



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PRESIÓN DE VAPOR DEL BROMURO  
(Br<sub>2</sub>)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

PRESENTA:

**DANTE ENRIQUE PEÑALOZA MENDOZA**



ASESORES:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2020

## RESUMEN

La presión de vapor del Bromuro ( $\text{Br}_2$ ) se calcula mediante simulaciones de dinámica molecular en un ensamble canónico para una región amplia de temperaturas. Se modela la molécula de  $\text{Br}_2$  mediante tres sitios de interacción donde dos de ellos corresponden a los átomos Br y uno más al sitio virtual que está localizado en el centro de masas de la molécula. Los tres sitios descritos tienen asociada una carga parcial, dos de ellos carga  $+q$  y el sitio virtual una carga  $-2q$  de manera que la molécula sea electroneutra. La idea es incluir información experimental del cuadrupolo eléctrico de la molécula  $\text{Br}_2$  a través de las cargas parciales asociadas a los sitios de interacción. Además, incluiremos las interacciones de Van der Waals a través del potencial de Lennard-Jones. Propondremos un campo de fuerza nuevo para la molécula de  $\text{Br}_2$  que sea capaz de reproducir la presión de vapor experimental del fluido puro incluyendo información del cuadrupolo eléctrico experimental en el modelo.

## INTRODUCCIÓN

El Bromuro es una de la 7 moléculas diatómicas homonucleares, que se caracterizan por ser constituidas por dos átomos de la misma naturaleza, tal es el caso de las moléculas de oxígeno ( $O_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), flúor ( $F_2$ ), bromo ( $Br_2$ ), hidrógeno ( $H_2$ ), yodo ( $I_2$ ) y cloro ( $Cl_2$ ) [1, 2, 3]. Por otra parte, cuando las moléculas diatómicas están constituidas por átomos de diferente naturaleza se le llama moléculas heteronucleares, y como ejemplos mencionamos a las moléculas de fluoruro de hidrógeno (HF), monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO). El  $Br_2$  en condiciones de temperatura ambiente y a 1 atmósfera de presión se halla en estado líquido de color café-rojizo, y además, despidе vapores del mismo color. Su nombre significa hedor y proviene del griego bromos. Este elemento se ha usado en el proceso de revelado de fotografías y en medicina como tratamiento de la epilepsia. También ha tenido uso en perfumes, desinfectantes, selladores epoxicos utilizados en dispositivos semiconductores compuestos antidetonantes para gasolinas y como blanqueador en albercas.

La presión de vapor se define como la presión de equilibrio de un sistema heterogéneo y tiene diversas aplicaciones, como por ejemplo nos da idea de cuando una sustancia es más volátil que otra, nos ayuda como cantidad observable en el proceso de destilación, también en un proceso simple como separación de sustancias por evaporación. No todas las sustancias tienen una misma presión de vapor, una aplicación directa es la remoción de gases ácidos del gas natural (hidrocarburo) mediante el uso de soluciones acuosas de alcanolaminas. Se requiere que el agente amino tenga una baja presión de vapor para que no se pierda en el proceso de remoción. Particularmente, ha habido intentos exitosos de calcular la presión de vapor de la molécula  $Br_2$  [4] pero que no introducen datos experimentales del cuadrupolo eléctrico y, a decir verdad, no hay muchos datos experimentales de tal cantidad física pues

en la literatura solo se puede encontrar un dato experimental para el cuadrupolo eléctrico  $-4,303 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$  [5]. No es fácil determinar un valor para el cuadrupolo experimental, sin embargo, es importante contar con datos experimentales precisos, con la intención de determinar cargas parciales que nos permitan proponer mejores modelos de la molécula  $\text{Br}_2$ . En un trabajo publicado por Dureckova [6] y colaboradores usaron el valor numérico de  $-10,1 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$  sin ser una cantidad obtenida del experimento, la razón de esto es que les ayudo a mantener estable una estructura clatrática (temperatura baja y presión alta) cuyo huésped es el  $\text{Br}_2$ .

En este trabajo de tesis vamos a determinar las cargas parciales de los átomos  $(+q)$  que constituyen a la molécula de  $\text{Br}_2$  y del sitio virtual  $(-2q)$  ubicado en el centro de masas de la molécula. Dichas cargas serán determinadas en base a una relación algebraica que guarda el cuadrupolo eléctrico permanente y las cargas parciales. Para conseguir lo anterior, vamos a simplificar la matriz  $3 \times 3$  que representa al cuadrupolo eléctrico y le aplicaremos la simetría lineal que presenta la molécula, ya que nuestro modelo de molécula es lineal y rígido. Posteriormente, ajustaremos los parámetros del potencial de Lennard-Jones para reproducir la presión de vapor del sistema de interés en un amplio rango de temperaturas [250 a 700]K.

## ANTECEDENTES

Existen pocos trabajos que proponen campos de fuerza de la molécula de  $\text{Br}_2$ . Uno de ellos es la tesis de doctorado de Elizabeth Omolara [4], donde usan la ecuación de estado SAFT-g Mie (EoS). El potencial de interacción es la función de Mie pero no incluyen cargas o cuadrupolo eléctrico experimental. La presión de vapor la obtiene y la comparan con datos experimentales, como resultado encuentran un buen acuerdo en un rango de temperatura no muy amplio. Otro trabajo es el de Hana Dureckova y colaboradores [6] quienes usan un campo de fuerza del  $\text{Br}_2$  determinado mediante cálculos cuánticos, usan un cuadrupolo eléctrico de  $-10,1 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$  el cual es un valor mucho más grande que el de los datos experimentales disponible. En ese trabajo usan un modelo de cinco sitios de interacción, dos sitios corresponden a los átomos de la molécula diatómica y los restantes con sitios virtuales para alojar en esos lugares cargas parciales. Su propósito final fue el de conseguir la formación de una estructura cristalina llamada clatrato que alberga a un huésped, el  $\text{Br}_2$ . Un tercer trabajo es el publicado por Vrabec y colaboradores [7] donde muestran un modelo de tres sitios en el cual el tercer sitio es virtual donde colocan un cuadrupolo eléctrico puntual, sin embargo el dato que usa para dicho cuadrupolo no es el experimental ( $-16,3293 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$ ) y no aclaran de donde lo obtuvieron. Calculan con éxito la presión de vapor para el  $\text{Br}_2$ . Creemos que un adecuado campo de fuerza para la molécula de  $\text{Br}_2$  nos permitirá reproducir el dato experimental de la presión de vapor y otras propiedades física más.

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### **Hipótesis**

Es posible incluir información experimental del cuadrupolo eléctrico permanente a través de las cargas parciales asignadas a los sitios de interacción de las moléculas de  $\text{Br}_2$ , lo cual nos dará la oportunidad de obtener buenos resultados al calcular la presión de vapor del fluido de interés en un rango amplio de temperaturas, a través de la dinámica molecular. Además, el campo de fuerza que obtendremos será capaz de reproducir más propiedades termodinámicas en la interfase líquido-vapor.

### **Objetivo general**

Calcular la presión de vapor del bromuro para un amplio rango de temperaturas, mediante dinámica molecular en un ensamble canónico.

### **Objetivos particulares**

Proponer un nuevo campo de fuerza para el  $\text{Br}_2$ . Buscar datos experimentales confiables del cuadrupolo eléctrico permanente. Calcular la presión de vapor del  $\text{Br}_2$ .

# Índice general

<b>1. Moléculas diatómicas</b>	<b>11</b>
1.1 Br <sub>2</sub> : Una molécula diatómica . . . . .	14
1.2 Modelo para fluidos moleculares . . . . .	14
1.3 Potenciales de Interacción . . . . .	17
1.3.1 Potencial intermolecular . . . . .	18
1.3.2 Momentos para una Distribución de Carga . . . . .	21
1.3.3 Potencial intramolecular . . . . .	22
<b>2. Metodología de la Simulación</b>	<b>23</b>
2.1 Dinámica molecular . . . . .	23
2.2 Velocity Verlet . . . . .	25
2.3 Algoritmo Leap-Frog . . . . .	26
2.4 Condiciones Iniciales . . . . .	28
2.5 Termostato . . . . .	29
2.6 Condiciones Periódicas de Frontera . . . . .	30
2.7 Radio de Corte y el Principio de Mínima Imagen . . . . .	31
2.8 Truncamiento de Potencial . . . . .	32
2.9 Método de Sumas de Ewald . . . . .	33
2.10 Algoritmo de Dinámica Molecular . . . . .	35
<b>3. Mecánica estadística</b>	<b>36</b>
3.1 Postulados de la Mecánica Estadística. . . . .	37

---

3.2	Fundamentos de la Mecánica Estadística. . . . .	37
3.3	Teoría de Ensamblés. . . . .	41
3.4	Ensamble Canónico. . . . .	42
<b>4.</b>	<b>Propiedades termodinámicas a calcular</b>	<b>46</b>
4.1	Presión . . . . .	48
4.2	Tensión Superficial . . . . .	49
4.3	Perfil de Densidad . . . . .	51
<b>5.</b>	<b>El modelo de la molécula</b>	<b>54</b>
5.1	Modelo All-Atom para la molécula de Bromuro ( $Br_2$ ) . . . . .	54
<b>6.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>57</b>

## 1. MOLECULAS DIATOMICAS

Las moléculas diatómicas, tal como su nombre nos lo indica, son aquellas que están formadas exclusivamente por dos átomos, los cuales no necesariamente deben de ser iguales entre sí. En el caso en donde los átomos son iguales entre sí, se les denomina moléculas diatómicas homonucleares, mientras que cuando los átomos son diferentes, se denominan moléculas diatómicas heteronucleares. A temperatura ambiente y en condiciones ordinarias encontramos siete no metales como moléculas diatómicas. De entre ellos, se encuentran los elementos químicos pertenecientes al grupo 7<sup>a</sup> de la tabla periódica, llamados halógenos, la cual es una palabra que se deriva de las palabras griegas halos y gennao “formadores de sales”. Todos los halógenos son no metales típicos en donde cada elemento es una molécula diatómica homonuclear: Cloro ( $\text{Cl}_2$ ), Flúor ( $\text{F}_2$ ), Bromo ( $\text{Br}_2$ ) y Iodo ( $\text{I}_2$ ). Los otros 3 elementos químicos que igualmente son moléculas diatómicas homonucleares son el Oxígeno ( $\text{O}_2$ ), el Hidrogeno ( $\text{H}_2$ ) y el nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Cabe destacar que los halógenos (Grupo 7<sup>a</sup>), tienen las afinidades electrónicas más negativas de los elementos, por lo tanto, su química está dominada por la tendencia a reaccionar con metales. [8]

Por otro lado, como ejemplo de las moléculas diatómicas heteronucleares encontramos a la molécula de Óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), monóxido de Carbono ( $\text{CO}$ ) y el Fluoruro de Hidrogeno ( $\text{HF}$ ) entre muchas otras.

Para analizar más a fondo la formación de este tipo de moléculas diatómicas homonucleares, usualmente es usado el método del átomo unido, que no es más que la relación entre los orbitales atómicos y moleculares. Dicho método considera dos átomos idénticos entre sí, mantenidos unidos por el número de electrones. Podemos imaginar un hipotético “átomo unido”, permitiendo que los dos núcleos atómicos, sean A y B, se junten de manera que obtengamos un núcleo cuya carga y masa sean el doble que las de los núcleos A y B separados, incluso con todos los electrones acompañantes.

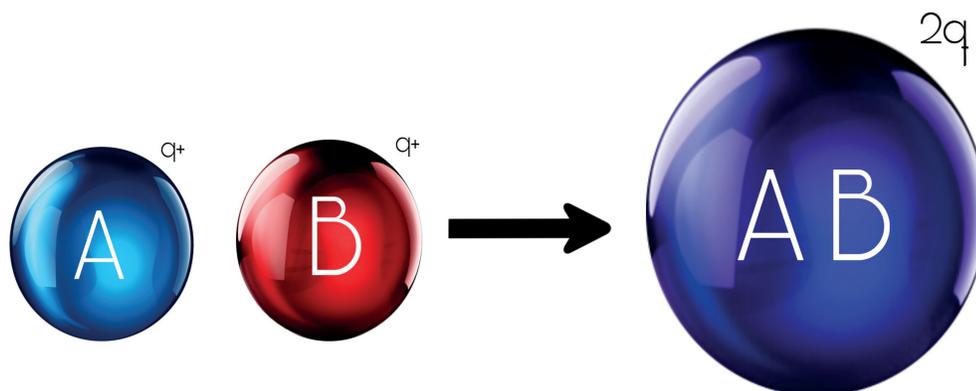


Figura 1: Átomo Unido

Este único átomo resultante puede ser tratado como cualquier otro átomo, y sus electrones se pueden colocar en los orbitales apropiados del nuevo átomo unido. Si ahora separamos los dos núcleos A y B pertenecientes a este átomo unido, su nube de electrones se encontrará extendida a lo largo de la molécula.

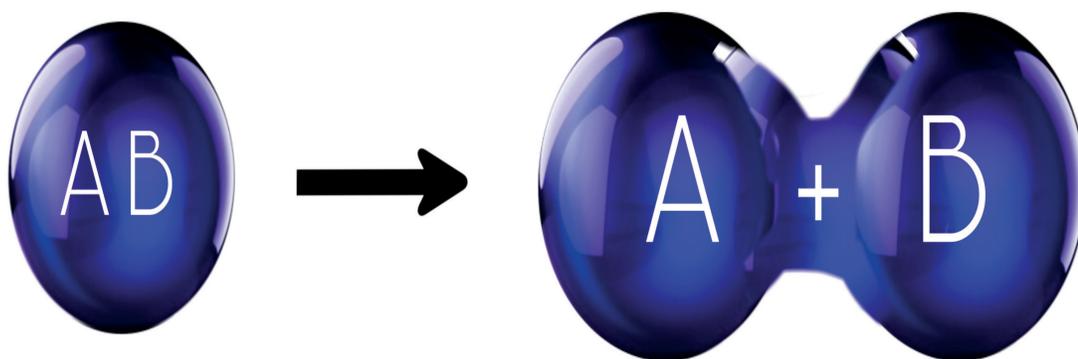


Figura 2: Formación de una molécula diatómica típica

Podemos seguir este principio general para describir la formación de las moléculas diatómicas heteronucleares, con la diferencia en que ahora A y B serían diferentes entre ellos, por tanto, ahora sus electrones deberían combinarse de manera que el enlace entre ellos sea efectivo. Para que la combinación de los orbitales atómicos sea de manera efectiva, se tienen que cumplir tres condiciones.

- I. Que los átomos tengan energías semejantes.
- II. Que sus nubes electrónicas se superpongan.
- III. Que ambos átomos compartan el mismo eje molecular, es decir que tengan una combinación lineal por simetría (A-B). [9]

### 1.1 $Br_2$ : Una molécula diatómica

El bromo es el elemento químico perteneciente al número atómico 35 de la tabla periódica. Dicho elemento fue descubierto por el químico Antoine-Jérôme Balard (Francia) en 1826. Su nombre proviene del griego “bromos”, lo cual significa hediondo, pues el bromo tiene un olor irritante. Cuando se encuentra a temperatura ambiente, es un líquido rojo oscuro, denso, moderadamente soluble en agua (33.6 g/l a 25) y miscible con solventes no polares. Usualmente el bromo se encuentra en la naturaleza formando bromuros alcalinos y alcalinotérreos, acompañando a los cloruros en cantidades más pequeñas.

El bromo por ser un halógeno posee siete electrones en su capa externa, por lo cual tiende fácilmente a reaccionar con metales, haciendo de éste un poderoso oxidante y corrosivo de metales y tejidos, esto lo hace un elemento muy tóxico.

El bromo natural se compone alrededor de un 50.57 átomo % de  $Br^{79}$  y de un 49.3 átomo % de  $Br^{81}$ . Muy importante cabe destacar que ambos núcleos poseen spin nuclear y momentos cuadrupolares. [10]

En la industria se le obtiene a partir de salmueras y agua de mar, haciendo pasar  $Cl_2$  a  $pH \sim 3.5$ , para después separarlos mediante el uso de una corriente de aire. El Bromo elemental es un material peligroso, pues causa quemaduras severas cuando este entra en contacto con la piel, así mismo el vapor irrita los ojos, nariz y garganta.

### 1.2 Modelo para fluidos moleculares

Un modelo molecular, tal como el término lo refiere, es un desarrollo teórico llevado a cabo mediante técnicas computacionales que a su vez se basan en los principios de la física cuántica y física estadística con el fin de poder predecir propiedades físicas termodinámicas de sistemas de moléculas, los cuales a su vez pueden ser sistemas en equilibrio y fuera de

equilibrio. Anteriormente se han desarrollado diversos modelos moleculares para el estudio de las moléculas diatómicas.

Cuando los átomos que conforman una molécula no se asocian o disocian entre sí para crear nuevas moléculas, podemos considerar que estas moléculas poseen cierto número de átomos, el cual no va a variar a través del tiempo. Usualmente a este tipo de modelo molecular en equilibrio se le conoce como “All atom”, en el cual cada uno de los átomos de la molécula es vista como un único sitio de interacción, en donde se obliga a cada átomo, únicamente a interactuar con otro átomo de la misma molécula a analizar.

Como anteriormente Elizabeth Yaroson Omolara Hauwa lo menciona, este tipo de modelo, usualmente nos arroja una descripción muy precisa de las propiedades termodinámicas del sistema a analizar, sin embargo, ya que este modelo contempla a todos los átomos que constituyen a la molécula, los tiempos computacionales serán muy largos pues los cálculos tendrían que ser realizados para cada átomo dentro de la molécula.

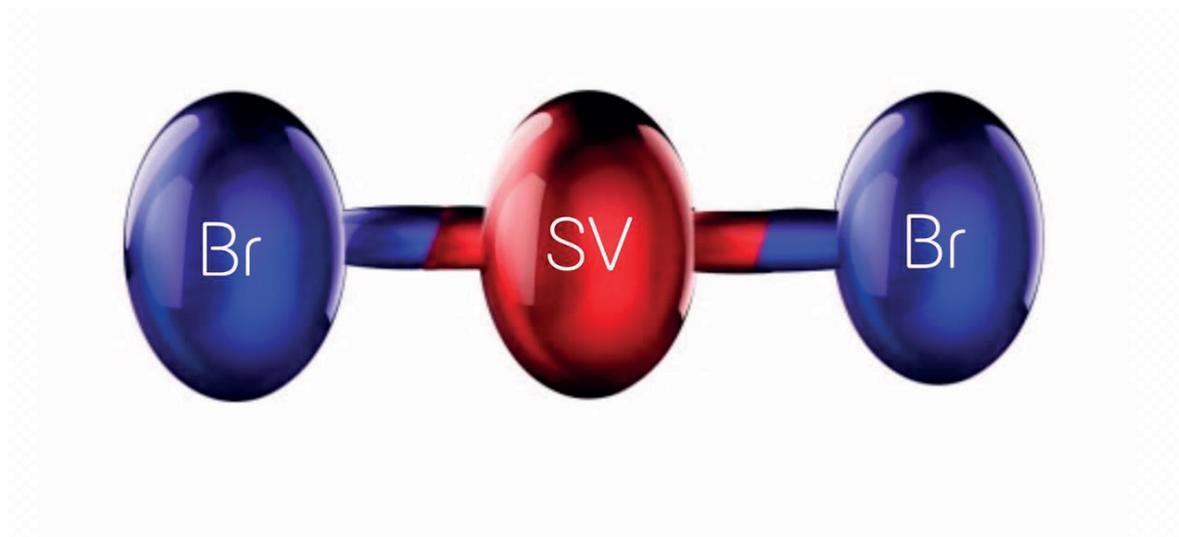


Figura 3; Representación All Atom de una partícula de  $Br_2$ .

Por otro lado, tenemos una aproximación de modelo molecular que contempla conjuntos de átomos, o también llamados “clusters” de partículas que forman a las moléculas originales.

A este tipo de modelos moleculares se le conoce como “United Atom”. En pocas palabras, este modelo consiste en modelar al menos dos o más átomos pertenecientes a una molécula en un solo sitio de interacción. Este modelo usualmente es utilizado para modelar moléculas grandes, pues al considerar solo interacciones entre estos “clusters” o “pseudoátomos”, se reduce el número total de sitios de interacción y por tanto el tiempo computacional es menor.

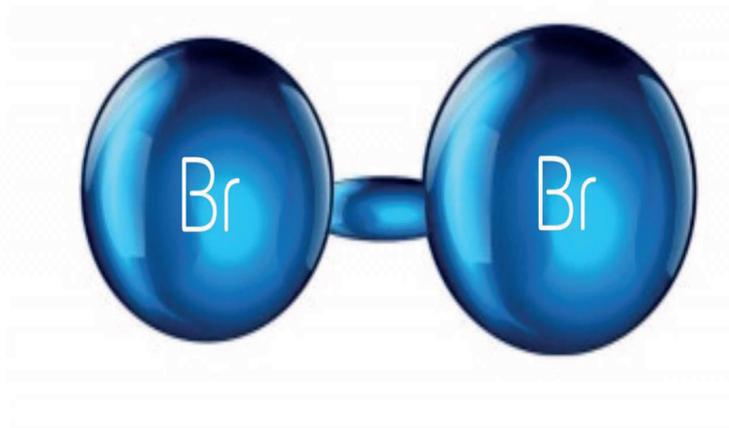


Figura 4; Representación United Atom de una partícula de  $Br_2$ .

Para nuestro caso, el bromuro “ $Br_2$ ”, está compuesto por tan solo 2 átomos de bromo, por lo que consideraremos utilizar el modelo “All atom”, en donde cada átomo de nuestra molécula será un sitio de interacción efectivo y del cual ya se han determinado anteriormente algunos parámetros como las distancias entre átomos, sus diámetros o incluso su atracción, entre otros parámetros.

Considerando esta aproximación del modelo molecular, utilizaremos expresiones que describan el comportamiento completo del sistema es decir que describan la interacción entre

átomos de la misma molécula y la interacción entre moléculas. En nuestro modelo los parámetros del potencial son asignados a cada átomo dentro de una molécula y la contribución del potencial dentro de la molécula es la suma de todas las interacciones átomo-átomo:

$$U(r^N) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u(r_{ij}) \quad (1.2.1)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre los centros de masa del átomo  $i$  hacia  $j$ ,  $u(r_{ij})$  es el potencial efectivo entre un par de átomos y  $U(r^N)$  es el potencial total intermolecular para  $N$  moléculas. [4]

Dichas expresiones matemáticas que describen como es la interacción entre átomos dentro de una molécula y como interactúan las moléculas en un sistema se les conoce como campos de fuerza. Mas explícitamente, los Campos de Fuerza son un conjunto de funciones matemáticas y parámetros que se relacionan con una interacción molecular definida por un potencial por pares. [11]

### 1.3 Potenciales de Interacción

Sabemos que un Campo de Fuerza describe como se da toda interacción de un sistema termodinámico, tanto entre los átomos de una molécula, como entre moléculas, mediante campos de fuerza.

Las energías de interacción de todo el sistema se dividen en dos tipos de contribuciones, intramoleculares e intermoleculares. Las interacciones intramoleculares se dan entre los átomos que componen una misma molécula mientras que por otro lado las interacciones intermoleculares se dan entre átomos de diferentes moléculas.

## 1.3.1 Potencial intermolecular

Para describir cómo se dan las interacciones entre moléculas que no están enlazadas entre sí, consideraremos a un sistema de  $N$ -partículas con interacciones de tipo intermolecular, la energía potencial  $U_{inter}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  del sistema, estará en función de las posiciones de dichas moléculas  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$  y puede expresarse en interacciones de una sola molécula con un campo externo, interacciones entre pares de moléculas o entre tríadas de moléculas.

$$U(r^N) = \sum_{i=1}^N u_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N u_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.3.2)$$

En donde el primer término  $u_1$  es la interacción de una fuerza externa sobre un cuerpo, el segundo término  $u_2$ , representa la interacción a pares y así sucesivamente.

El llevar a cabo el calculo de los potenciales de entre tres o mas cuerpos puede resultar muy complicado y tomar mucho tiempo de cómputo, por lo cual se puede hacer una aproximación definiendo un potencial efectivo a pares  $u_2$ , el cual solo depende de la distancia de separación, y que incluya, para el caso de líquidos, interacciones parciales de hasta tres cuerpos despreciando así a los términos que siguen. [11].

Para realizar esto, reescribimos la ecuación anterior en la forma:

$$U_{inter}(r^N) = \sum_{i=1}^N u_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N u_2^{effect}(r_i, r_j) \quad (1.3.3)$$

En 1924 John Lennard-Jones propuso un modelo de potencial efectivo a pares, el cual es sin duda uno de los potenciales más utilizados comúnmente debido a lo simple que es. Dicho potencial representa la interacción entre dos partículas mediante la expresión analítica:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.3.4)$$

Esta expresión analítica depende de dos parámetros:  $\sigma$  es la distancia de separación efectiva entre dos moléculas, también conocido como el radio de Van Der Waals en el cual  $u(r = \sigma) = 0$  y  $\epsilon$  es el parámetro de energía o profundidad del pozo.

En esta expresión a su vez, se da la relación entre dos fuerzas, la primera que es una fuerza repulsiva de corto alcance ( $r < r_{min}$ ) de la forma  $\frac{1}{r^{12}}$ , donde  $r$  es la distancia de separación de dos moléculas, dicha fuerza surge del principio de exclusión de Pauli [12], cuando dos moléculas llegan a estar demasiado cerca la una con la otra. La segunda fuerza es una fuerza atractiva de largo alcance ( $r > r_{min}$ ), la cual decae en un factor de  $-\frac{1}{r^6}$  y cuyo término representa la fuerza de atracción de Van Der Waals.

Alternativamente el potencial Lennard-Jones puede ser visto como:

$$U(r_{ij}) = - \left( \frac{A}{r} \right)^6 + \left( \frac{B}{r} \right)^{12} \quad (1.3.5)$$

donde  $A^6 = 4\epsilon\sigma^6$  y  $B^{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$

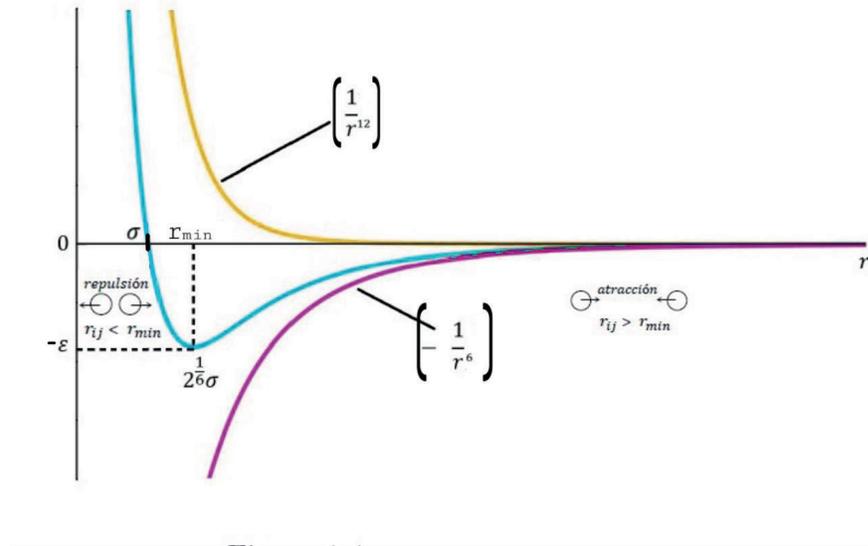


Figura 5; Gráfica del Potencial Lennard-Jones

Podemos observar que cuando  $r \rightarrow \infty$  el potencial se torna atractivo y este decae con un factor de  $r^{-6}$  que corresponde a la dispersión de London. Observamos que el mínimo del potencial se ubica en  $r_{min} = \sqrt[6]{2}\sigma$  y  $U_{min} = -\epsilon$ . Así mismo cuando  $r > r_{min}$ , la atracción repulsiva, se vuelve atractiva.

Conforme  $r \rightarrow 0$ , vemos al potencial hacerse repulsivo a partir de  $r_{min}$ . En el caso en donde se considera la presencia de cargas electrostáticas de las partículas, debemos de tomar en cuenta la contribución de estas fuerzas, ya que contribuyen al potencial total de interacción de la molécula. Por lo tanto, la energía potencial intermolecular se escribe como:

$$U(r_{ij}) = \sum_{\text{pares de atomos}} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\text{pares de atomos}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.3.6)$$

donde  $\sigma_{ij}$  es el diámetro de los átomos y  $\epsilon_{ij}$  es la intensidad en la atracción entre átomos,  $q_i$  es la carga asociada al sitio  $i$  de interacción,  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre sitios  $i$  y  $j$ . Finalmente,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío.

### 1.3.2 Momentos para una Distribución de Carga

En la sección anterior describimos como es que se dan las interacciones electrostáticas entre partículas, ahora describiremos como se dan estas interacciones, pero dentro de la propia molécula considerándola como un solo sitio de interacción con el fin de hacer más eficaz los cálculos anteriormente presentados.

Esta metodología se basa en el desarrollo multipolar, en donde se considera la carga de un dipolo, la carga de un cuadrupolo, octupolo, etc. Mientras que un dipolo se representa mediante dos cargas colocadas a una distancia la una de la otra, en un cuadrupolo consideramos cuatro cargas y así en un octupolo tomamos en cuenta ocho cargas. Es bien sabido que las moléculas asimétricas tienen dipolos permanentes, esto debido a la asimetría de la distribución de cargas electrónicas en torno a los núcleos cargados positivamente. Mientras que en las moléculas con simetría esférica no existe momento dipolar, sí que cuentan con un valor en su momento cuadrupolar debido a la concentración de la carga eléctrica en cuatro puntos de la molécula.

Para llegar a obtener una expresión matemática del cuadrupolo es necesario un tensor de rango dos en términos de una distribución de carga y algún punto asociado al interior de dicha distribución. [30]

$$\Theta = \frac{q_i}{2} \sum_i \begin{pmatrix} 3x_i^2 - r_i^2 & 3x_i x_j & 3x_i x_k \\ 3x_i x_j & 3x_j^2 - r_j^2 & 3x_j x_k \\ 3x_i x_k & 3x_j x_k & 3x_k^2 - r_k^2 \end{pmatrix} \quad (1.3.7)$$

Esta última expresión nos permitirá obtener las cargas parciales asociadas a los sitios de interacción de la molécula  $Br_2$  a partir del valor del cuadrupolo experimental.

### 1.3.3 Potencial intramolecular

Como ya antes se mencionó, las interacciones intramoleculares se dan entre dos o más átomos de una misma molécula. Para poder describir de una manera precisa como es que se dan estas interacciones, necesitaremos expresiones matemáticas que nos relacionen los parámetros que describen a nuestra molécula.

En nuestro caso, la molécula que estudiamos ( $\text{Br}_2$ ), cuenta solo con átomos contiguos entre sí, es decir que los átomos se encuentran alineados sobre un mismo plano en donde la distancia entre ellos es constante pues el enlace de interacción es rígido.

Cabe mencionar que el modelo empleado en este trabajo toma en cuenta solo interacciones Lennard-Jones más Coulomb, pues no se consideran fuerzas intramoleculares debido a que usamos un modelo de interacción rígido entre átomos de una misma molécula.

## 2. METODOLOGÍA DE LA SIMULACIÓN

Al momento de realizar el estudio de un sistema encontramos diferentes maneras de estudiar el sistema. Una forma de realizar dicho estudio puede ser puramente experimental; obtener y medir las propiedades de interés del sistema dentro de un laboratorio, de otra forma podemos obtener las propiedades de interés de nuestro sistema de una manera puramente teórica haciendo uso de sofisticados métodos y técnicas matemáticas. En el presente trabajo obtendremos las propiedades de nuestro sistema adoptando un puente entre el experimento y la teoría como lo son las simulaciones moleculares. El uso de las simulaciones moleculares no es algo nuevo [13, 14] sin embargo sigue siendo de una gran utilidad debido a la conformidad con los resultados de los experimentos y debido también a la precisión de las predicciones obtenidas.

### 2.1 *Dinámica molecular*

La dinámica molecular es un método computacional que fue diseñado con el fin de modelar sistemas físicos reales a nivel microscópico, tomando en cuenta el tiempo y distancias, por lo cual es una técnica ideal para poder apreciar el comportamiento de varios procesos físicos a nivel molecular. [15]

Para llevar a cabo el método, es necesario resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento para un sistema de  $N$  partículas a través de la segunda ley de Newton para cada paso de tiempo durante el desarrollo de la simulación. De mecánica clásica se conoce que existen distintas formulaciones para el estudio dinámico de sistemas con  $N$  partículas interactuantes. [16]

Partiendo del Hamiltoniano del sistema, el cual es el resultado de la suma de la energía cinética y potencial.

$$H(p_i, r_i) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m_i} \right] + U(r_i), \quad (2.1.1)$$

donde  $m_i$  y  $p_i$  son la masa y el momento de la  $i$ -ésima partícula respectivamente, y  $U(r_i)$  es la energía potencial de todo el sistema. Es posible obtener las ecuaciones de movimiento de Newton usando las ecuaciones de Hamilton las cuales están dadas por;

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial U}{\partial r_i}, \quad (2.1.2)$$

$$\dot{r}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i}. \quad (2.1.3)$$

Ahora obteniendo la fuerza que actúa sobre cada partícula, la cual es conservativa, mediante el gradiente de la energía potencial del sistema  $U(r_i)$  ;

$$F_i = -\nabla_{r_i} U = \sum_{i \neq j} F_{ij} \quad (2.1.4)$$

Esta última ecuación es válida si consideramos que  $U(r_i)$  es aditiva a pares, es decir que  $U = \sum_{i \neq j} u(r_{ij})$ , donde  $u(r_{ij})$  es el potencial de interacción entre la partícula  $i$  y  $j$  respectivamente las cuales estarán separadas por una distancia  $r = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$ .

Así finalmente derivando la ecuación (I.3) respecto al tiempo y sustituyendo en (I.2), obtenemos la segunda ley de Newton.

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F(r_i), \quad (2.1.5)$$

con  $i = 1, 2, \dots, N$

Así el objetivo principal del método de dinámica molecular es resolver numéricamente estas ecuaciones para así poder obtener las posiciones ( $r_i$ ), velocidades ( $v_i$ ) y aceleraciones ( $a_i$ ) de las partículas que conforman a nuestro sistema en un tiempo posterior al tiempo inicial haciendo uso de los diversos algoritmos de integración tales como Verlet, Velocity Verlet, Leap Frog, entre otros. Uno de los algoritmos más utilizados en Dinámica Molecular es Velocity Verlet [Verlet, 1967].

Cabe destacar que el corazón de Dinámica Molecular recae en el uso de una acertada descripción del sistema mediante el uso de un potencial de interacción adecuado.

## 2.2 Velocity Verlet

Se sabe que una ecuación diferencial de  $n$ ésimo orden puede ser reducida en un conjunto de  $n$  ecuaciones diferenciales de primer orden. Así la ecuación de movimiento de Mecánica clásica en una dimensión,  $\ddot{x}(t) = F_x(x)/m$ , la cual es una ecuación diferencial de segundo orden, (tal cómo (I.5)), puede ser reducida a dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden;

$$\dot{r} = v_x(t), \quad (2.2.6)$$

$$\dot{v}_x(t) = \frac{F_x(x(t))}{m}. \quad (2.2.7)$$

Para definir el algoritmo Velocity-Verlet, primero haremos un desarrollo en serie de Taylor de  $t + \delta t$  alrededor de  $x(t)$

$$x(t + \delta t) = x(t) + \delta t \dot{x}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{x}(t) + O(\delta t^3). \quad (2.2.8)$$

ó lo que es lo mismo;

$$x(t + \delta t) = x(t) + \delta t v_x(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{F_x}{m} + O(\delta t^3). \quad (2.2.9)$$

Así por lo tanto podemos encontrar la posición en un tiempo posterior;

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t^2}{2} \frac{\mathbf{F}}{m} + O(\delta t^3). \quad (2.2.10)$$

Ahora expandiendo la segunda función,  $v_x(t + \delta t)$

$$v_x(t + \delta t) = v_x(t) + \delta t \dot{v}_x(t) + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{v}_x(t) + O(\delta t^3). \quad (2.2.11)$$

Podríamos sustituir  $F_x/m$  en vez de  $\dot{v}_x$ , pero esto requeriría tener una expresión en términos de cantidades ya conocidas para  $\ddot{v}_x$ , lo cual se puede hacer expandiendo  $v_x(t + \delta t)$ .

$$\dot{v}_x(t + \delta t) = v_x(t) + \delta t \ddot{v}_x(t) + O(\delta t^2). \quad (2.2.12)$$

Multiplicando esta última ecuación por  $\delta t/2$  y reorganizando los términos obtenemos;

$$\frac{\delta t^2}{2} \ddot{v}_x(t) = \frac{\delta t}{2} [v_x(t + \delta t) - v_x(t)] + O(\delta t^3). \quad (2.2.13)$$

Finalmente, la expresión para  $v_x(t + \delta t)$  queda como;

$$v_x(t + \delta t) = v_x(t) + \frac{\delta t}{2m} [F_x(t + \delta t) + F_x(t)] + O(\delta t^3). \quad (2.2.14)$$

En general la expresión para un tiempo posterior es;

$$\mathbf{V}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2m} [\mathbf{F}(t + \delta t) + \mathbf{F}(t)] + O(\delta t^3). \quad (2.2.15)$$

Con el algoritmo Velocity-Verlet obtenemos así fácilmente la velocidad la cual es muy importante al momento de realizar cualquier simulación molecular pues es necesaria para el cálculo de la energía cinética y para implementar algún tipo de control de temperatura.

### 2.3 Algoritmo Leap-Frog

En el presente trabajo utilizamos una modificación del algoritmo de Verlet Original, siendo una modificación de las más conocidas por su simplicidad como lo es el algoritmo de Leap-Frog. [17, 11]

Dicho algoritmo evalúa las velocidades  $V_i$  a un tiempo medio  $t \pm \delta t/2$  y después las utiliza

para calcular las nuevas posiciones. Para derivar el algoritmo se definen las velocidades para la mitad del tiempo de paso de integración.

$$\mathbf{v}_i(t - \delta t/2) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \delta t)}{\delta t}, \quad (2.3.16)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t)}{\delta t}, \quad (2.3.17)$$

A partir de esta última expresión se obtiene la ecuación que nos da las nuevas posiciones a partir de las velocidades y posiciones anteriores;

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \delta t/2)\delta t. \quad (2.3.18)$$

Finalmente hacemos uso del algoritmo de Verlet para obtener las nuevas velocidades.

$$v_i(t + \delta t/2) = v_i(t - \delta t/2) + \frac{F_i(t)}{m_i}\delta t. \quad (2.3.19)$$

Las ecuaciones (III.18) y (III.19) son las que se aplican directamente al algoritmo de Leap-Frog. Este algoritmo como puede verse es de primer orden y con él es posible corregir la temperatura del sistema durante la simulación haciendo uso del re-escalamiento de velocidades durante cada paso de integración para que así la energía cinética total del sistema se mantenga constante.

## 2.4 Condiciones Iniciales

Antes de llevar a cabo cualquier simulación lo más importante es establecer las propiedades que se desean obtener para así elegir de manera adecuada el número de moléculas a simular, el tipo de ensamble en que se realizara la simulación, el potencial de interacción, los parámetros a usar, etc.

El primer paso por realizar al momento de llevar a cabo una simulación típica de dinámica molecular es precisar las posiciones iniciales de las partículas que lo conforman para después obtener su evolución a través del tiempo.

Si lo que se desea simular es un líquido, usualmente las posiciones iniciales de las moléculas se colocan en una red cuadrada o bien llamado arreglo cristalino. Posteriormente dicho arreglo se desordenará debido a las temperaturas y densidades de la fase líquida. Así las velocidades asignadas a cada partícula de nuestro sistema se escogen al azar de acuerdo a la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann a la temperatura que se desea que tenga el sistema. [17, 18]

$$p(v_j) = \sqrt{\frac{m_j}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_j v_j^2}{2k_B T}\right). \quad (2.4.20)$$

Esta última ecuación nos arroja la probabilidad de que una partícula  $j$  con masa  $m_j$  tenga una velocidad  $v_j$  en dirección  $(x, y, z)$ , con una temperatura  $T$ .

En una típica simulación de dinámica molecular, usualmente la descripción del sistema termodinámico se da en términos de un ensamble Microcanónico, sin embargo, si queremos realizar la simulación haciendo uso de otro ensamble debemos de introducir restricciones al sistema. Para introducir estas restricciones hacemos uso de baróstatos, los cuales mantienen constante la presión del sistema y los termostatos, que a su vez mantienen la temperatura del sistema constante.

En el presente trabajo como mas adelante se detallará, utilizaremos un ensamble Canónico, por lo que usaremos el termostato de cadenas Nose-Hoover para mantener la temperatura constante.

## 2.5 Termostato

Como ya mencionamos anteriormente, en una simulación de dinámica molecular la temperatura del sistema se controla a través del uso de un termostato. Para este caso un termostato se comprende como una estructura matemática que produce como resultado fluctuaciones muy pequeñas en la temperatura de un sistema, por lo cual dicha temperatura puede considerarse constante. [19]

En la literatura podemos encontrar diversos termostatos, de los cuales es necesario hacer uso de alguno de ellos en el presente trabajo. De los termostatos más usados a la hora de simular un ensamble canónico son el termostato de Nosé-Hoover y una generalización de este mismo, llamado termostato en cadenas de Nosé-Hoover el cual fue propuesto por Martyna, Klein y Tuckerman. [20]

Así en 1991 S.Nosé [21] introduce el termostato generalizado al propuesto en 1984 en el cual define la variable  $\eta$  siendo;

$$\dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q} \quad (2.5.21)$$

En donde  $Q$  es el parámetro que va a determinar la velocidad de la fluctuación de la temperatura del sistema en unidades de  $energa \times (tiempo)^2$ , y  $p_\eta$  es el momento del termostato, así;

$$p_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - Nk_B T \quad (2.5.22)$$

Es conocido como el termostato de Nosé-Hoover. El termostato NH reproduce correctamente la función de partición del ensamble canónico siempre y cuando la dinámica del sistema sea ergódica.

## 2.6 Condiciones Periódicas de Frontera

Pese a que la tecnología de las computadoras ha evolucionado a pasos agigantados en los últimos años, llevar a cabo una simulación molecular involucra un pequeño número de átomos o moléculas en comparación con el número de Avogadro ( $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ ), el cual es el orden de magnitud de los elementos estructurales en cualquier muestra microscópica. Dicha diferencia entre el número de partículas en los sistemas reales y las simulaciones resulta ser muy grande, por lo cual encontramos el problema de encontrar propiedades termodinámicas en el bulto cuando lo que estamos simulando es un número muy pequeño de partículas y por lo tanto los efectos en el borde son dominantes. Como por ejemplo en un cubo compuesto por 1000 partículas, aproximadamente la mitad de las partículas estarán en la superficie de este. Por lo tanto, el líquido estará rodeado de superficies en donde las moléculas no experimentarán las mismas fuerzas que aquellas que se encuentran en el interior, provocando que nuestra simulación no sea realista. Dicho problema se resuelve mediante el uso de las llamadas condiciones de frontera [17, 11] lo cual consiste en replicar infinitas veces el arreglo inicial.

Durante el transcurso de la simulación mientras una partícula del arreglo original se mueve, las partículas imagen se mueven de la misma manera, por lo tanto, si una partícula sale del arreglo central, su partícula imagen entrara por el lado opuesto, manteniendo así una densidad de partículas constante en el arreglo original durante toda la simulación. [11]

En la figura 6 se ilustran las condiciones periódicas de frontera en un plano bidimensional en donde la celda sombreada corresponde al arreglo inicial.

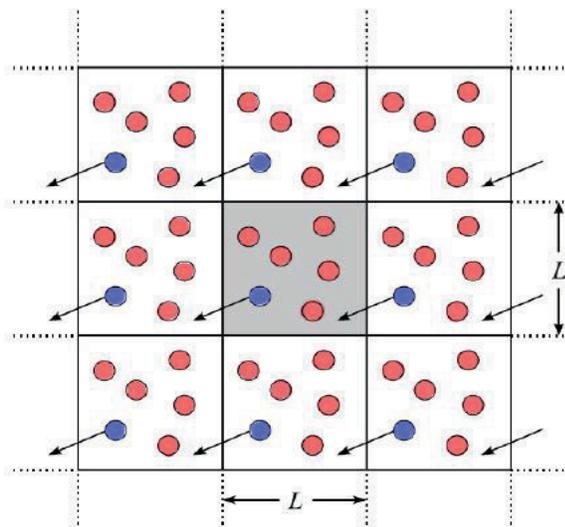


Figura 6; Representación de las Condiciones de Frontera Periódicas

### 2.7 Radio de Corte y el Principio de Mínima Imagen

Una vez que implementamos las condiciones periódicas de frontera se requiere que se evalúe las fuerzas que se ejerce sobre cada molécula por todas las demás moléculas que componen el sistema, entonces si tenemos un sistema en donde el arreglo inicial esta compuesto por  $N$  moléculas y sabemos que, en el arreglo el potencial se expresa como la suma de cada interacción entre pares de moléculas, entonces existirán  $N - 1$  interacciones dentro de este arreglo inicial aunque claro, en principio debemos incluir las interacciones de las demás celdas imágenes.

Para tomar las interacciones con las partículas imagen se utiliza una aproximación que se conoce como el Principio de Mínima Imagen, en la cual tomamos una partícula que se encuentra en el arreglo inicial central para luego construir una celda con las mismas dimensiones que la celda central. Así de este modo se considera solo las interacciones de cada partícula con sus vecinos mas cercanos a ellas, es decir con aquellas partículas que caen dentro de la celda imaginaria construida alrededor de nuestra partícula.

Si además incluimos un radio de corte para definir el tamaño de la celda construida alrededor de la partícula, el número de interacciones disminuye aun más. Cabe destacar que el principio de mínima imagen siempre cumple que  $R_c \leq L/2$ .

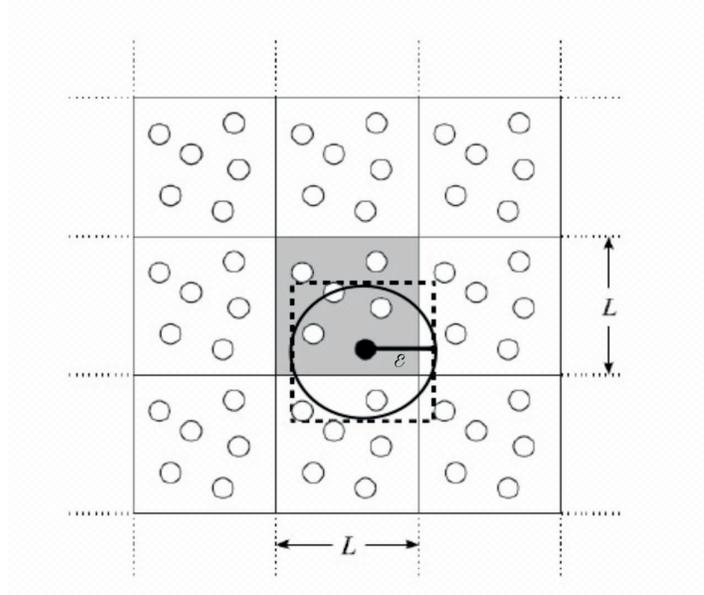


Figura 7; Representación de el radio de corte y radio de corte. El radio de corte  $R_c$  debe ser menor que la longitud de la caja de simulación. Para distancias mayores al radio de corte la interacción será nula.

## 2.8 Truncamiento de Potencial

Tal como se menciona previamente, el tiempo computacional es muy costoso a la hora de realizar una simulación de dinámica molecular al momento de evaluar las fuerzas que actúan sobre cada una de las partículas que conforman nuestro sistema, por lo cual hacemos uso de un truncamiento de potencial para así reducir el tiempo de la simulación, el cual consiste en tomar el potencial de interacción entre partículas hasta cierta distancia o radio de corte  $R_c$ , de tal manera que el potencial sea nulo para distancias mayores.

$$U(r) \rightarrow \begin{cases} u(r), & \text{si } r \leq R_c, \\ 0, & \text{si } r \geq R_c, \end{cases} \quad (2.8.23)$$

Dicho radio de corte queda restringido a un valor máximo de la mitad de la longitud de la celda de simulación.

En dado caso que el potencial de interacción sea de corto alcance, la pérdida de información puede compensarse agregando correcciones de largo alcance en las cuales se considera a la función de distribución radial igual a 1;  $g(r) = 1$  para todo  $r > R_c$  [34].

### 2.9 Método de Sumas de Ewald

El método de sumas de Ewald es un método acertado al momento de tomar en cuenta las interacciones de largo alcance, ya que por definición estas no son truncadas y por tanto se requiere un enorme esfuerzo computacional al momento de realizar la simulación, el cual se ve reflejado en un tiempo de computación muy grande.

Este método fue usado en el presente trabajo con el fin de tomar en cuenta y contabilizar las aportaciones a la energía potencial debidas a las interacciones de largo alcance. Dicho método permite sumar de manera eficiente las interacciones entre las partículas que poseen carga eléctrica con todas sus imágenes periódicas en el espacio de Furier. En 1928, PP. Ewald propuso el método, el cual fue aplicado al estudio en la formación de estructuras cristalinas en donde intervienen partículas que tienen carga eléctrica.

El presente método divide a la energía potencial de interacción del sistema y tiene como función principal el transformar una serie lenta y convergente en la suma de dos series que serán rápidamente convergentes mas un término necesariamente convergente también. [22]

$$U_{Ewald} = U^r + U^m + U^o, \quad (2.9.24)$$

Siendo  $U^r$  un espacio real,  $U^m$  un un espacio imaginario o de Furier y  $U^o$  un termino constante el cual es la energía propia debida a la auto interacción de una partícula sobre sí misma. Otra manera de representar estas sumas puede ser vista como;

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1 - G(r)}{r}, \quad (2.9.25)$$

En donde ambas expresiones de la derecha son representadas en el espacio real y la primera expresión converge más rápido que la segunda expresión, la manera de acelerar la convergencia de la segunda expresión se hace con el uso de la transformada de Fourier.

Así finalmente para cada uno de los términos, la contribución debido a la interacción electrostática esta dada por las siguientes expresiones;

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij,n})}{r_{ij,n}} \quad (2.9.26)$$

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{m \neq 0} \frac{\exp(-(\pi m/\alpha)^2) + 2\pi i m (r_i - r_j)}{m^2} \quad (2.9.27)$$

$$U^o = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (2.9.28)$$

Donde  $V$  representa el volumen de nuestra caja de simulación, y el vector  $m(m_x, m_y, m_z)$  representa el espacio reciproco,  $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$  es la función complementaria de error, la cual decrece conforme  $x$  aumenta su valor y  $\alpha$  es el factor de eficiencia computacional.

[23]

### 2.10 Algoritmo de Dinámica Molecular

En términos generales un programa de dinámica molecular se constituye por tres etapas fundamentales: [18]

1.- Configuración Inicial. En esta primera etapa el usuario asigna velocidades y posiciones a cada partícula, también se asigna el valor a aquellos parámetros de la simulación, tales como la temperatura, densidad, tiempo de cada paso, tiempo de simulación, etc. También el valor de las velocidades es ajustado, de tal manera que el momento total del sistema sea cero.

2.- Equilibrio. La finalidad de esta etapa es dejar que el sistema evolucione hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. Los parámetros que determinan si el sistema ha llegado al equilibrio son la energía potencial, energía cinética, las velocidades y la energía total. También es durante esta etapa se hace un re-escalamiento de las velocidades con el fin de ajustar la temperatura.

3.- Obtención de Resultados Una vez llegado al equilibrio se deja que el sistema evolucione un tiempo adicional con el fin de guardar la información que se obtiene en cada paso de tiempo para luego poder ser analizada. Esta etapa final se conoce usualmente como etapa de producción de resultados.

### 3. MECANICA ESTADISTICA

La mecánica estadística o física estadística, estudia sistemas termodinámicos macroscópicos abordándolos desde un punto de vista microscópico. Sabemos que la más pequeña muestra de un sistema macroscópico ya sea sólido, líquido o gaseoso, está formado por aproximadamente  $6,022 \times 10^{23}$  (debido al número de Avogadro) moléculas. Debido al gran número de moléculas, si intentásemos resolver las ecuaciones de movimiento pertenecientes a cada una de ellas, sería prácticamente imposible. Como solución a este problema, la mecánica estadística aplica la teoría de probabilidades y estadística para así poder resolver múltiples problemas de la mecánica clásica y cuántica siendo así una gran herramienta para poder entender las leyes macroscópicas de la termodinámica.

En pocas palabras, la Mecánica Estadística actúa como un puente entre el mundo microscópico de los átomos, y el mundo macroscópico, el cual es observable a través de las propiedades termodinámicas y de estructura.

La descripción microscópica de algún sistema termodinámico está dada en términos de sus estados cuánticos  $\phi$  posibles, los cuales son compatibles con las propiedades macroscópicas de dicho sistema. Puesto que no es posible determinar en qué estado cuántico se encuentra el sistema, se procede a realizar un estudio estadístico mediante el uso de un concepto muy importante llamado ensamble.

Un ensamble es una representación mental de una colección de microestados o sistemas, las cuales son replicas macroscópicas del sistema de interés. Para el estudio estadístico del sistema, cada microestado se debe encontrar en algún estado accesible compatible con el macroestado. [24]

### 3.1 Postulados de la Mecánica Estadística.

Los tres postulados más importantes y en los cuales la Mecánica Estadística se basa son:

- Postulado de equiprobabilidad o de igual probabilidad a priori, enuncia que, para el caso de un sistema cerrado todos sus posibles microestados compatibles con el macroestado cuentan con la misma probabilidad de ocurrencia a priori.
- Hipótesis Ergódica: Fue presentada por Boltzmann en 1871, y dicha hipótesis enuncia que el promedio temporal de alguna variable  $\eta$  microscópica será igual al promedio temporal de esa misma variable  $\eta$ , si y solo si durante el tiempo de evolución del sistema, la trayectoria en el espacio fase pasa por todos los estados compatibles con su energía del sistema y esta no se cruza consigo misma. Es decir:

$$\langle \eta \rangle_{\text{tiempo}} = \langle \eta \rangle_{\text{ensamble}} \quad (3.1.1)$$

- Postulado de Gibbs: Nos dice que el promedio de alguna variable microscópica corresponde a alguna propiedad física observable del sistema.

$$\langle \eta \rangle_{\text{observable}} = \langle \eta \rangle_{\text{ensamble}} \quad (3.1.2)$$

### 3.2 Fundamentos de la Mecánica Estadística.

¿Como se logra establecer un puente entre las variables microscópicas y las variables termodinámicas observables? Las cantidades termodinámicas se obtienen al tomar valores promedio de propiedades microscópicas como por ejemplo la temperatura, la cual está directamente relacionada con la energía cinética media de las partículas. El formalismo dado por la Mecánica Estadística permite establecer dicha relación entre la descripción microscópica de un

sistema, la cual está dada en términos de sus coordenadas en el espacio fase con las propiedades termodinámicas del mismo sistema, las cuales son medibles experimentalmente.

Para establecer dicha relación, consideremos un fluido restringido en un volumen fijo compuesto por  $N$  moléculas y que además que se encuentra en equilibrio termodinámico, por tanto, sus propiedades termodinámicas no cambiarán en el tiempo. Si abordamos el problema desde un punto de vista clásico, es suficiente saber a un tiempo  $t$ , las coordenadas de sus vectores de posición  $r$  y sus vectores de cantidad de momento  $p$  de las  $N$  moléculas del sistema. Como podemos ver en la figura 8, observamos el punto que representa a una molécula en el sistema de referencia espacial y de momentos, así definiendo su volumen que ocupa en cada uno de los sistemas de referencia.

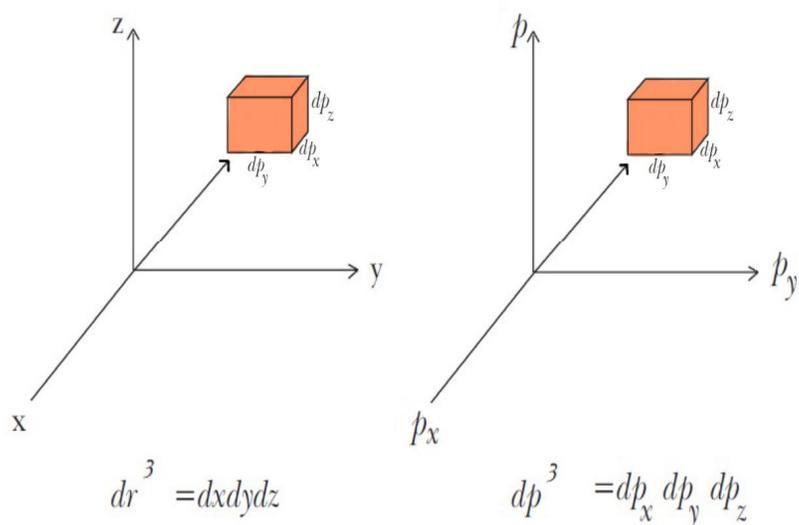


Figura 8; Representación de un volumen en un sistema de referencia espacial y de momentos respectivamente.

Podemos juntar estos dos sistemas de referencia en uno solo a manera de simplificar la representación del volumen de la molécula, tal como lo hizo Huang, llamándolo espacio  $\mu$ . [25]

En la figura 9 podemos ver la representación del volumen 6-dimensional representado por las proyecciones de los marcos de referencia espacial y de momentos.

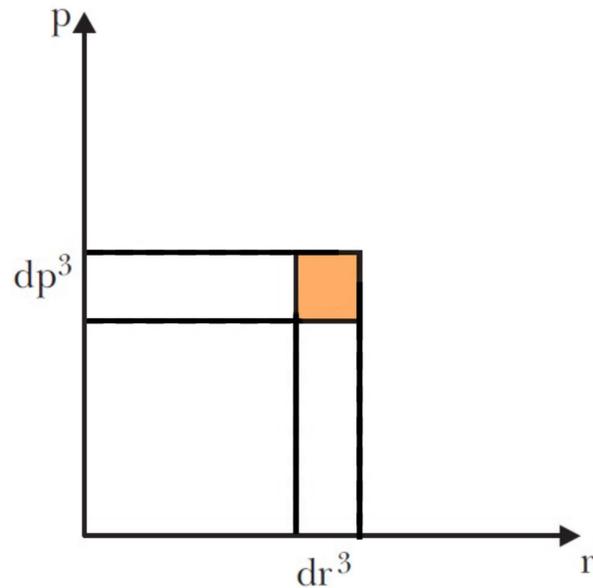


Figura 9; Espacio  $\mu$  el cual es un marco de referencia 6-Dimensional: tres dimensiones espaciales y tres dimensiones de momentos.

Sabemos que el sistema se encuentra en equilibrio es decir que sus propiedades termodinámicas no cambiaran en el tiempo, sin embargo, sus moléculas si que se mueven aleatoriamente dentro del sistema. Ahora, planteamos que las moléculas del fluido puedan ser distinguibles entre sí, es decir que las podremos contar. Esto nos llevaría a tener diferentes configuraciones moleculares del fluido, es decir varios posibles microestados a través del tiempo los cuales serian compatibles con un macroestado en equilibrio.

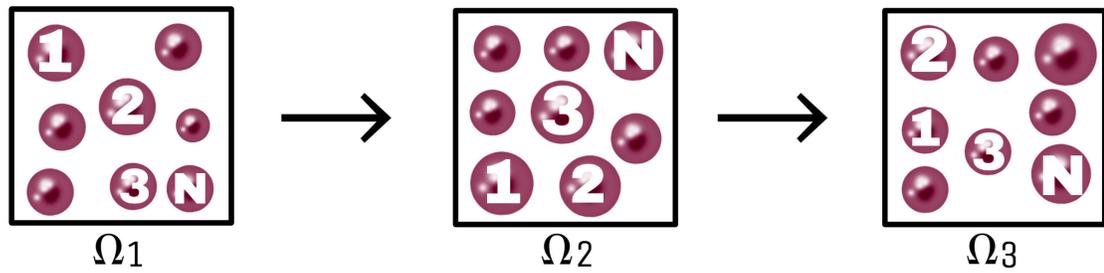


Figura 10; Microestados compatibles con un macroestado de equilibrio.

Cabe destacar que cuando nos referimos a un sistema bajo ciertas condiciones macroscópicas, nos estamos refiriendo a un infinito número de configuraciones microscópicas. A todas las configuraciones compatibles, se les conoce como ensamble de Gibbs o espacio fase y representan los posibles estados de equilibrio que puede tomar nuestro sistema.

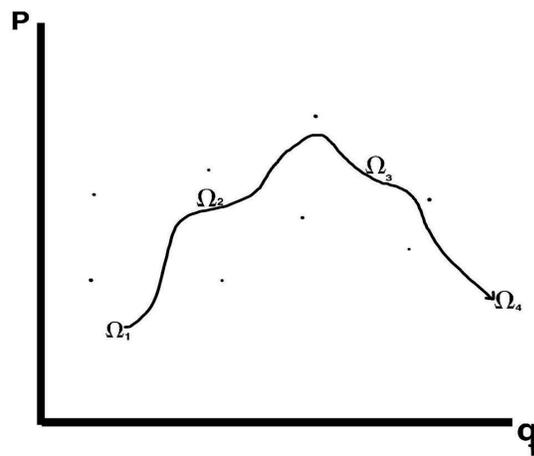


Figura 11; Ensamble de Gibbs.

### 3.3 Teoría de Ensamblés.

Derivaremos el estudio estadístico termodinámico haciendo uso del concepto de ensamble, la cual es una representación mental de una colección de microestados.

En la Mecánica Estadística encontramos cuatro ensambles; El Ensamble Microcanónico, Canónico, Gran Canónico e Isotérmico-Isobárico. Cada uno de los ensambles tiene diferentes grados de libertad, los cuales son elegidos para hacer el estudio termodinámico y obtener así las propiedades deseadas del sistema.

Tabla 1; Ensamblés.

Ensamble	Grados de libertad o variables constantes	Puente entre lo micro y lo macro
Microcanonico	NVE	$S(N, V, E) = kLn(\Omega(N, V, E))$
Canonico	NVT	$F(N, V, T) = -kTLn(Z_c(N, V, T))$
Grancanonico	$\mu VT$	$\phi(\mu, V, T) = -kLn(Z_{mc}(\mu, N, V, T))$
Isotermico-Isobarico	NPT	$G(N, P, T) = kLn(\Xi(N, P, T))$

El ensamble que utilizaremos en el presente trabajo ser de tipo Canónico. Por lo que el número de moléculas, el volumen y la temperatura serán nuestros grados de libertad. En este ensamble la energía varía es decir, no es constante pues los microestados generan una hipersuperficie de energía y estos ya no tienen la misma probabilidad. Para esto tendremos que encontrar una densidad de probabilidad para llegar a algún macroestado de equilibrio.

Se puede demostrar que los promedios estadísticos de los microestados compatibles con un macroestado de equilibrio a través de la densidad de probabilidad  $\rho$  siguen la siguiente relación:

$$S = \langle \ln \rho \rangle. \quad (3.3.3)$$

Con el uso de esta última ecuación podremos obtener la función de partición canónica si construimos la densidad de probabilidad adecuada para el ensamble.

En la siguiente sección, construiremos la función de partición canónica basándonos en el desarrollo hecho por Walter Greiner en su libro “Termodinámica y Mecánica Estadística”, desarrollando los pasos intermedios omitidos en este mismo.

### 3.4 Ensamble Canónico.

Consideremos un sistema  $S$  contenido en un reservorio o baño térmico  $\hat{R}$ .

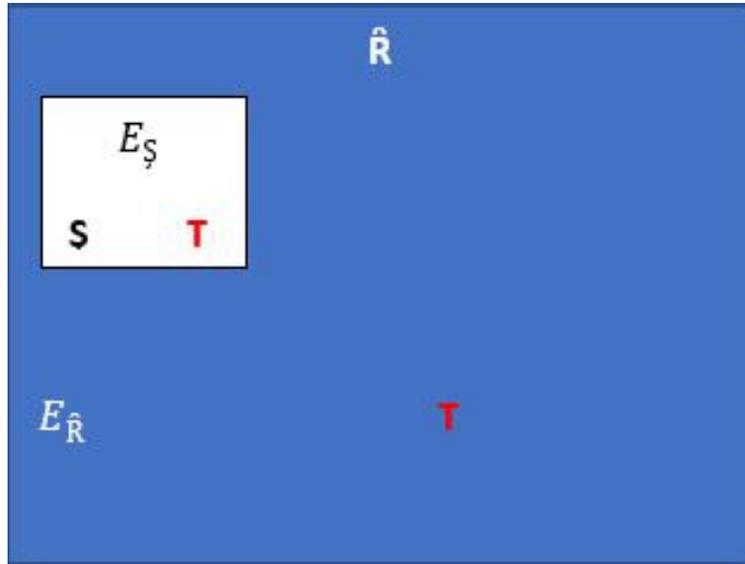


Figura 12; Representación de un sistema  $S$  contenido en un reservorio  $\hat{R}$ .

Entonces la energía total del sistema estará dada por:  $E = E_S + E_{\hat{R}}$ . Si suponemos al reservorio  $\gg S$ . Entonces.

$$E_S = E - E_{\hat{R}}. \quad (3.4.4)$$

$$E_S = E \left(1 - \frac{E_{\hat{R}}}{E}\right). \quad (3.4.5)$$

$$\frac{E_S}{E} = 1 - \frac{E_{\hat{R}}}{E} \ll 1, \quad (3.4.6)$$

Ahora sabemos que la temperatura  $T$  es constante. Nos preguntamos, ¿Cuál es la probabilidad  $P_i$  de encontrar al sistema  $S$  en cierto microestado con energía  $E_i$ ? Si  $S$  es cerrado,

entonces  $P_i \propto \Omega_S$ . Análogamente  $P_i$  será proporcional al  $\#$  de microestados en todo el sistema cerrado, tal que  $S$  esté en dicho microestado con energía  $E_i$ .

Pero como antes mencionamos,  $E_S$  asume el microestado  $i$ ; por lo tanto

$$E_S = E_i. \quad (3.4.7)$$

Obteniendo;

$$P_i \propto \Omega_{\hat{R}}(E_{\hat{R}}) = \Omega_{\hat{R}}(E - E_i). \quad (3.4.8)$$

Sabemos que el reservorio es muy grande,  $E_i \lll E$ , entonces procedemos a hacer un desarrollo en series de la entropía del reservorio. Utilizando la relación probada por Walter Greiner,

$$S_{\hat{R}} = k \ln \Omega_{\hat{R}}(E - E_i) \approx k \ln \Omega_{\hat{R}}(E) - \frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_{\hat{R}}(E)) E_i + \dots \quad (3.4.9)$$

Como el reservorio es muy grande, los dos primeros términos de la ecuación anterior son suficientes puesto que  $E \approx E_{\hat{R}} \gg E_i$ .

Así para el segundo término obtenemos que;

$$\frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_{\hat{R}}(E)) = \frac{\partial S_{\hat{R}}}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.4.10)$$

Sustituyendo V.10 en V.9;

$$k \ln \Omega_{\hat{R}}(E - E_i) \approx k \ln \Omega_{\hat{R}}(E) - \frac{E_i}{T} \quad (3.4.11)$$

$$k \ln \Omega_{\hat{R}}(E - E_i) \approx k \left[ \ln \Omega_{\hat{R}}(E) - \frac{E_i}{TK} \right] \quad (3.4.12)$$

Aplicando una función exponencial en ambos lados obtenemos;

$$\Omega_{\hat{R}}(E - E_i) \approx [\Omega_{\hat{R}}(E) \exp \frac{-E_i}{KT}] \quad (3.4.13)$$

Sabemos que el reservorio es un sistema cerrado, por lo tanto, el número de microestados es constante a través del tiempo,  $\Omega_{\hat{R}}(E)$ , lo cual implica que la probabilidad de encontrar al  $i$ -ésimo microestado con energía  $E_i$  es proporcional al factor de Gibbs.

$$P_i \propto \exp \left\{ \frac{-E_i}{KT} \right\} \quad (3.4.14)$$

Esta ecuación (V.14), nos dice que todos los microestados con la misma energía  $E_i$  también tienen la misma probabilidad. De igual modo la probabilidad decrece cuando la energía incrementa.

Finalmente si normalizamos a 1,  $P_i$ , de tal modo que  $\sum_i P_i = 1$ ;

$$P_i = \frac{\exp\{-\frac{E_i}{KT}\}}{\sum_i \exp\{-\frac{E_i}{KT}\}} \quad (3.4.15)$$

En donde esta ecuación nos arroja la probabilidad del evento que queremos respecto al total de eventos, es decir sobre todos los microestados o puntos en el espacio-fase.

Obteniendo la misma ecuación, pero en notación continua, sabemos que;

$$\sum_i = \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \quad (3.4.16)$$

Sustituyendo (V.16) en (V.15);

$$P_i = \frac{\exp\{-\beta H(q_\nu, p_\nu)\}}{\frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \exp\{-\beta H(q_\nu, p_\nu)\}} = \rho_c(q_\nu, p_\nu) \quad (3.4.17)$$

Con  $\beta = 1/KT$ .

Estas dos ultimas ecuaciones representan la densidad del espacio-fase para el ensamble canónico con lo cual finalmente podemos definir a la función de partición en el ensamble canónico como;

$$Z = \sum_i \exp\{-\beta E_i\} \quad (3.4.18)$$

Por lo tanto;

$$P_i(q, p) = \frac{\exp\{-\beta H(q, p)\}}{Z_c} \quad (3.4.19)$$

En donde la suma recorre todos los posibles microestados. Ahora la entropía debería resultar como un promedio en el ensamble de la cantidad  $-k \ln \rho_c$ , así entonces sabemos de antemano (IV.3);

$$S = \langle -k \ln \rho_c \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \rho_{(q,p)} \left( -k \ln \frac{\exp\{-\beta H(q, p)\}}{Z_c} \right) \quad (3.4.20)$$

Así si desarrollamos el logaritmo;

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \rho_{(q,p)} (k\beta H(q,p) + k \ln Z_c) \quad (3.4.21)$$

El primer término de la ecuación (V.21),  $k\beta$ , es la definición del promedio total de la energía del ensamble H, mientras que el segundo termino se reduce a  $(k \ln Z_c)$  pues este termino no depende de ningún punto en el espacio-fase, mientras la integral se normaliza a 1, obteniendo así;

$$S = k\beta U + k \ln Z_c \quad (3.4.22)$$

Sabemos que el promedio en la energía del ensamble H corresponde al promedio de la energia de todo el sistema termodinámico  $\langle U \rangle$  y que  $\beta = 1/KT$  por lo tanto;

$$U - TS = -KT \ln Z_c \quad (3.4.23)$$

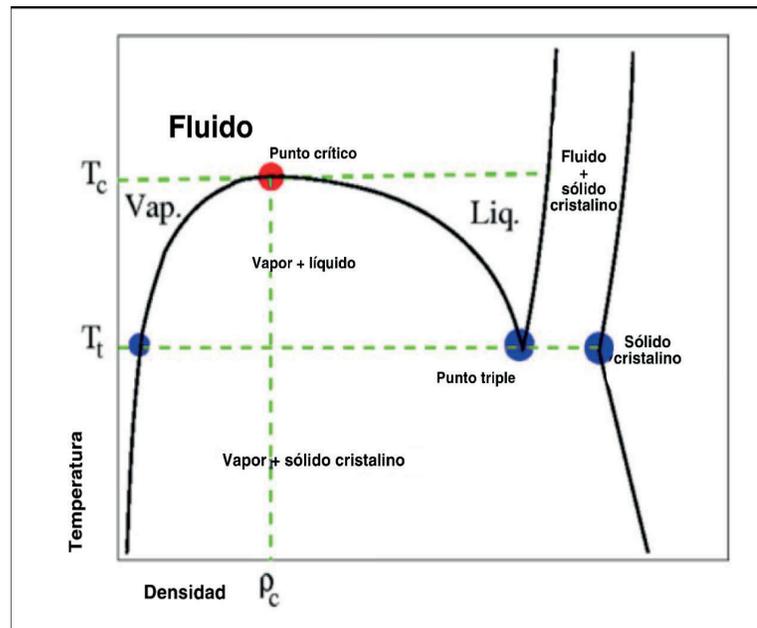
Así finalmente obtenemos la energía libre del sistema o la energía de Helmholtz, la cual nos dice que tanto trabajo se puede obtener de un sistema cerrado estando éste a temperatura constante, dicha relación nos muestra la conexión entre la parte macroscópica termodinámica (lado izquierdo de la ecuación) y la parte microscópica molecular (parte derecha de la ecuación) en un ensamble canónico. En el presente trabajo solo desarrollamos la densidad de probabilidad del ensamble canónico, más sin embargo la Mecánica Estadística lo hace para los diferentes tipos de ensambles ya antes mencionados.

$$\mathbf{F(N,V,T)} = -\mathbf{KT \ln Z_c} \quad (3.4.24)$$

## 4. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A CALCULAR

Las propiedades termodinámicas representan un punto muy importante al momento de analizar cualquier sistema termodinámico pues son estas las propiedades que pueden ser medidas experimental o teóricamente como por ejemplo la presión, la temperatura, la densidad y la capacidad calorífica entre otras. Las propiedades termodinámicas que se calcularon en el presente trabajo son la presión de vapor, tensión superficial, así como los perfiles de densidad de nuestra molécula a analizar la cual es el Bromuro. En la naturaleza podemos encontrar distintos estados o formas de agregación de la materia como sólido, líquido, gas, etc.; en donde sus variables termodinámicas (temperatura, presión y volumen) no cambian, por lo cual se les considera como sistemas homogéneos. En el caso cuando alguna variable termodinámica cambia, observamos un cambio de fase cuando se pasa de una configuración a otra a través de un estado en donde se pueden distinguir dos fases claramente separadas por una interfase, observando así un sistema inhomogéneo. [26]

En la siguiente imagen podemos observar un típico diagrama de fases de temperatura vs densidad para una sustancia simple.

Figura 13; Diagrama de fase T- $\rho$ .

Un diagrama de fase es la representación que muestra los cambios de estado que se presentan en una sustancia a ciertas temperaturas y densidades. Las regiones donde se presentan las transiciones de fase se les conocen como curvas de coexistencia. Así vemos que en la densidad mínima encontramos la fase gaseosa la cual está por debajo de la temperatura crítica y antes del punto crítico; una vez que la densidad sobrepasa el punto crítico encontramos la fase líquida; así mismo si seguimos aumentando la densidad por debajo de la temperatura crítica, encontramos el punto triple, que es el punto en donde coexisten las tres fases de la materia simultáneamente correspondiendo a el vapor, líquido y sólido; la fase sólida se encuentra justo después del punto de cristalización con densidades más altas que las del punto triple; debajo del punto triple encontraremos la coexistencia del vapor con el sólido, mientras a temperaturas por arriba de la temperatura crítica encontramos la fase fluida. Es necesario señalar que por debajo de la curva de campana se encuentra la coexistencia del líquido- vapor para densidades por debajo del punto triple.

### 4.1 Presión

La presión es una magnitud física la cual nos da una relación entre la fuerza que actúa perpendicularmente sobre una unidad de superficie. [27]

$$P = \frac{F_n}{A} \quad (4.1.1)$$

La presión de un sistema de  $N$ -partículas interactuantes se puede obtener mediante el teorema del virial clásico para la presión deducido por Clausius; [11]

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (4.1.2)$$

En donde  $W$  es el virial interno el cual es resultado de las interacciones entre las moléculas y se expresa de la siguiente manera;

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N r_i \cdot \nabla_{r_i} U \quad (4.1.3)$$

$$= -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N r_i F_i \quad (4.1.4)$$

Y para las interacciones moleculares a pares se tiene que;

$$\sum_i \sum_{i < j} r_{ij} \cdot F_{ij} \quad (4.1.5)$$

Por lo tanto reescribiendo la ecuación (I.2) obtenemos la siguiente relación;

$$P = pk_B T + \frac{1}{3V} \langle \sum_i \sum_{i < j} r_{ij} \cdot F(r_{ij}) \rangle \quad (4.1.6)$$

Esta ultima ecuación es la que usualmente se utiliza en Dinámica Molecular, sin embargo, sabemos que en la simulación, la presión se calcula haciendo uso del tensor de presiones en donde sus componentes (del tensor) son calculados en términos de la expresión para el virial de la siguiente manera.

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{i>j}^N (r_{ij})_{\alpha} (f_{ij})_{\beta} \quad (4.1.7)$$

en donde  $v_{i\alpha}$  y  $v_{i\beta}$  es la velocidad de la partícula  $i$  en las componentes  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente y  $r_{ij}$  es la distancia relativa entre las partículas  $i$  y  $j$ ,  $(r_{ij})_\alpha(f_{ij})_\beta$  es la componente de la fuerza en la dirección  $\alpha$  y  $\beta$  y  $V$  es el volumen de la celda de simulación. [28]

Para aquellos fluidos homogéneos en donde solo se tiene un tipo de molécula, sus tres componentes de la presión son iguales entre si y por tanto la presión en centro del fluido esta dada por:

$$P = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (4.1.8)$$

en donde cada componente se obtiene reemplazando x, y, z en la ecuación I.8.

En el presente trabajo la componente que es de nuestro interés es  $P_{zz}$  o también llamada Presión de Vapor, que representa el equilibrio dinámico entre la fase gaseosa y líquida. Entonces describimos a P con sus componentes tangencial y normal respecto a la interfase de equilibrio:

$$P_T(Z) = \frac{1}{2}(P_{xx} + P_{yy}) \quad (4.1.9)$$

$$P_N(z) = P_{zz}(z) \quad (4.1.10)$$

Cabe también mencionar que la presión de vapor es la presión en donde el vapor se encuentra en equilibrio con todas las demás fases distintas a este. Cuando una sustancia tiene una presión de vapor alta se denomina volátil.

## 4.2 Tensión Superficial

La tensión superficial es un fenómeno que comúnmente puede ser observado en la naturaleza, dicho fenómeno tiende a presentarse en la superficie de un líquido la cual tiende a comportarse como si fuera una lamina elástica. La tensión superficial representa la coexistencia de fases como por ejemplo cuando un líquido como el agua entra en contacto con una fase de vapor, así podemos observar cuando algún insecto se encuentra parado en el agua y éste no se hunde, lo cual es posible debido a la tensión superficial.

El origen de la tensión superficial, desde un punto de vista molecular, es debido a las fuerzas intermoleculares las cuales mantienen unidas las moléculas del líquido, a estas fuerzas se les

llama fuerzas de cohesión. Para poder explicar el origen de la tensión superficial, supongamos que un líquido contenido en un recipiente entra en contacto con su vapor, en donde la superficie del líquido es plana y por ende el número de moléculas  $N$  en la superficie  $A$  del líquido será proporcional al tamaño de dicha superficie. Dentro del contenedor las moléculas del líquido experimentarán más interacciones en comparación con el vapor por encima de este, ya que dentro del líquido las moléculas tienen un mayor número de vecinos respecto a las de la superficie. Dentro del interior del líquido las moléculas experimentan fuerzas atractivas entre ellas o de cohesión como ya antes se mencionó, pero estas a su vez en promedio se anulan entre ellas ya que esas fuerzas son iguales entre ellas en todas direcciones. Pero en la superficie sucede lo contrario ya que éstas tienen un menor número de vecinos, por lo que experimentarán una fuerza hacia el interior del recipiente.

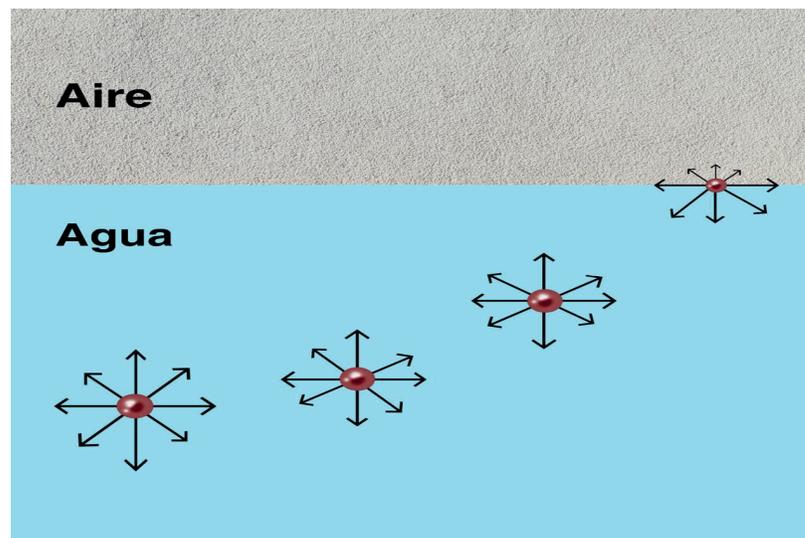


Figura 14; Representación de las interacciones entre moléculas dentro de la fase líquida, las cuales presentan más interacciones en comparación con las que se encuentran fuera o las que están en la cerca de la superficie.

Ahora, si aumentamos el área de la superficie de la interfase en una cantidad  $dA$ , también aumentará el número de moléculas en una cantidad  $dN$ , pero como dentro del líquido las moléculas experimentan en promedio una fuerza nula, entonces se deberá realizar un trabajo

$dW$  sobre una molécula si lo que queremos es llevar ésta hacia la superficie de la interfase para así poder aumentar el área.

Así en palabras resumidas, podemos definir a la tensión superficial como la cantidad de trabajo necesario para llevar a una molécula contenida en un líquido hacia la superficie o interfase.

O así con la relación;

$$\gamma = \frac{W}{A} = \frac{\int F \cdot dl}{A} = \int P \cdot dl \quad (4.2.11)$$

Donde  $P = \frac{F}{A}$ , y como en el presente trabajo la densidad solo cambiará a lo largo del eje  $Z$ ;  $dl = \hat{z}dz$ .

Esta última integral se entiende como la diferencia entre las componentes tangencial y normal del tensor de presiones [29], y teniendo en cuenta que debido a las condiciones de frontera periódicas en nuestra simulación encontramos dos fases, entonces la tensión superficial en la interfase liquido-vapor será calculada a través de la relación;

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{L_{z0}}^{L_z} [P_n(z) - P_T(z)] dz \quad (4.2.12)$$

En donde  $P_n(z)$  y  $P_T(z)$  son las ecuaciones 4.1.9 y 4.1.10

### 4.3 Perfil de Densidad

Al momento de estudiar propiedades físicas de interfase de cualquier sistema termodinámico hacemos uso de un cálculo de un perfil de densidad el cual consiste en determinar la densidad promedio que hay en nuestra caja de simulación en función de la longitud. Es muy importante mencionar que el perfil de densidad nos ayuda a saber si en un sistema termodinámico hay coexistencia de fases.

Para nuestro caso calcularemos el perfil de densidad en una caja rectangular en donde los lados  $L_x = L_y$  mientras que  $L_z$  es mas grande, esto con la finalidad de observar la manera en que varía la densidad a lo largo del eje  $z$  de la caja de simulación y de obtener los arreglos

moleculares que existen entre las dos fases (líquido y vapor) ya que desde un punto de vista puramente físico las distintas fases presentarían arreglos moleculares espaciales diferentes entre ellos. Así el perfil de densidad lo obtenemos con la relación:

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{A \Delta z} \quad (4.3.13)$$

Donde  $\rho(z)$  representa la densidad a lo largo del eje Z, pues las fases se encuentran en contacto con el plano XY y nuestra densidad solo cambiara en el eje Z,  $N(z)$  es el número de moléculas presentes en la dirección Z y finalmente V es el volumen con área A y de espesor  $\Delta z$  que es donde se mide la densidad.

Al momento de analizar el perfil de densidad de cualquier sistema termodinámico podemos determinar todas las fases de las que se encuentra compuesto.

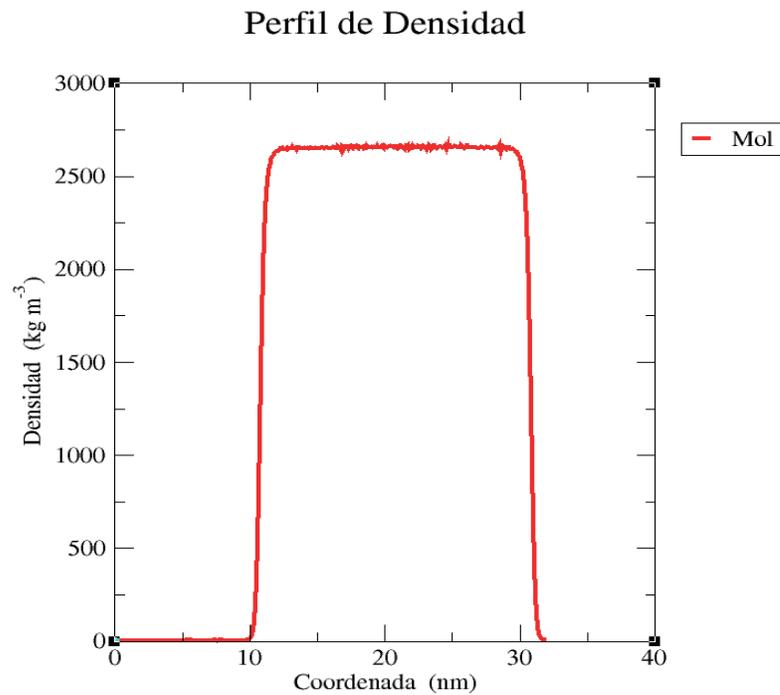


Figura 15; Perfil de Densidad.

Estos perfiles pueden ser obtenidos por medio de las simulaciones computacionales ya mencionadas, en donde podemos apreciar tres regiones; una zona central con una alta densidad la cual corresponde a la fase del líquido y dos zonas de baja densidad localizadas en los extremos las cuales corresponden a la fase de vapor. También podemos encontrar que entre estas dos zonas existen regiones en donde la densidad fluctúa por lo cual se les asocia con la interfase de coexistencia líquido-vapor.

El sistema que se analiza en el presente trabajo se encuentra en equilibrio termodinámico por lo tanto estudiaremos sus perfiles de densidad en función de la temperatura y así analizar como es que los perfiles de densidad cambian con respecto a la temperatura.

## 5. EL MODELO DE LA MOLECULA

### 5.1 *Modelo All-Atom para la molécula de Bromuro ( $Br_2$ )*

Como ya antes se mencionó, un modelo molecular nos ayuda a predecir propiedades termodinámicas de conjuntos moleculares o sistemas termodinámicos en el equilibrio y fuera del equilibrio. En el presente trabajo utilizamos un modelo “All-Atom” en donde se colocan de manera explícita todos los átomos que forman a la molécula, permitiendo a cada átomo interactuar de una manera en específica si es con otro átomo de su misma molécula o interactuar de diferente manera si es con algún otro átomo de otra molécula distinta.

Para estudiar el bromuro, la cual es una molécula diatómica homonuclear, colocamos sus dos átomos iguales en sitios opuestos a un centro geométrico o sitio virtual al cual le asignamos una carga de  $-2q$ , con el fin de hacer a la molécula electroneutra, es decir que al momento de sumar todas las cargas de la molécula el resultado sea cero. Para saber si el valor de las cargas de los átomos de la molécula debían ser positivos o negativos recurrimos a el potencial electrostático molecular (MEP) el cual tiene su origen en la distribución de la carga estática dentro de la molécula de interés [45]. El MEP es una buena aproximación al momento de observar los puntos de reactividad positiva y negativa de la molécula. El color rojo nos indica un exceso de carga positivo, mientras que el exceso de carga negativa se denota por el color azul.

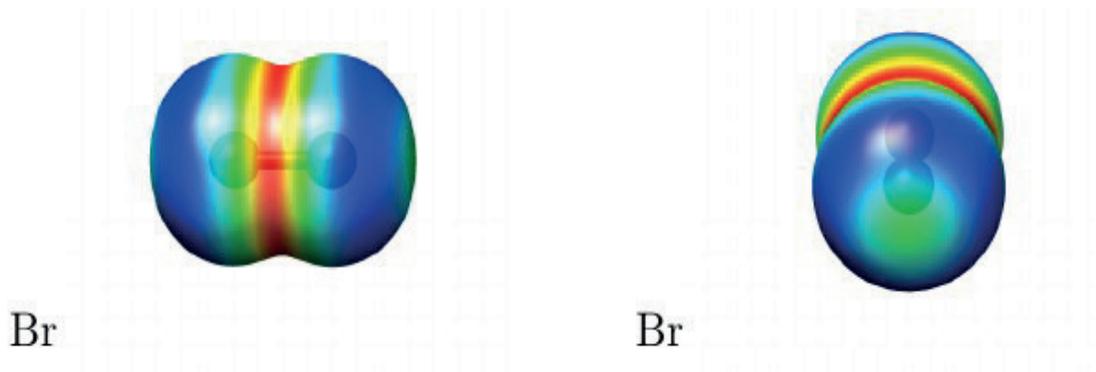


Figura 16; Distribución de la carga estática dentro de la molécula  $\text{Br}_2$  usando el potencial electrostático molecular (MEP).

Existe una relación matemática [48] que nos permite pasar de un modelo de molécula en base a interacciones entre cuadrupolos eléctricos a un modelo en base a cargas parciales asociadas a los átomos que constituye una molécula de  $\text{Br}_2$ ,

$$\Theta = \frac{L^2}{2} q_i \quad (5.1.1)$$

donde  $\Theta$  es el momento cuadrupolar experimental y  $q_i$  es la carga del átomo  $i$ .  $L$  es la distancia de separación entre átomos de la molécula del  $\text{Br}_2$ .

Esta expresión fue obtenida a partir de la ecuación (III.7) de la siguiente manera; al momento de colocar a la molécula diatómica sobre algún eje coordenado en un plano y a su sitio virtual en el origen, todos aquellos elementos que se encuentren fuera de la diagonal son igual a cero.

Así si colocamos al enlace de la molécula sobre el eje y;

$$\Theta_{yy} = \frac{q}{2}[3y_1^2 - r_1^2 + 3y_2^2 - r_2^2 + 3y_3^2 - r_3^2] \quad (5.1.2)$$

$$= \frac{q}{2}[3d^2 - d^2 + 3(0) - (0) + 3d^2 - d^2] \quad (5.1.3)$$

$$= \frac{q}{2}[2d^2 + 2d^2] \quad (5.1.4)$$

$$= 2qd^2 \quad (5.1.5)$$

$$= \frac{q}{2}l^2 \quad (5.1.6)$$

Las cargas parciales con las cuales se comenzó a trabajar fueron obtenidas a partir del valor del cuadrupolo eléctrico experimental ( $\Theta = -4,303 \times 10^{-40} \text{ Cm}^2$ ) que usamos en nuestro modelo y el cual se tomo del trabajo de Kirin y Dukan [5]. Posteriormente una vez que se fijan las cargas, se comienza a hacer un ajuste en los parámetros L-J así obteniendo los parámetros finales de nuestra molécula, los cuales se muestran en la tabla 2

Tabla 2; Modelos de la molécula de  $\text{Br}_2$ .

Modelo	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$	$-\Theta(10^{-39}\text{Cm}^2)$	$q(e)$	L(nm)	Ref.
2CLJQ	0.35546	1.9685	1.63293	-1.0211	0.2177	[7]
2CLJQ-I	0.36759	1.70131	2.11146	-0.7395	0.18879	[32]
2LJ-II	0.34166	2.33123	0	0	0.26404	[32]
3sitios	0.36866	2.09983	0.43030	0.1035	0.2278	este trabajo

## 6. RESULTADOS Y DISCUSION

Mostraremos en este capítulo los resultados más importantes obtenidos en este trabajo de tesis. Se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular en un ensamble canónico bariando una vecindad de temperaturas de [200–580]K.

Calculamos las densidades del equilibrio liquido-vapor, la tensión superficial y la presión de vapor de Br<sub>2</sub> usando los modelos que hallamos en la literatura y que están contenidos en la tabla 2. Los modelos *2CLJQ* y *2CLJQ – I* usan un término en el potencial de interacción que es proporcional al cuadrupolo puntual, el tercer modelo *2LJ – II* solo hace uso del potencial de Lennard-Jones por lo que para este modelo la molécula no contará con cargas parciales asociadas a sus átomos.

Como ya anteriormente mencionamos, el estudio fue realizado mediante el uso de simulaciones moleculares por computadora del tipo Dinámica Molecular en un ensamble Canónico (NVT), haciendo uso de el software libre llamado GROMACS. Para el caso de las simulaciones, usamos el modelo All-Atom, rígido y de tres sitios en donde se colocaron los dos átomos de Bromo en sitios opuestos a un centro geométrico en donde a su vez colocamos un sitio virtual con el fin de hacer a la molécula completa electroneutra, se emplearon 5000 moléculas de Bromuro en una caja de simulación del tamaño  $L_x = L_y = 5\text{nm}$ ,  $L_z = 30\text{ nm}$ , el radio de corte utilizado en todas las simulaciones fue de  $R_c = 2.499\text{ nm}$  y el tiempo de paso fue de 1 femtosegundo, logrando así alcanzar 6000 picosegundos durante cada simulación. El algoritmo empleado en todas las simulaciones del presente trabajo fue el de Leap-Frog.

Para determinar las cargas de los átomos usamos la expresión I.6, la cual toma el valor del cuadrupolo eléctrico experimental y la distancia de separación entre átomos para así arrojar el valor de las cargas parciales asociadas a los átomos. Una vez fijadas las cargas, ajustamos los parámetros L-J con el fin de que la pendiente en la curva de la tensión superficial se ajustara al aumentar el diámetro efectivo de los átomos y finalmente se ajusta la altura de la misma curva mediante el valor de  $\epsilon$ . Mediante este mismo proceso también observamos que la presión de vapor se ajustaba.

Los diferentes modelos de interacción fueron utilizados para obtener las propiedades físicas de interés, es decir, la tensión superficial, las densidades del equilibrio líquido-vapor y la presión de vapor.

Mostramos en la figura 17 las tres propiedades termodinámicas,

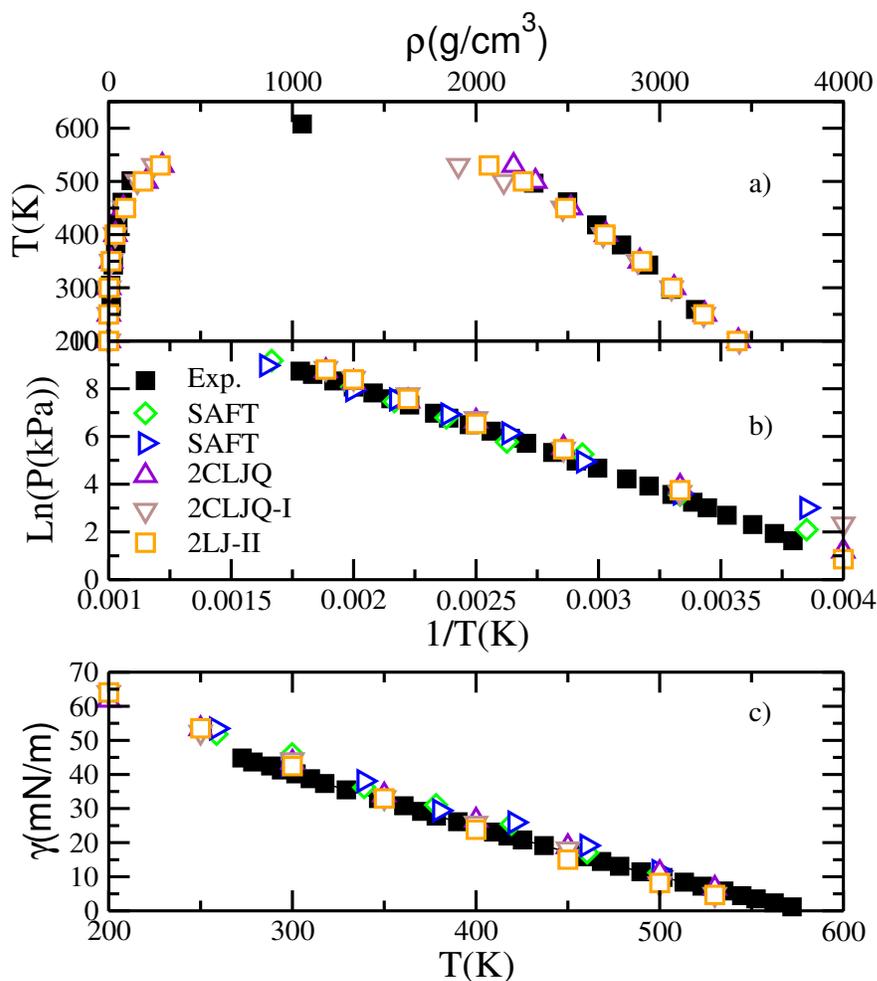


Figura 17. a) densidades del equilibrio liquido-vapor, b) presión de vapor como función de la temperatura en la forma Clussius-Capeyron, c) Tensión superficial como función de la temperatura. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [4]. Los datos obtenidos con la teoría SAFT fueron tomados de la referencia [4]. Se generaron datos en este trabajo usando los modelos 2CLJQ, 2CLJQ-I y 2LJ-II

En la figura 17a) se muestran las densidades liquido-vapor, se observa que el modelo 2CLJQ arroja los mejores resultados reproduciendo de buena manera los datos experimentales. Los otros dos modelos dan buenos resultados, pero a temperaturas altas muestran una pequeña desviación. En la figura 17b) se muestra la presión de vapor en la forma de Claussius-Capeyron [11], se observa que los tres modelos dan buenos resultados ligeramente por arriba

de los datos experimentales, sin embargo, se consideran muy buenos datos debido a que los símbolos se traslapan. Los datos obtenidos teóricamente son los mejores, para obtenerlos se usó la teoría llamada SAFT [4]. Podemos mencionar que cualquiera de los modelos mencionados hasta ahora dan buenos resultados para reproducir la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor, sin embargo, cuando se calcula la tensión superficial los mismos modelos muestran una desviación de la curva experimental a bajas temperaturas, tal y como se puede ver en la figura 17c). Debido a la escala las diferencias se ven reducidas. Los modelos que usan el momento cuadrupolar puntual, emplean en sus cálculos valores numéricos relativamente altos, a saber:  $1,63293 \times 10^{-39} Cm^2$  y  $2,11146 \times 10^{-39} Cm^2$ , nosotros usamos un valor menor de la misma propiedad  $0,43030 \times 10^{-39} Cm^2$ , lo que nos permite hallar cargas parciales asociadas a los átomos *Br* más bajas en comparación de los modelos 2CLJQ y 2CLJQ-I. Lo anterior nos permite explorar valores de los parámetros de Lennard-Jones que cae en un rango más grande.

Con la ayuda de la ecuación 5.1.1 podemos estimar las cargas de los átomos *Br* a partir del cuadrupolo eléctrico  $\Theta$ . En la tabla 2 mostramos los parámetros que proponemos para usar en este trabajo. Los parámetros del potencial de Lennard-Jones fueron tomados del modelo 2CLJQ, pero los modificamos para reproducir la presión de vapor experimental del  $Br_2$ . La distancia de separación entre los dos átomos que componen la molécula de  $Br_2$  fue tomada de la referencia [5].

Se calcula la presión de vapor usando el modelo propuesto en este trabajo, en la figura 18 mostramos los resultados obtenidos, además, comparamos con los datos experimentales y obtenidos con modelos de la molécula previamente publicados,

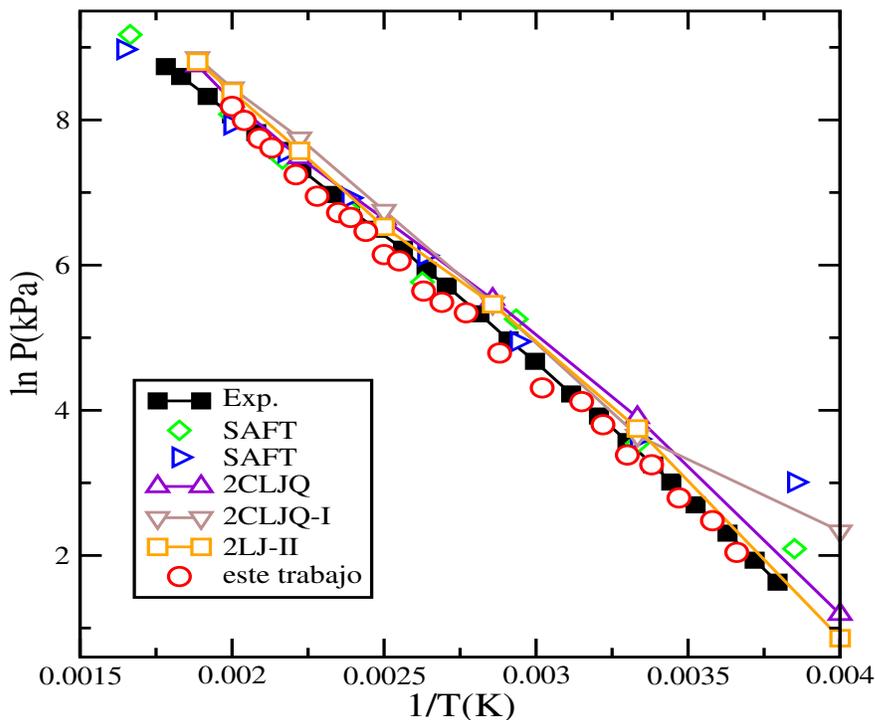


Figura 18. Presión de vapor del  $\text{Br}_2$ . Se muestra en forma Claussius-Clapeyron. Los modelos 2CLJQ [7] y 2CLJQ-I [32] usan cuadrupolos puntuales, no así el modelo 2LJ-II [32]. Los datos obtenidos con la teoría SAFT [4] son mostrados con diamantes y triángulos hacia la derecha. Los datos generados en este trabajo son marcados con círculos vacíos.

Se observa que nuestros datos reproducen los datos experimentales en todo el rango de temperaturas, no muestran desviaciones. Los modelos  $2CLJQ$ ,  $2CLJQ-I$  y  $2LJ-II$  muestran ligeras desviaciones del dato experimental en todo el rango de temperaturas explorado. Esto puede ser tema de debate pues otros modelos también arrojan buenos datos, sin embargo los nuestros son más precisos, pero además, nuestro modelo reproduce los datos experimentales de la tensión superficial, ver figura 19

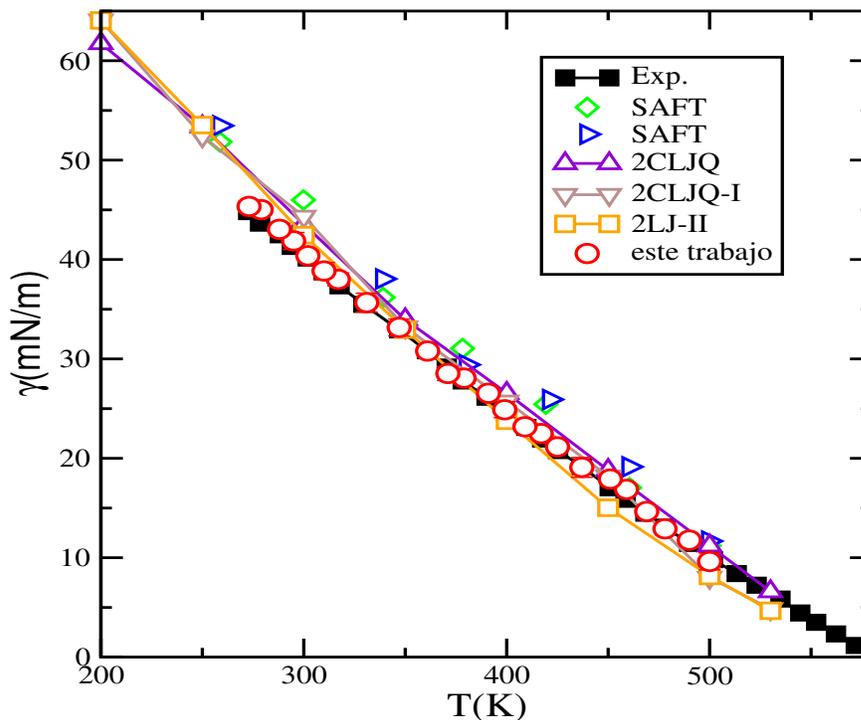


Figura 19; Tensión superficial del  $\text{Br}_2$ , experimental y obtenida mediante simulaciones.

Los datos generados con nuestro modelo reproducimos datos experimentales en todo el rango de temperatura explorado. La pendiente de la curva de la tensión superficial obtenida con nuestro modelo es la misma que la curva experimental. Los otros modelos no logran reproducir la evidencia experimental a bajas temperaturas, de hecho, las pendientes de las curvas relacionadas están desviadas de la curva experimental.

La figura 20 muestra las densidades del equilibrio liquido-vapor del  $\text{Br}_2$  a diferentes temperaturas,

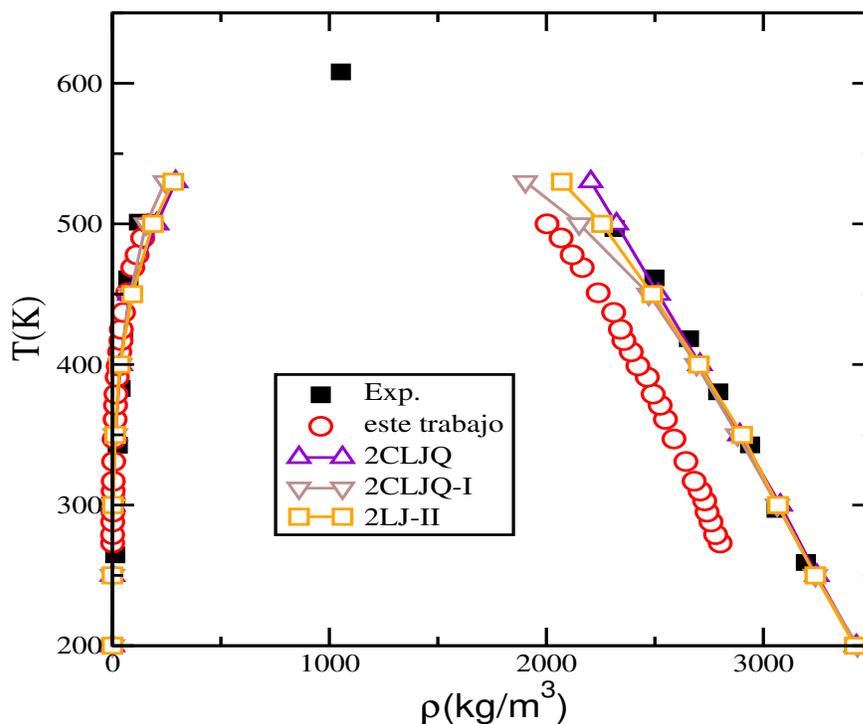


Figura 20; Curva de coexistencia de fases *líquido – vapor* del  $\text{Br}_2$ .

El modelo propuesto en este trabajo no es capaz de reproducir la evidencia experimental, lamentablemente, nuestro modelo predice un punto crítico más bajo que el experimental igual que el modelo  $2LJ - II$ . Es un resultado que es equivalente al que comentan Garcia-Martinez y colaboradores [47], y también expuesto en las figuras 18, 19 y 20 donde se observa que los modelos previamente publicados y usados aquí, reproducen dos de tres propiedades termodinámicas, como es el caso de nuestro modelo.

## CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación consistió en calcular las propiedades termodinámicas del  $\text{Br}_2$  en un ensamble canónico sobre un rango de temperatura [200–580]K mediante el uso del software libre GROMACS donde se llevo a cabo la dinámica molecular.

Se utilizó un valor relativamente bajo del cuadrupolo eléctrico, así como la distancia más grande de separación entre los átomos de bromuro que encontramos en la literatura publicada, para con ello obtener cargas pequeñas, esto nos permitió explorar más valores numéricos de los parámetros Lennard-Jones con la intención de reproducir la presión de vapor experimental.

El objetivo central de este trabajo fue alcanzado con éxito ya que el modelo de interacción propuesto de la molécula de bromuro reprodujo la presión de vapor experimental. Como las cargas parciales de los átomos tienen un valor pequeño y fijo, y la distancia de separación es grande, el potencial de Coulomb no “apantalló” al potencial Lennard-Jones, es decir, pudimos cambiar los diámetros efectivos de los átomos, para así modificar la pendiente de la curva de la presión de vapor y luego se procedió a modificar el valor numérico de la atracción, para poder reproducir la evidencia experimental.

Usando los mismos parámetros de este modelo molecular logramos reproducir también de manera satisfactoria la evidencia experimental de la tensión superficial.

Las densidades del equilibrio líquido-vapor fueron calculadas, sin embargo, una de las limitaciones de nuestro modelo es que no logra reproducir exitosamente la evidencia experimental de estas propiedades.

## PERSPECTIVAS

El potencial propuesto en este trabajo ha demostrado ser incapaz de reproducir las densidades del equilibrio líquido-vapor, por lo cual esto nos motiva a seguir trabajando en un modelo que logre reproducir estas propiedades termodinámicas de manera satisfactoria. Se piensa que un potencial del tipo ANC podría resultar adecuado al momento de obtener dichas propiedades para moléculas diatómicas.

## Bibliografía

- [1] J. Emsley. (2003). *Nature's Building Blocks*. Oxford University Press: London.
- [2] N.N. Greenwood; A. Earnshaw. (1997). *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann. Oxford, U.K.
- [3] <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.028.890?> . Acceso: 04-10-2020.
- [4] Omolara Hauwa Elizabeth Yaroson. (2014). Force field parameters from the SAFT equation of state for the molecular simulation of fused molecules, PhD Thesis. Department of Chemical Engineering. Imperial College. London.
- [5] D. Kirin; S. Dukan. (1989). A Simple Model For the Intermolecular Interactions in Halogene Crystals. *Croatica Chemica Acat*, 62 pag. 855–859
- [6] H. Dureckova; T.K. Woo; S. Alavi; J.A. Ripmeester. (2015). Molecular dynamics simulation of halogen bonding in Cl<sub>2</sub>, BrCl, and mixed Cl<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub> clathrate hydrates. *Canadian J. Chem.* 93 pag.864–873
- [7] Vrabec J; Stoll J; Hasse H. (2001). A Set of Molecular Models for Symmetric Quadrupolar Fluids. *J Phys Chem B*, vol. 105 pag. 12126–12133
- [8] Brown Theodore L; H Eugene; LeMay Jr. (2009). *Química, La ciencia central*. Pearson Educación. México.
- [9] Edward Cartmell; G.W.A. Fowles. (1979). *Valencia y Estructura Molecular*. Reverté. Barcelona.

- 
- [10] Cotton, F. Albert; F.R.S., Geoffrey Wilkinson. (1986). *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa. México.
- [11] Allen, M.P.; Tildesley, D.J. (1987). *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press. Oxford.
- [12] Maitland, Geoffrey C.; Rigby, Maurice; Smith, E. Brian; Wakeham, William A.(1981). *Intermolecular Forces*. Oxford University Press. London
- [13] Nicholas Metropolis; Arianna W. Rosenbluth; Marshall N. Rosenbluth; Augusta H. Teller; Edward Teller. (1953). *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. *Chem. Phys.* 21, 1087. Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico.
- [14] W. W. Wood; J. D. Jacobson. (1957). *Chem. Phys.* 27, 720, 1208.
- [15] Leopoldo García Colín; S. Francisco Ramos Gómez; Raúl Rechtman. (1992). *Temas Selectos De Física Estadística*. EL COLEGIO NACIONAL. México.
- [16] H. Goldstein; C. Poole; J. Safko. (2002). *Classical Mechanics*. Addison Wesley. Estados Unidos de America.
- [17] D. Frenkel; B. Smit. (1996) *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press. San Diego.
- [18] A. R. Leach. (1996). *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson Prentice Hall. England
- [19] P. Orea; A. Romero-Martínez; E. Basurto; C.A. Vargas; G. Odriozola. (2015). *Corresponding states law for a generalized Lennard-Jones Potential*. *J.Chem. Phys.*, 143 (2): 024504.
- [20] G.J. Martyna; M.L. Klein; M. Tuckerman.(1992). *Nose-Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics*. *J. Chem. Phys.*, 97(4):2635-2643.

- 
- [21] Nosé S. (1991). Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. Progress of Theoretical Physics Supplement, Volume 103, Pages 1–46, <https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1> . Accesado: 09-08-2020.
- [22] A.Y. Toukmaji; J.A. Board. (1995). Ewald summation techniques in perspective: a survey. Computer Physics communications. 95; 73-92.
- [23] Z. Duan; R. Krasny. (2000). An Ewald summation based multipole method. J. Chem. Phys, 113, 3492.
- [24] Vásquez, N.P.. (2002). Mecánica Estadística: Una Introducción. Universidad de Los Andes Mérida. Venezuela.
- [25] K, Huang. (1987). Statistical Mechanics. John Wiley & Sons. Massachusetts Institue of Technology.
- [26] Martinez,I. (1992). Termodinamica Basica y Aplicada. Dossat S.A. Madrid.
- [27] Frish,S; Timoreva, A. (1997). Curso de física general, Tomo 1. MIR, Moscu.
- [28] Cruz, A. (2014). Adsorción Física de Moléculas Diatómicas. Universidad Autónoma del Estado de México. México
- [29] John G. Kirkwood; Frank P. Buff. (1949). The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. Chem. Phys. 17, 338.
- [30] García,M. (2019). Tensión superficial del oxígeno-nitrógeno y sus mezclas con argón. Universidad Autónoma del Estado de México. México
- [31] [www.gromacs.com](http://www.gromacs.com). Accesado: 15-08-2020
- [32] K. Stöbener; P. Klein; M. Horsch; K. Küfer; H. Hasse. (2016). Parametrization of two-center Lennard-Jones plus pentquadrupole force field models by multicriteria optimization. Fluid Phase Equilib. 411,33.

- 
- [33] J. Alejandre; D.J. Tildesley; G. Chapela. (1995). Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water. *Mol. Phys.* 85 651-663.
- [34] D. Frenkel; B. Smit. (2002). *Understanding Molecular Simulations From Algorithms to Applications*. Academic Press. San Diego.
- [35] Dori, Y. J.; Barak, M. (2001). Virtual and physical molecular modeling: Fostering model perception and spatial understanding. *Journal of Educational Technology & Society*, 4(1), 61-74.
- [36] Rapaport, D. (2004). Rigid molecules. In *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (pp.199-244). Cambridge University Press. Cambridge, England.
- [37] A. Campa; T. Dauxois; D. Fanelli; S. Ruffo. (2014). *Physics of Long-Range Interactions Systems*. Oxford University Press. Oxford, England.
- [38] T. Gund. (1996). Molecular Modeling of Small Molecules, in *Guidebook on Molecular Modeling in Drug Design*. Academic Press. Basel, Switzerland.
- [39] Berendsen, H. J. C.; Van Gunsteren, W. F. (1984). Molecular dynamics simulations: Techniques and approaches. In: *Molecular Liquids-Dynamics and Interactions*. et al., A. J. B. ed. NATO ASI C 135. Reidel Dordrecht, 475–500. The Netherlands.
- [40] D.M Heyes. (1998). *THE LIQUID STATE: Applications of molecular simulations*, John & Sons, University of Surrey, UK.
- [41] B. Hess, H. Bekker, H.J.C. Berendsen, J.G.E.M. Fraaije. (1997). LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.* 18, 1463–1472.
- [42] <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIpdfs/Kapitel-1.pdf>. Accesado: 15-08-2020
- [43] A.R. Leach. (2001). *Molecular modelling*. Prentice Hall, New Jersey.

- 
- [44] <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIpdfs/Kapitel-1.pdf>. Accesado: 20-08-2020.
- [45] P.V. Bijina; C.H. Suresh. (2016). Molecular electrostatic potential analysis of non-covalent complexes J. Chem. Sci. 128 1677
- [46] C.G. Gray; K.E. Gubbins. (1984). Theory of molecular fluids, Volume 1: Fundamentals, pp 76–85. Clarendon Press, Oxford.
- [47] M. García-Martínez; B. Ibarra-Tandi; D.P. Luis-Jimenez; J. López-Lemus. (2019). Surface tension of oxygen–nitrogen mixture: molecular simulation, Mol. Sim. 45 958–966.
- [48] <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIpdfs/Kapitel-1.pdf>. Accesado: 17-09-2020.