Comparación de la densidad determinada con DM y comparada con datos experimentales en las mismas condiciones de temperatura y presión. Adicionalmente se muestra el rango de temperaturas donde se presenta la mayor diferencia entre los valores calculados y experimentales.

En la figura 4.4, se muestra de forma gráfica y compacta, lo que hasta el momento se viene discutiendo, es decir:

- Rango de temperaturas donde la incertidumbre de la densidad es mayor al 10%: 650 a 690 K.
- Rango de temperaturas donde el error relativo de la densidad es mayor al 10%: 650 a 800 K.
- La temperatura a la cual está la línea de Widom, calculado con DM: 670 K, mayor al valor experimental, que es 658 K

Fuera y alejado de la zona de transición, temperaturas menores a 650 K y mayores a 690 K, se observa el solapamiento de línea roja (valores experimentales) con los puntos y sus barras de

incertidumbre. Con este primer esquema de simulación se puede determinar con muy buena precisión y exactitud una propiedad volumétrica como la densidad.

Temperatura

Otra propiedad que es mucho interés analizar cómo se comporta es la temperatura a los largo de las diferentes etapas de los esquemas de simulación.

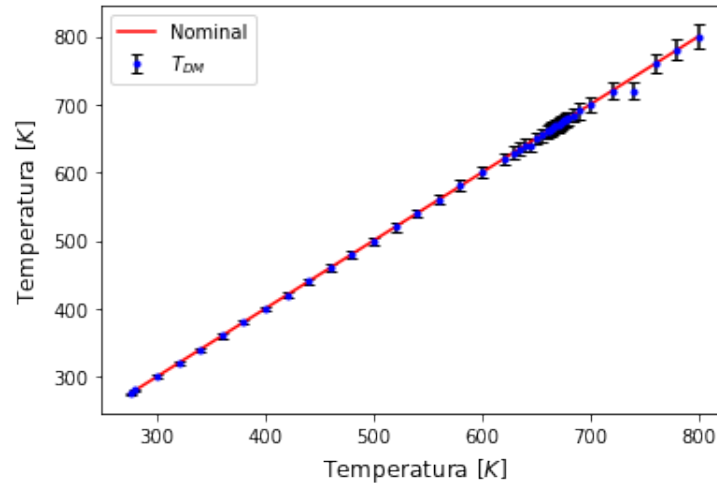


Figura 4.5: Comparación de la temperatura establecida en el sistema con respecto a la temperatura nominal impuesta

Con base en lo observado en la 4.5, se considera que el termostato seleccionado: Nose-Hoover y su parámetro de acople propuesto son adecuados, puesto la temperatura que se establecen durante la simulación es igual a la temperatura nominal impuesta. Solo en un único caso, para la temperatura nominal de 740 K, el promedio de la temperatura de la simulación no son iguales, el valor que se establece es 720, con una variación entre ± 20 K.

Es importante fijar y mantener la temperatura en el valor deseado puesto que tiene mucha influencia de propiedades como el coeficiente de difusión y la sección eficaz neutrónica.

Presión

A diferencia de la temperatura, la presión que se determina en las diferentes simulaciones, presenta un a mayor diferencia entre la presión nominal y la presión media que computa, en la figura 4.6, se muestra de forma gráfica cómo va cambiando dicha diferencia a medida que aumenta la temperatura. En cuanto al error relativo estimado del valor medio de la presión y la presión nominal, puede llegar a ser extremadamente grande por las grandes fluctuaciones que presenta al variable. Para trabajos futuros se propone optimiza el tiempo de acople del barostato para minimizar las altas variaciones en la presión.

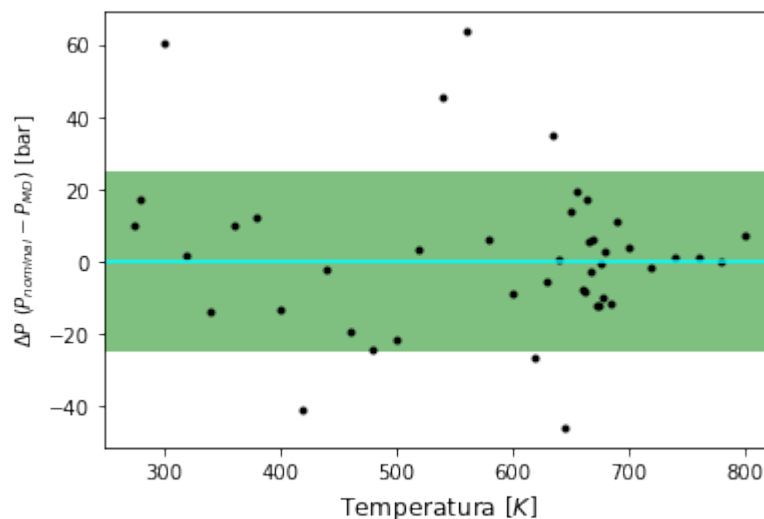


Figura 4.6: Diferencia de la presión nominal impuestas y el presión determinada en la simulación, en función de la temperatura.

4.1.2 Función de autocorrelación de velocidades: VACF

La función de autocorrelación de velocidades son computadas directamente de Gromacs [6]. Se muestra las VACF para un rango de temperaturas de 275 a 500 K. No se muestran todas puesto que se prende mostrar de manera cualitativa su comportamiento en función de la temperatura.

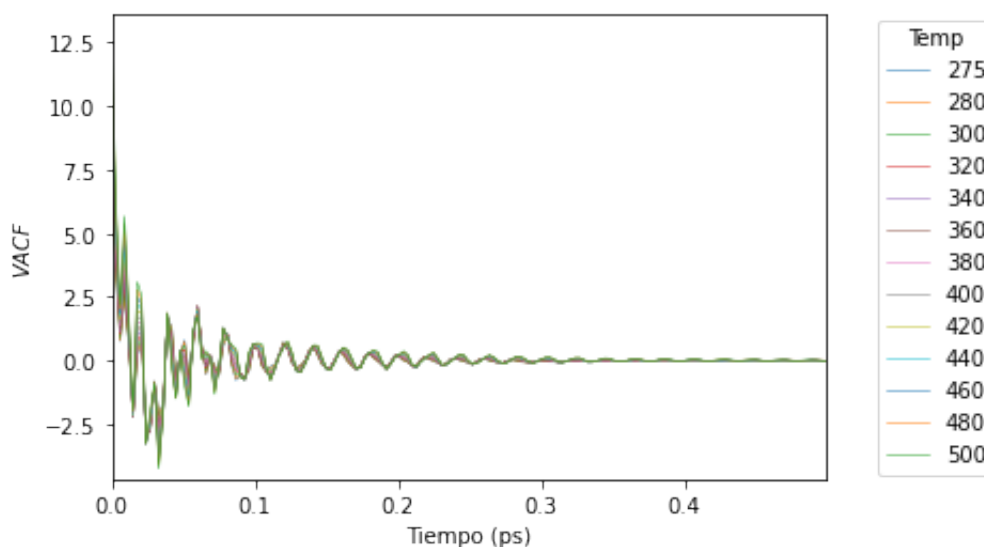


Figura 4.7: VACF para agua en el intervalo de temperaturas de 275 a 500 K

Las VACF difiere para cada temperatura, aunque dicha variación es pequeña con variaciones pequeñas de temperatura, Dado que en la figura 4.7 no observa diferencia apreciable para el rango de temperaturas que se muestran, a continuación se muestran las VACF para temperaturas muy diferentes.

En esta figura 4.8 se observa diferencias apreciables. Para temperatura de 800 K, se observa que la para tiempos muy cercanos a cero, hay mayor correlación con respecto a las temperaturas inferiores. Para las de 300 y 500 K las VACF son muy parecidas puesto ambos estados termodinámicos el agua

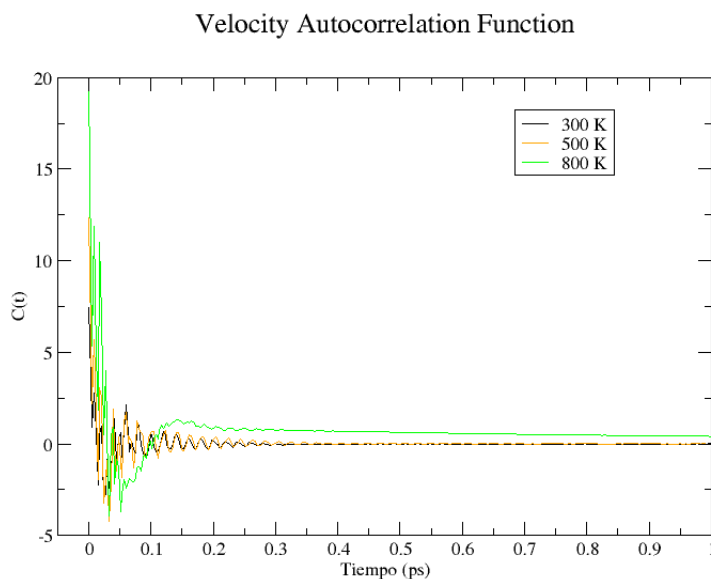


Figura 4.8: VACF para agua a diferentes temperaturas en las cuales se puede apreciar variaciones

aun permanece en estado líquido.

Posterior a obtener las VACF directamente de la simulación se muestran los espectros generalizados de frecuencias calculados a partir de éstas.

4.1.3 Espectros generalizados de frecuencia

A continuación se muestran los espectros generalizados de frecuencias para los diferentes estados termodinámicos propuestos. Entre las variaciones que van apareciendo en los espectros de frecuencia, es notorio el aumento de la parte a bajas energías, que es contribución de difusión del sistema. La figura 4.9 muestra en una representación tridimensional todos los espectros calculados. También se muestra una representación gráfica de los espectros de frecuencias, aunque solo hasta 500 K para observar el comportamiento de las diferentes partes de éste a medida que varía la temperatura.

Ahora se muestra de forma separada la componente difusiva del espectro, la cual se determinó con la Ec. 2.47.

La figura 4.11 detalla claramente que a medida que aumenta la temperatura la parte difusiva también aumenta. Lo cual es esperable desde el punto de físico, puesto que el sistema tiende a pasar un estado "Gas Like", es decir, la separación entre moléculas aumenta, se favorece el desplazamiento de las moléculas entre ellas mismas.

Sin la contribución de la componente difusiva en el espectro, el resultante es el que se utiliza para determinar las propiedades de interés, los cuales en función de la energía tienen la forma funcional como se muestra en la figura 4.12.

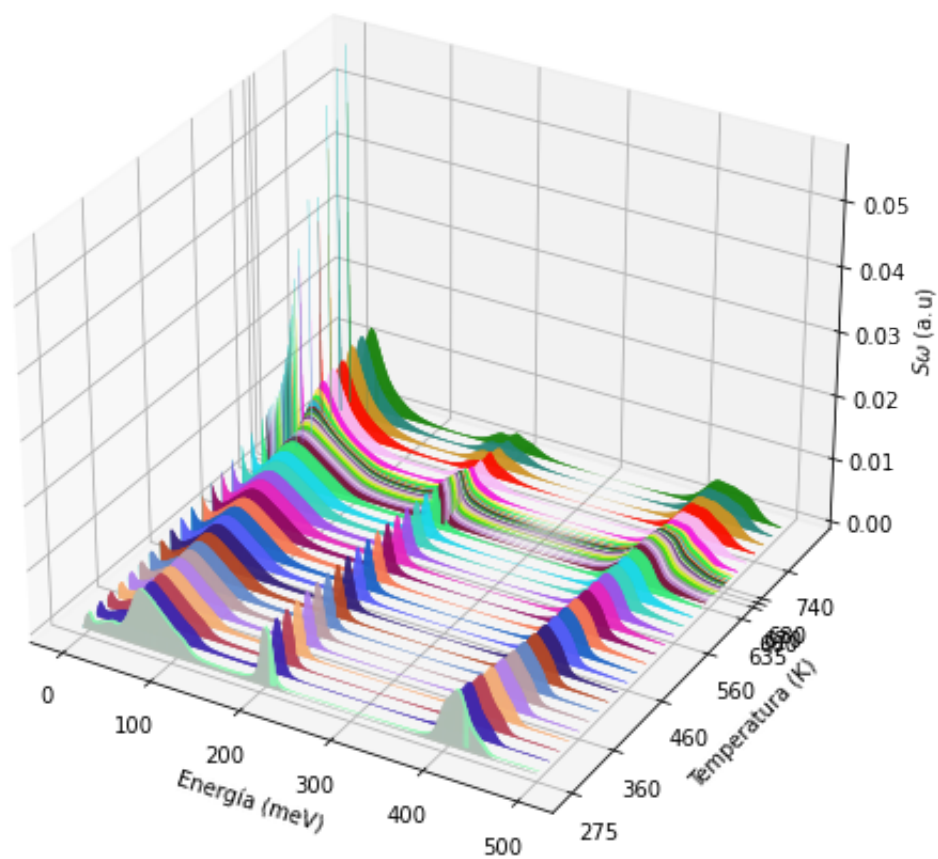


Figura 4.9: Espectros de frecuencias generalizado para un rango de temperaturas de 275 a 800 K

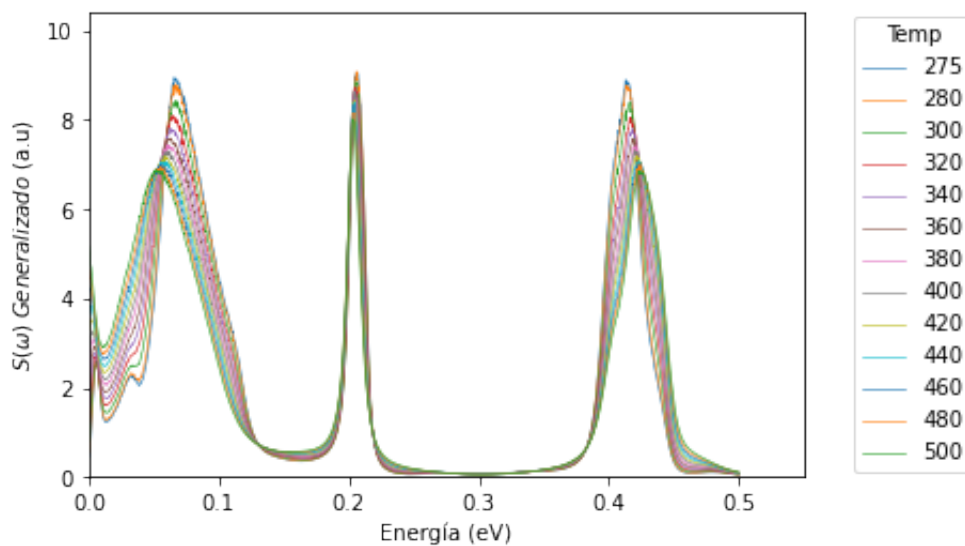


Figura 4.10: Espectros de frecuencias generalizado para un rango de temperaturas de 275 a 500 K

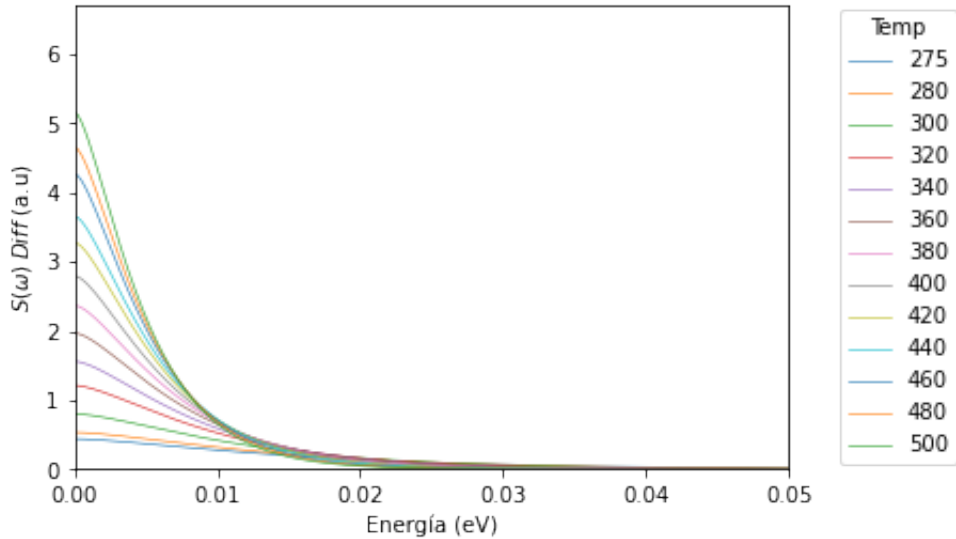


Figura 4.11: Componente difusiva del espectros de frecuencias generalizado para un rango de temperaturas de 275 a 500 K

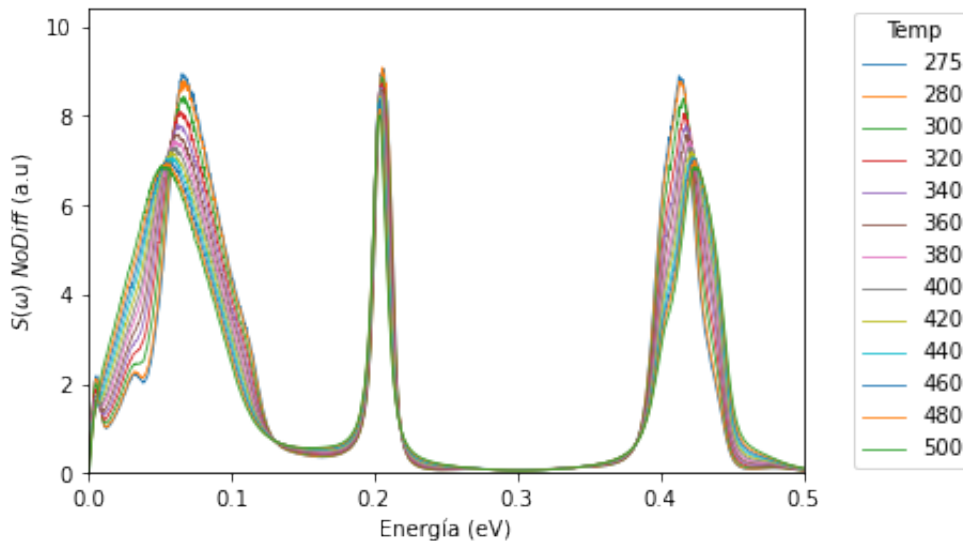


Figura 4.12: Espectros de frecuencias generalizado para un rango de temperaturas de 275 a 500 K sin la contribución difusiva

4.1.4 Propiedad de transporte: Coeficiente de difusión

A partir del espectro de frecuencia generalizado se puede determinar el coeficiente de de difusión (ver Ec. 2.50). También se le agrega una corrección, tal que elimine efectos de borde [41]. Posteriormente se compara con valores experimentales, que a partir de los cuales se ajusta una función empírica entre el coeficiente de difusión y la temperatura [42].

Similar al comportamiento de la densidad, la estimación del coeficiente de difusión se hace imprecisa para temperaturas por encima de los 640 K, Aunque la diferencia del valor calculado con el valor experimental es muy pequeño.

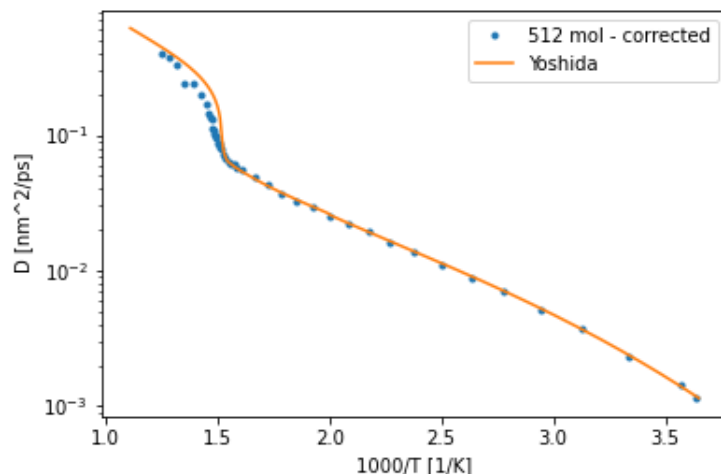


Figura 4.13: Comparación del coeficiente de difusión estimado mediante DM con respecto a datos experimentales

4.1.5 Segundo esquema de simulación

Los diferentes esquemas de simulación que se proponen posteriormente al primero introducen modificaciones que buscan mejorar el cálculo de la densidad y coeficiente de difusión en las "zonas termodinámicas" donde el agua presenta al inestabilidad y/o transiciones de pseudoestado a otro, por ejemplo en las cercanías de la línea de Widom, tal como se observó en los resultados anteriormente (ver figuras 4.2 y 4.3).

Para el presente esquema de simulación, la modificación más importante es no fijar la posición de los átomos de oxígeno, puesto que no es recomendable hacer simulaciones de sistemas donde se fije la temperatura y la presión, puesto que se presentan constante reescalamiento del tamaño de la caja de simulación, lo cual modifica al posición de los todos las partículas presente.

En cuanto a los resultados, empezando por la densidad, no se obtiene mejora alguna o fácilmente apreciable.

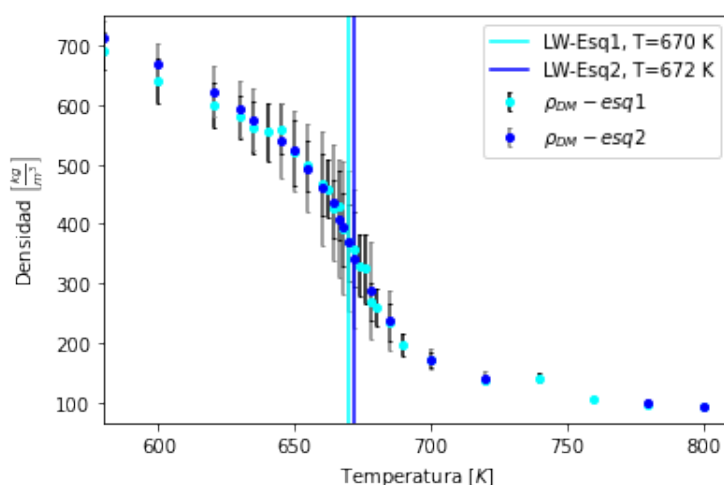
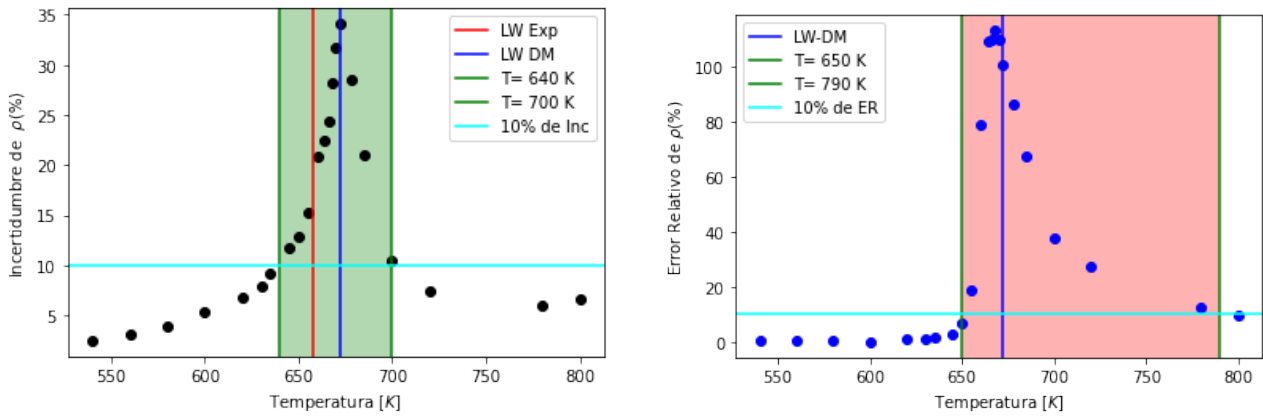


Figura 4.14: Comparación de las densidades calculadas con el esquema de simulación 1 y 2

Los valores medios calculados con ambas esquemas son consistentes entre sí, y sus incertidumbres tienen el mismo comportamiento de crecimiento y decrecimiento, en los mismos rangos de temperaturas. De las diferencias en los resultados a destaca el desplazamiento de 2 K de la temperatura de transición, que para el esquema 1 es 670 y para el 2 672 K.



((a)) Incertidumbre del cálculo densidad

((b)) Error relativo de la densidad

Figura 4.15: Incertidumbre y error relativo de la densidad determinado con el esquema de simulación 2

La temperatura, la presión y los espectros de frecuencia generalizados presentan mucha similitud, con respecto a los hallados para el esquema de simulación 1.

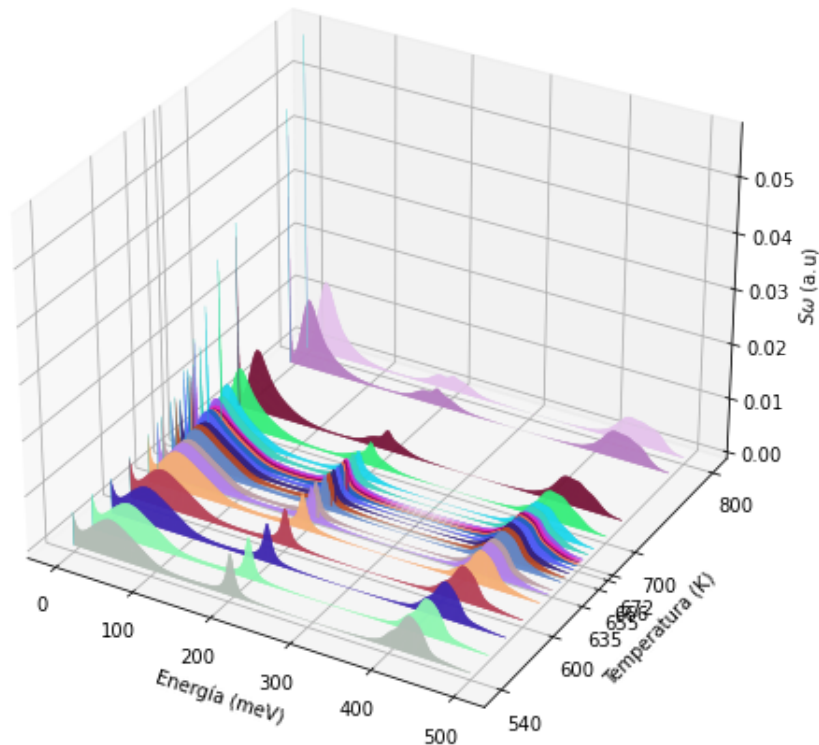


Figura 4.16: Espectros de frecuencias generalizado para un rango de temperaturas de 540 a 800 K, calculado a partir del segundo esquema de simulación.

4.1.6 Tercer esquema de simulación

La propuesta de este esquema de simulación surge a partir de la idea mejorar el cálculo de la densidad y coeficiente de difusión para temperaturas donde el agua presenta un comportamiento dual de líquido-vapor supercrítico, grandes fluctuaciones en las propiedades, ya que con los anteriores esquemas no se consiguió un cálculo de buena exactitud y precisión, por lo tanto se hace una revisión bibliográfica de buenas prácticas de simulación [43], el esquema resulta, tiene las siguientes características:

1. Una caja rectangular para reproducir formación de interfases que sí presentan para el estado termodinámico que se esté trabajando.
2. Alto número de moléculas y uso de restricciones holonómicas en algunas sub-etapas de la parte de equilibración y simulando en un colectivo isotérmico-isobárico (**NPT**). Para evitar las altas frecuencias de oscilaciones, y utilizar un tiempo de integración lo más alto posible. Adicionalmente permitir que el agua difunda libremente dentro mismo, y una vez se haya equilibrado, fijar esa densidad y cambiar a colectivo un canónico (**NVT**)
3. Se fija las posiciones de los átomos de oxígeno para cada molécula, se quitan restricciones holonómicas y se disminuye el tiempo de integración a un 2% del anteriormente utilizado.
4. Pasa la transición de colectivo, sistema sin restricciones y posiciones fijas, se hace una equilibración con un tiempo de integración mayor al usado en el punto anterior.
5. Por último se hace la etapa de producción en un colectivo microcanónico (**NVE**), siempre que la energía total del sistema se conserve, y se reproduzcan nuevamente propiedades como la presión y especialmente la temperatura.

Para el tercer esquema de simulación, los resultados del cálculo de la densidad son muchísimo mejores que con los esquemas anteriores ver figura 4.17.

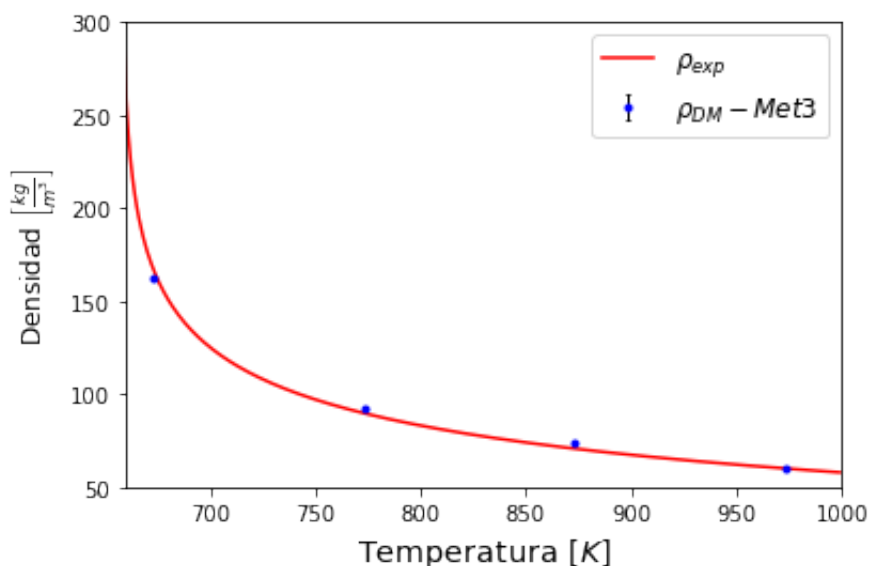
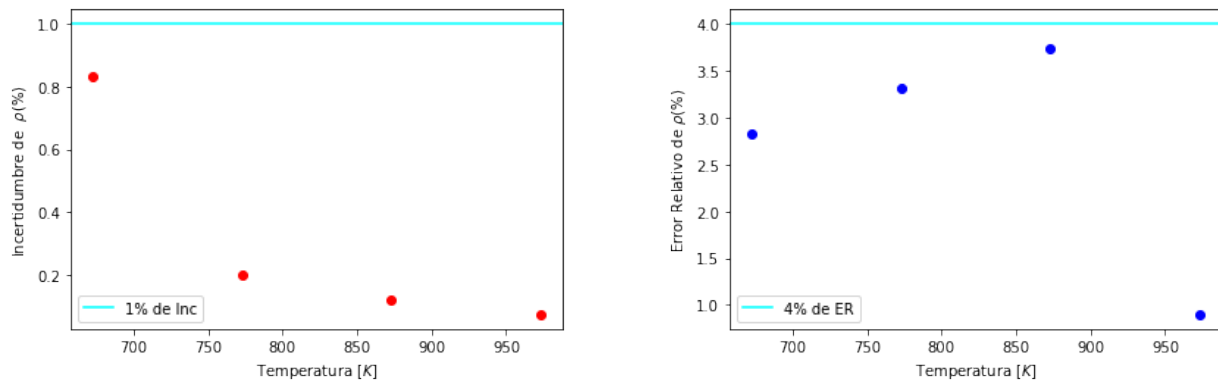


Figura 4.17: Cálculo de la densidad para agua en estado supercrítico, a partir del tercer esquema de simulación

Las incertidumbres asociadas son considerablemente pequeñas, menores al 1% y en cuanto a la comparación con datos experimentales, los errores relativos todos son menores al 5%, de manera que

mejora mucho el cálculo con respecto a los los valores de densidad determinados con los esquemas de simulación 1 y 2, en estos esquemas se tiene valores que son el doble que el valor experimental para el mismo estado termodinámico. De manera que los cambios propuestos son acertados, y se puede determinar la densidad con buena exactitud y precisión.



((a)) Incertidumbre de la densidad para el esquema de simulación 3

((b)) Error relativo de la densidad comparado con datos experimentales

Figura 4.18: Incertidumbre y error relativo de la densidad determinado con el esquema de simulación 3

Las incertidumbres determinadas con el presente esquema también presenta un comportamiento creciente al aproximarse a la temperatura de transición. Mientras que el error relativo no presenta una tendencia clara al acercarse la punto de transición.

4.2 Secciones eficaces: propiedades de interacción de neutrones con SCW

Aplicando el **Modelo CAB** para determinar leyes de scattering tanto para hidrógeno y oxígeno e integrando en todas las energías y ángulos incidentes, sumando la contribución de absorción neutrónica del hidrógeno, obtiene la sección eficaz total de agua por molécula, valor calculado en el presente trabajo para temperaturas 20 y 200 °C, coinciden muy bien los valores experimentales reportados en la literatura especializada.

Con los tres esquemas de simulación se obtienen los resultados parecidos para las secciones eficaz para bajas temperaturas.

4.2.1 Validación de los cálculos

Además de las comparaciones de propiedades termodinámicas, como la densidad, temperatura y presión y propiedades de transporte como el coeficiente de difusión, también se hace necesario validar los cálculos de la sección eficaz total con datos experimentales, aunque datos experimentales para propiedades de esta natural a temperaturas altas son muy pocos por la dificultad que implica realizar la medición.

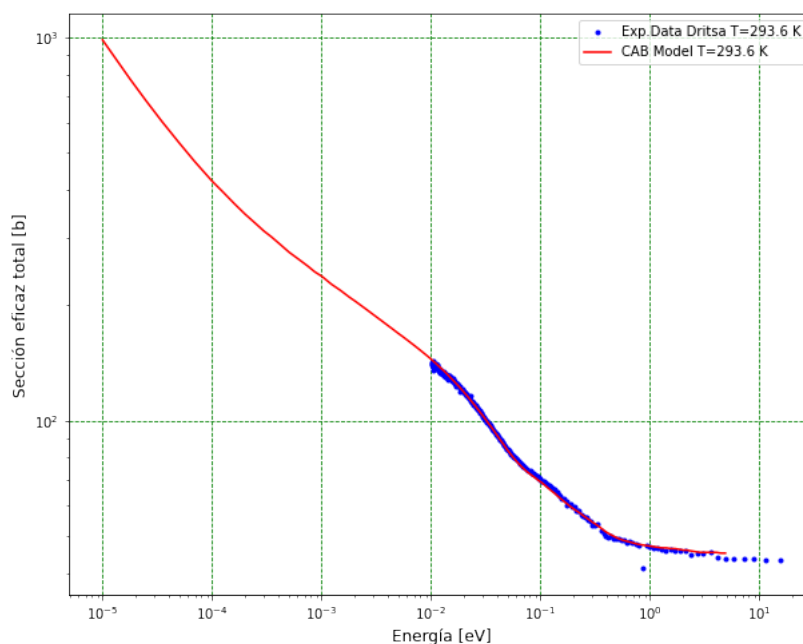


Figura 4.19: Comparación de sección eficaz total para agua calculado con el Modelo CAB con respecto a datos experimentales para una temperatura de 293.6 K

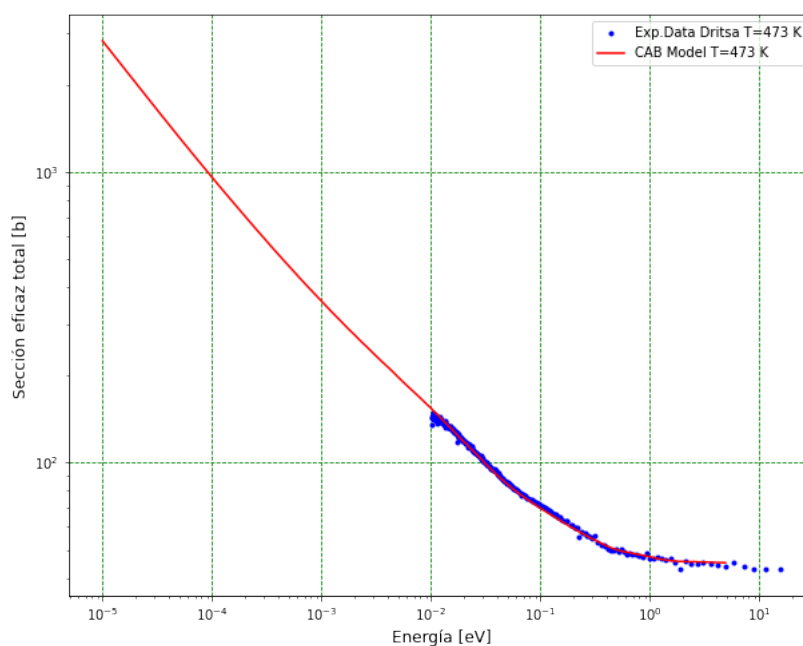


Figura 4.20: Comparación de sección eficaz total para agua calculado con el Modelo CAB con respecto a datos experimentales para una temperatura de 473 K

4.2.2 Extensión altas temperaturas

Para hacer la extensión a temperaturas, sobre la isobara de 25 MPa y calcular valores físicamente razonables, posterior al esquema 3 se simulación, se continuó equilibrando el sistema con un tiempo de integración cada vez menor, puesto que la simulación se "rompía". También de interés resaltar que dicha equilibración se hizo el termostato Nose-Hoover y el barostato Parrinello-Rahman, puesto que si

se utilizaban otros, la ruptura de la simulación se da en pocos pasos de simulación.

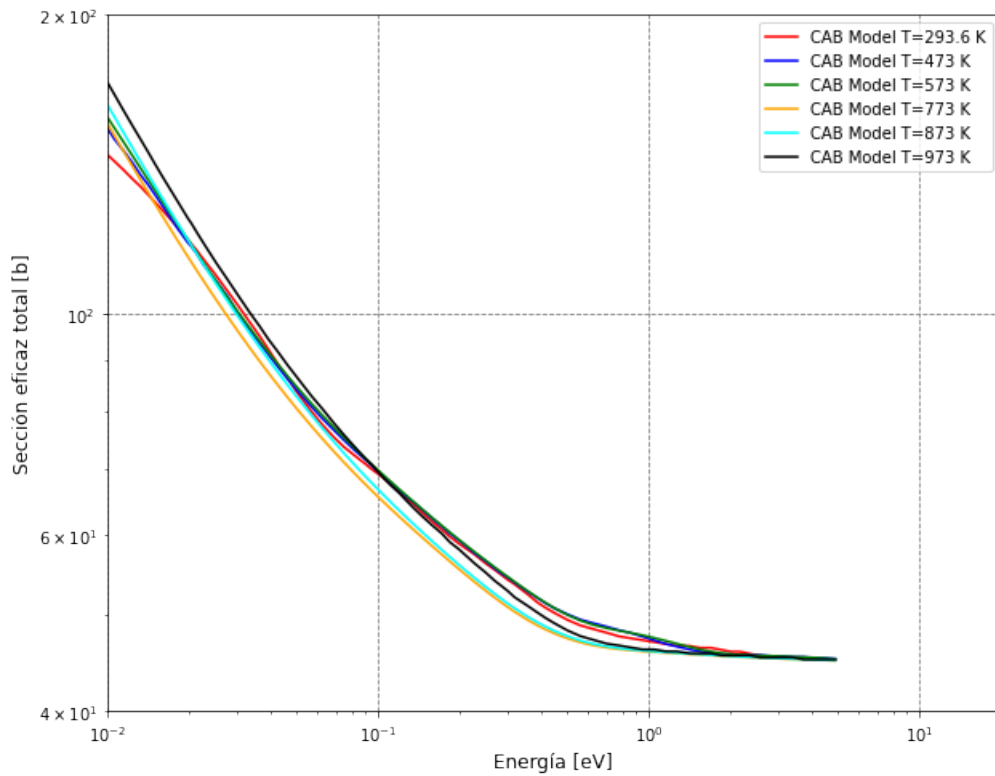


Figura 4.21: Cálculo de sección eficaz total para agua para diferentes temperaturas, desde subcríticas hasta supercríticas, determinadas a partir del Modelo CAB para hidrógeno y oxígeno en agua

Se obtuvieron secciones eficaces que tienen valores físicamente posibles al igual que su dependencia con la energía del neutrón incidente. Además se observa un comportamiento adecuado con el aumento de la temperatura.

Conclusiones

- El cálculo de densidad utilizando el modelo de agua TIP4P/2005f es exacto y preciso para temperaturas menores y cercanas al cruce de la línea Widon. Este comportamiento es similar para el coeficiente de difusión y secciones eficaces. A diferencia que para altas temperaturas, la determinación de las propiedades es menos preciso y con errores relativos incluso mayores al 100%. Las fluctuaciones de propiedades como la densidad divergen cuanto se tiene a la línea Widon.
- Con el esquema 3 de simulación se mejora el cálculo de la propiedades temperaturas y presiones supercríticas. Particular en el caso de la densidad en dicha zona el error relativo a datos experimentales es menor al 5% y la incertidumbre está por debajo del 1
- Con el modelo CAB para determinar leyes de scattering y posteriormente secciones eficaces para agua a bajas temperaturas es muy consistente con los valores experimentales.
- La determinación de las secciones eficaces neutrónicas no es trivial en las zonas supercríticas, aunque con el esquema 3, se lograron estimar valores razonables físicamente y con comportamiento esperable en función de la energía del neutrón incidente, para condiciones termodinámicas cerca de la línea Widon, en algunos caso se dificultad aun más computacionalmente.
- Para trabajos futuros se recomienda continuar utilizando esquema de simulación 3 con la adición de cambios, como por ejemplo para las subetapas de equilibración que no tienen restricciones holonómicas, se sugiere adicionar un algoritmos de integración de las ecuaciones de movimientos con múltiples pasos de tiempo, un paso de tiempo muy pequeño del orden de $5 \times 10^{-2} \text{ fs}$ para las interacciones intramoleculares y otro paso de tiempo 0.5 fs para las interacciones intermoleculares.
- Otra recomendación para trabajos futuros es estimar las VACF sobre la línea Widom con técnicas de dinámicas molecular de primeros principios, como por ejemplo dinámica molecular Car-Parrinello (CPMD).

Bibliografía

- [1] G. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Dover books on physics, Dover Publications, 1996.
- [2] P. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*. Elsevier Science, 2012.
- [3] J. Martí, J. A. Padro, and E. Guàrdia, “Molecular dynamics simulation of liquid water along the coexistence curve: Hydrogen bonds and vibrational spectra,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 639–649, 07 1996.
- [4] Y. Lisichkin, L. Saharova, J. Marti, and A. Novikov, “Temperature dependence of the generalized frequency distribution of water molecules: comparison of experiments and molecular dynamics simulations,” *Molecular Simulation*, vol. 31, no. 14-15, pp. 1019–1025, 2005.
- [5] M. A. González and J. L. F. Abascal, “A flexible model for water based on TIP4P/2005,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 224516, 12 2011.
- [6] H. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, “Gromacs: A message-passing parallel molecular dynamics implementation,” *Computer Physics Communications*, vol. 91, no. 1, pp. 43–56, 1995.
- [7] J. I. M. Damian, D. C. Malaspina, and J. Granada, “Vibrational spectra of light and heavy water with application to neutron cross section calculations.,” *The Journal of chemical physics*, vol. 139, p. 024504, 2013.
- [8] J. Márquez Damián, J. Granada, and D. Malaspina, “Cab models for water: A new evaluation of the thermal neutron scattering laws for light and heavy water in endf-6 format,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 65, pp. 280–289, 2014.
- [9] Scotta, Juan Pablo, Noguere, Gilles, Bernard, David, Damian, Jose Ignacio Marquez, and Santamarina, Alain, “Impact of the thermal scattering law of h in h2o on the isothermal temperature reactivity coefficients for uox and mox fuel lattices in cold operating conditions,” *EPJ Nuclear Sci. Technol.*, vol. 2, p. 28, 2016.

- [10] D. Brown, M. Chadwick, R. Capote, A. Kahler, A. Trkov, M. Herman, A. Sonzogni, Y. Danon, A. Carlson, M. Dunn, D. Smith, G. Hale, G. Arbanas, R. Arcilla, C. Bates, B. Beck, B. Becker, F. Brown, R. Casperson, J. Conlin, D. Cullen, M.-A. Descalle, R. Firestone, T. Gaines, K. Guber, A. Hawari, J. Holmes, T. Johnson, T. Kawano, B. Kiedrowski, A. Koning, S. Kopecky, L. Leal, J. Lestone, C. Lubitz, J. Márquez Damián, C. Mattoon, E. McCutchan, S. Mughabghab, P. Navratil, D. Neudecker, G. Nobre, G. Noguere, M. Paris, M. Pigni, A. Plompen, B. Pritychenko, V. Pronyaev, D. Roubtsov, D. Rochman, P. Romano, P. Schillebeeckx, S. Simakov, M. Sin, I. Sirakov, B. Sleaford, V. Sobes, E. Soukhovitskii, I. Stetcu, P. Talou, I. Thompson, S. van der Marck, L. Welser-Sherrill, D. Wiarda, M. White, J. Wormald, R. Wright, M. Zerkle, G. Žerovnik, and Y. Zhu, “Endf/b-viii.0: The 8th major release of the nuclear reaction data library with cielo-project cross sections, new standards and thermal scattering data,” *Nuclear Data Sheets*, vol. 148, pp. 1–142, 2018. Special Issue on Nuclear Reaction Data.
- [11] M. Siegart, R. Woracek, J. I. Márquez Damián, A. S. Tremsin, V. Manzi-Orezzoli, M. Strobl, T. J. Schmidt, and P. Boillat, “Distinction between super-cooled water and ice with high duty cycle time-of-flight neutron imaging,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, p. 103705, 10 2019.
- [12] F. Maxim, K. Karalis, P. Boillat, D. T. Banuti, J. I. Marquez Damian, B. Niceno, and C. Ludwig, “Thermodynamics and dynamics of supercritical water pseudo-boiling,” *Advanced Science*, vol. 8, no. 3, p. 2002312, 2021.
- [13] G. I. I. Forum, “Supercritical-water-cooled reactor (scwr).” Available at http://https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_42151/supercritical-water-cooled-reactor-scwr (2023/02/28).
- [14] T. Schulenberg, C. Maráczy, J. Heinecke, and W. Bernmat, “Design and analysis of a thermal core for a high performance light water reactor,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 241, no. 11, pp. 4420–4426, 2011. 13th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics (NURETH-13).
- [15] T. Schulenberg, L. K. H. Leung, D. Bradyc, Y. Okad, K. Yamadae, Y. Baef, G., and Willermozg, “Supercritical water-cooled reactor (scwr) development through gif collaboration,” 2010.
- [16] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Computational science, Elsevier Science, 2001.
- [17] M. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford science publications, Oxford University Press, 2017.
- [18] A. R. Leach, *Molecular Modelling. Principles and Applications*. Pearson Education Limited, 2001.
- [19] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations*. 2nd ed. Academic, San Diego, 2002.
- [20] J. E. Jones, “On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas,” *Proc. R. Soc. A*, vol. 106, no. 738, pp. 463–477, 1924.
- [21] G. Mie, “Zur Kinetischen Theorie der Einatomigen Körper,” *Ann. Phys.*, vol. 316, pp. 657–697, 1903.
- [22] D. Berthelot, “Sur le mélange des gaz,” *R. Hebd, Seanc. Acad. Sci.*, vol. 126, pp. 1703–1855, 1898.
- [23] H. A. Lorentz, “Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase,” *Ann. Phys. (Berl.)*, vol. 12, no. 1, pp. 127–136, 1881.

- [24] G. Battimelli and G. Ciccotti, “Berni alder and the pioneering times of molecular simulation,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 43, pp. 303–335, 2018.
- [25] M. A. Cuendet and W. F. van Gunsteren, “On the calculation of velocity-dependent properties in molecular dynamics simulations using the leapfrog integration algorithm,” *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 18, pp. 184102–184109, 2007.
- [26] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen, “Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes,” *J. Comput. Phys.*, vol. 23, no. 3, pp. 327–341, 1977.
- [27] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen, and J. G. E. Fraaije, “Lincs: A linear constraint solver for molecular simulations,” *J. Comput. Chem.*, vol. 18, no. 12, pp. 1463–1472, 1997.
- [28] C. G. Gray, K. E. Gubbins, and C. G. Joslin, *Theory of Molecular Fluids. Volume 2: Applications*. Oxford University Press, 2011.
- [29] H. J. Berendsen, J. v. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. Haak *J. Chem. Phys.*, vol. 81(8), pp. 3684–3690, 1984.
- [30] S. Nosé and M. Klein *Mol. Phys.*, vol. 50(5), pp. 1055–1076, 1983.
- [31] W. G. Hoover *Phys. Rev. A*, vol. 31(3), p. 1695, 1985.
- [32] M. Parrinello and A. Rahman *J. Appl. Phys.*, vol. 52(12), pp. 7182–7190, 1981.
- [33] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello *J. Chem. Phys.*, vol. 126(1), p. 014101, 2007.
- [34] J. M. Damián, *Desarrollo y aplicaciones de nuevas bibliotecas de secciones eficaces neutrónicas para H₂O, D₂O y HDO*. PhD thesis, San Carlos de Bariloche, 2014.
- [35] R. MacFarlane, “New thermal neutron scattering files for endf/b-vi release 2,” http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:26027423, 1994.
- [36] T. A. Pascal, S.-T. Lin, and W. A. Goddard III, “Thermodynamics of liquids: standard molar entropies and heat capacities of common solvents from 2pt molecular dynamics,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 169–181, 2011.
- [37] F. Maxim, C. Contescu, P. Boillat, B. Niceno, K. Karalis, A. Testino, and C. Ludwig, “Visualization of supercritical water pseudo-boiling at Widom line crossover,” *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 4114, 2019.
- [38] B. Widom, “Surface Tension and Molecular Correlations near the Critical Point,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. 3892–3897, 05 2004.
- [39] Gijs Schaftenaar, “Molden.”
- [40] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., “Vmd - visual molecular dynamics.”
- [41] I.-C. Yeh and G. Hummer, “System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 40, pp. 15873–15879, 2004.
- [42] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, “Scaled polynomial expression for self-diffusion coefficients for water, benzene, and cyclohexane over a wide range of temperatures and densities,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 55, no. 8, pp. 2815–2823, 2010.

- [43] E. J. Maginn, R. A. Messerly, D. J. Carlson, D. R. Roe, and J. R. Elliot, “Best practices for computing transport properties 1. self-diffusivity and viscosity from equilibrium molecular dynamics [article v1.0],” *Living Journal of Computational Molecular Science*, vol. 1, p. 6324, Dec. 2018.