



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**"DESARROLLO DE UN NUEVO CAMPO DE FUERZAS: DOS SITIOS
LENNARD-JONES MÁS COULOMB, 2CLJ+C, PARA MOLÉCULAS
DIATÓMICAS (Cl_2 Y Br_2)"**

MODALIDAD

T E S I S T R A D I C I O N A L

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS

(FÍSICA)

P R E S E N T A

FIS. BLANCA NICOLÁS APOLINAR

ASESORES:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

DR. JORGE OROZCO VELAZCO



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

2024

RESUMEN

Uno de los objetivos del presente trabajo es desarrollar un nuevo campo de fuerzas del tipo dos sitios Lennard-Jones más Coulomb con la capacidad de reproducir propiedades interfaciales de moléculas diatómicas, especialmente las del Cloro y Bromo, mediante el uso de la metodología de Simulación Molecular por Dinámica Molecular a través del software libre GROMACS. Con esta metodología se ajustan los dos sitios Lennard-Jones y un tercer sitio que es virtual localizado en el centro de masas de las moléculas de estudio, a dicho sitio virtual se le asocia una carga que es igual a 2 veces la carga de cada átomo.

A través del nuevo campo de fuerzas se desarrolla un estudio sobre algunas propiedades termodinámicas de interés para las moléculas diatómicas bromo y cloro en la interfase líquido-vapor y en la fase del líquido, también se aplica este campo de fuerzas a la mezcla $Br_2 - Cl_2$.

Por otra parte también se analiza la tensión superficial y la presión de vapor de la mezcla binaria de argón y kriptón (Ar-Kr) en una región de temperatura relativamente baja donde se forma un sistema heterogéneo. Se modifican los parámetros del potencial Lennard-Jones para reproducir la tensión superficial de los fluidos puros mediante dinámica molecular en un ensamble canónico. Posteriormente se calculará la tensión superficial de la mezcla binaria en una región de temperatura amplia con especial énfasis en temperaturas donde se presenta el fenómeno de adsorción relativa. El diagrama de fase, presión *vs* la fracción mol de la segunda especie, muestra dos curvas que solo toma valores para la concentración alta y moderadamente baja de una de las especies.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	IV
HIPÓTESIS	VI
OBJETIVOS	VII
1. Moléculas diatómicas	1
1.1. Aspectos Generales	1
1.2. Cloro y Bromo	2
1.3. Argón y Kriptón	5
2. Propiedades termodinámicas de equilibrio	7
2.1. Equilibrio de fases: líquido-vapor	7
2.2. Perfiles de la densidad	8
2.3. Tensión superficial	10
2.4. Presión de vapor	12
3. Metodología de investigación	14
3.1. Simulación numérica tipo Dinámica Molecular	15
3.2. Algoritmos de integración	17
3.2.1. Algoritmo de Verlet y Velocity-Verlet	18
3.2.2. Algoritmo de Leap-Frog	20
3.3. Condiciones de frontera y convención de mínima imagen . . .	21
3.4. Radio de corte y lista de vecinos	24
3.5. Ensamblados	25
3.6. Termostatos	26

ÍNDICE GENERAL

3.6.1. Termostato de Berendsen	27
3.6.2. Reescalamiento de velocidades	27
3.6.3. Termostato de Nosé-Hoover	28
3.7. Barostatos	29
3.7.1. Barostato de Berendsen	29
3.7.2. Barostato de Andersen	30
4. Campos de Fuerzas Moleculares	32
4.1. Interacciones intramoleculares	33
4.2. Interacciones intermoleculares	35
4.2.1. Potencial de Lennard-Jones	38
4.2.2. Potencial de Coulomb	39
4.3. Sumas de Ewald	40
4.4. Transferibilidad de campos de fuerza en Termodinámica	42
4.5. Momento cuadrupolar	45
4.6. Reglas de combinación	46
4.7. Potencial ANC2s	47
5. Resultados	49
5.1. Detalles de la simulación y parametrizaciones del Cloro y Bromo	49
5.2. Propiedades interfaciales de los componentes puros	52
5.3. Propiedades interfaciales de la mezcla	58
5.4. Potencial Lennard-Jones para Ar y Kr	60
5.5. Mezcla binaria: Ar-Kr	64
5.6. Potencial ANC2s para el Argón	67
Conclusiones y perspectivas	70
Anexo	73
Bibliografía	89

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas en la teoría de fluidos consiste en reproducir y predecir adecuadamente el comportamiento de propiedades termodinámicas (información macroscópica) a partir de información microscópica. La Mecánica Estadística clásica emplea funciones de potencial para representar las interacciones existentes entre las moléculas de algún sistema de interés. Entre los modelos más simples se encuentran los potenciales intermoleculares que son esféricamente simétricos de modo que la competencia entre fuerzas atractivas y repulsivas juegan un papel fundamental para reproducir con cierto grado de aproximación el comportamiento termodinámico de fluidos reales. Por otra parte, las fuerzas intramoleculares presentes en los átomos del fluido a estudiar deben ser incluidos en el modelo de potencial cuando la esfericidad de las interacciones intermoleculares ya no es suficiente para describir detalladamente los sistemas termodinámicos de interés. Es por esto que se han desarrollado una extensa variedad de campos de fuerza que incluyen modelos *all-atom*, en donde se toma en cuenta la interacción de todos los átomos que componen a las moléculas del fluido; *united-atom* que considera grupos de dos o más átomos de una molécula en un solo sitio de interacción y modelos de *grano grueso*, en donde un sistema complejo con una gran cantidad de grados de libertad microscópicos se mapea a un modelo con un número menor de componentes, los cuales se rigen por interacciones efectivas. Ejemplos de estos campos de fuerza se describen más a detalle en el capítulo 4. Para garantizar la precisión cuantitativa de los modelos de potencial, intermoleculares y/o intramoleculares, es indispensable realizar una parametrización adecuada de sus parámetros libres, no obstante esto no es un trabajo trivial dado que la relación entre la interacción molecular y la propiedad termodinámica de interés no necesariamente es directa. Por otro

lado, si bien el número de parámetros libres en el modelo de interacción desempeña un rol importante en su capacidad predictiva, la sobreestimación de éstos puede conducir a resultados imprecisos. De modo que, es deseable tener modelos moleculares que sean analíticamente simples y que incluyan un número bajo de parámetros libres. Desde el punto de vista práctico, estos parámetros moleculares en principio deberían ser constantes o presentar pequeñas variaciones sobre un amplio intervalo termodinámico y cuando se utilicen para calcular diferentes propiedades termodinámicas. Sin embargo, la parametrización de un campo de fuerzas depende en gran medida de la elección de la propiedad termofísica a estimar y su intervalo de validez termodinámico.

En este contexto, en el presente trabajo de investigación se propone el desarrollo de un nuevo campo de fuerzas cuya parametrización sea capaz de reproducir, por una parte, al menos tres propiedades interfaciales: el equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión interfacial para un par de moléculas simples: Cl_2 y Br_2 , lo cual permitirá extender la validez de este modelo de interacción al problema de mezclas binarias, y en un futuro, a mezclas ternarias. Por otra parte, en este trabajo también se desarrollaron parametrizaciones adecuadas para estimar la tensión superficial y la presión de vapor para una mezcla de $Ar + Kr$ a través del modelo molecular de Lennard-Jones.

HIPÓTESIS

Intercambiar la contribución del momento cuadrupolar por una interacción de tipo coulombiana en un campo de fuerzas de dos sitios Lennard-Jones, además de considerar los efectos repulsivos y atractivos de un conjunto de interacciones no conformales, dará mayor grado de libertad a los modelos propuestos para reproducir las densidades ortobáricas, la presión de vapor y la tensión superficial de un conjunto de moléculas simples: Cl_2 , Br_2 , y Ar , Kr .

OBJETIVOS

Objetivo General:

- Desarrollar nuevos campos de fuerza de dos sitios Lennard-Jones más Coulomb (2CLJ+C) y no conformales (ANC2s) capaces de reproducir las propiedades interfaciales para fluidos simples que incluyen al Cl_2 , Br_2 y Ar , Kr , y sus correspondientes mezclas.

Objetivos Particulares:

- Desarrollar un conjunto de parametrizaciones a través de un modelo molecular de 2CLJ+C capaces de reproducir las propiedades interfaciales para las moléculas del Cl_2 y Br_2 .
- Explorar diferentes estados termodinámicos para las propiedades interfaciales de interés para las moléculas de Cl_2 y Br_2 y sus mezclas: *el equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión interfacial*.
- Desarrollar un conjunto de parametrizaciones a través de una familia de interacciones no conformales, ANC2s, capaces de reproducir las propiedades interfaciales del Ar y Kr .
- Explorar diferentes estados termodinámicos para las propiedades de interés para las moléculas de Ar y Kr y sus mezclas: *las densidades ortobáricas, la presión de vapor y la tensión superficial*.

CAPÍTULO 1

MOLÉCULAS DIATÓMICAS

1.1. Aspectos Generales

Las moléculas diatómicas son aquellas que están conformadas por dos átomos, los cuales pueden ser de dos tipos: cuando las moléculas se componen de dos átomos del mismo elemento químico se les conoce como **moléculas diatómicas homonucleares**, como ejemplo de este tipo de moléculas se encuentran al O_2 , N_2 , H_2 , I_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , siendo las últimas dos de interés en el presente trabajo de investigación; en cambio son denominadas como **moléculas diatómicas heteronucleares** aquellas que se componen por dos átomos de diferente elemento, por ejemplo el $BrCl$, CO , NO , HCl y el NaF . Este tipo de moléculas son las más simples y presentan una geometría lineal.

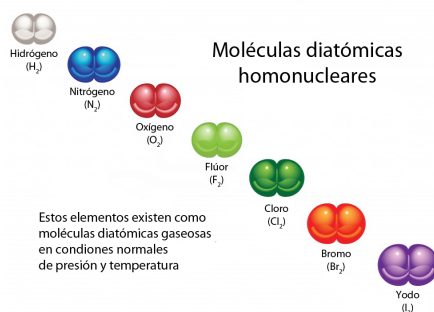


Figura 1.1: Representación gráfica de moléculas homonucleares [1].

Una de las características de las moléculas diatómicas homonucleares es que forman enlaces del tipo covalente, pues cada átomo participante en el enlace, además de ser un no metal, tiene un electrón desapareado. Otra característica importante que poseen estas moléculas es que son apolares, lo que quiere decir que el par de electrones de enlace está situado a la mitad de la distancia entre los núcleos y por tanto en los extremos de la molécula no existe una distribución de cargas positivas o negativas que puedan dar pie a una formación de dipolos; sin embargo, si presentan un cuadrupolo eléctrico permanente.

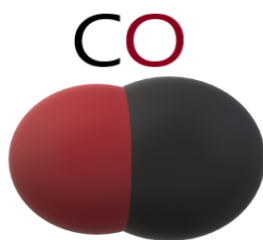


Figura 1.2: Molécula diatómica heteronuclear.

Por otra parte, en la tabla periódica se encuentra un grupo de elementos químicos conocidos como halógenos, grupo 17 todos no metales, que aluden su nombre a la capacidad tan alta que tienen de reaccionar con otros elementos [2, 3], principalmente con metales para formar sales, esto por la gran tendencia que tienen de completar su última capa de electrones pues les falta por incorporar uno de ellos. Este grupo está conformado por el flúor, cloro, bromo, yodo y el astato; estos elementos poseen la capacidad de tener una afinidad electrónica elevada por ende son muy electronegativos, de todos ellos el más electronegativo y que posee una elevada reactividad es el flúor seguido del cloro y bromo. Todos los halógenos se presentan en forma molecular estable.

1.2. Cloro y Bromo

El **cloro diatómico** [4], también conocido como *dicloro*, *cloro molecular* o *cloro elemental*, es el más abundante y se puede obtener en condiciones normales de presión y temperatura (condiciones normalizadas tanto de presión como de temperatura que se establecen para mediciones experimentales

en laboratorio, esto es 1 atm y 25°C respectivamente); es un gas amarillo-verdoso de olor desagradable y muy tóxico que pesa 2.5 veces más que el aire; en cuanto a su estructura, esta molécula se compone de dos átomos de cloro separadas por una distancia de aproximadamente 199 pm y cuya masa molar es de 70.906 umas, dentro de algunas de las propiedades físicas que tiene encontramos que su punto de fusión es de 171.16 K (-102 °C), el punto de ebullición es de 239.16 K (-34 °C), su temperatura crítica de 416 K (143 °C) y su presión crítica es de 78.87 atm.

Como se ha mencionado los átomos de esta molécula están unidas mediante un **enlace covalente**, el átomo de cloro solo necesita un electrón para completar su última capa electrónica por tanto al unirse dos átomos de cloro estos comparten su electrón desapareado. La forma de representar este tipo de enlace es mediante una línea entre ambos átomos como se observa en la siguiente figura:

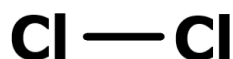


Figura 1.3: Moléculas diatómicas.

Por la facilidad con la que se combina con metales, no metales y otros compuestos orgánicos, el cloro se presenta comúnmente en la naturaleza, por ejemplo en forma de cloruros metálicos como lo es el cloruro sódico o sal común, compuesto del cual se obtiene industrialmente la mayor cantidad de cloro. Cabe mencionar que tiene múltiples aplicaciones [3, 4], dentro de las principales que se pueden enlistar tenemos que se usa para elaborar Cloruro de polivinilo (PVC) así como ácido clorhídrico (HCl), también el cloro es de suma importancia en la purificación de aguas residuales, como agente de blanqueo en la industria textil y papelera así como en las industrias de colorantes y tintes, de productos de limpieza como los desinfectantes, en la producción de medicamentos, en algunos pesticidas e incluso en drogas y explosivos.



Figura 1.4: Aplicaciones del Cloro [5].

El **bromo diatómico o bromo molecular** [6] se obtiene también de la industria a partir de las salmueras y del agua de mar ya que se encuentra en disolución en forma de bromuro. El método que más se emplea para obtenerlo es la cloración del agua de mar a pH ácido (3.5). Las características físicas principales que se encuentran del bromo son: es un líquido café-rojizo que despidе vapores del mismo color, denso y es irritante, es el único que se puede encontrar en esta forma de los no metales bajo condiciones estandar; al igual que el cloro los dos átomos de bromo se unen mediante un enlace covalente. Su punto de ebullición es de 59 °C y su punto de fusión es de -7 °C, de ahí que a temperatura ambiente lo encontremos en estado líquido. Sus dos átomos están separados por una distancia de 228 pm aproximadamente.



Figura 1.5: Aplicaciones del Bromo [7].

Los compuestos derivados del Bromo se emplean para desinfectar el agua potable, en la elaboración de colorantes, perfumes, productos fotográficos, para fabricar pesticidas y sistemas de extinción de fuego además de ser utilizados en el área médica [3, 6] para el tratamiento contra la epilepsia y como sedantes, también se emplea para obtener un compuesto llamado dibromuro

de etileno el cual se emplea como aditivo en la gasolina.

1.3. Argón y Kriptón

El **argón** [8] es un elemento químico que pertenece al grupo de los gases nobles (grupo 18), cuyo símbolo es **Ar** y número atómico es el 18, este elemento es incoloro, inodoro e inerte, lo que quiere decir que no reacciona fácilmente con otros elementos o compuestos, a temperatura ambiente se le encuentra en estado gaseoso, tiene una masa atómica de 39.948 umas, su punto de fusión es de $-189.34\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el de ebullición es de $-185.84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Constituye alrededor del 0.93 % de la atmósfera terrestre por lo que es el tercer gas más abundante en ella. La principal forma de obtener este elemento es a través de un proceso denominado *destilación fraccionada del aire líquido*, donde se separan los diferentes componentes del aire. Cabe mencionar que aunque es incoloro, el argón al interactuar con un campo eléctrico presenta un brillo violáceo.

En la industria el argón tiene diferentes aplicaciones [8], por ejemplo: se utiliza en las bombillas incandescentes así como en lámparas fluorescentes, donde evita la oxidación del filamento de tungsteno; además encuentra aplicación en la producción de chips y dispositivos electrónicos, también es empleado como gas protector en la soldadura de metales como el acero inoxidable, ya que por su naturaleza inerte impide la reacción con otros materiales, esta última característica permite generar ambientes o entornos inertes para realizar experimentos o procesos industriales cuyo principal requerimiento es crear condiciones libres de reacciones químicas no deseadas. Otra aplicación que se encuentra es para preservar productos químicos y farmacéuticos de alta pureza.

Por otra parte, otro elemento que forma parte de los gases nobles es el **kriptón** [9], con símbolo **Kr** y número atómico 36, al igual que otros gases nobles, es inodoro, incoloro y posee una reactividad química extremadamente baja. Es un gas a temperatura ambiente, su masa atómica es de 83.798 umas, sus puntos de fusión y de ebullición son $-157.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-153.22\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Al igual que el argón, su obtención es mediante la destilación fraccionada del aire líquido aunque en la atmósfera terrestre se encuentra con un porcentaje de aproximadamente el 0.0001 %.

El kriptón encuentra su aplicación [9, 10] en los láseres de gas que son emplea-

dos en investigaciones científicas, también es utilizado en algunos proyectores de alta calidad y flashes fotográficos, ya que el kriptón mejora la intensidad de la luz en los pulsos de luz, estos pulsos son empleados para capturar imágenes de objetos que se mueven rápidamente y que no pueden ser vistos a simple vista, se usa además, en ciertos tipos de lámparas de descarga de gas y tubos fluorescentes, donde emite una luz brillante con un color característico blanco-amarillento, cuando se le aplica corriente eléctrica.

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE EQUILIBRIO

La teoría de fluidos se enfrenta con la problemática de tratar de reproducir y predecir adecuadamente el comportamiento de propiedades termodinámicas (información macroscópica) a partir de información microscópica, siendo éste además uno de los principales problemas a resolver.

La importancia de tratar de reproducir propiedades termodinámicas de un sistema radica en el hecho, primero de determinar si un campo de fuerzas empleado es óptimo, además de ser capaz de usarse no sólo con un sistema específico sino con un conjunto amplio de moléculas.

Se describen a continuación las propiedades que son de interés en este trabajo.

2.1. Equilibrio de fases: líquido-vapor

El término denominado *fase* es utilizado en termodinámica para hacer referencia a una región del espacio que tiene propiedades intensivas constantes (P , T , ρ , ...). Cuando hay una coexistencia de dos fases, hablando de fases fluidas, cierto volumen de una determinada región es ocupado por la fase líquida y el resto por el vapor, de modo que la región de contacto entre ambas fases es aquella que se le conoce como *interfase*, esta es una zona de

coexistencia y se puede imaginar como una película delgada y completamente perpendicular a ambas fases. Las propiedades termodinámicas de un sistema en la interfase pasan de tener el valor característico de una fase al de otra, por ejemplo, en el caso de la densidad el valor típico de la fase líquida cambia al de la fase gaseosa en la interfase líquido-vapor.

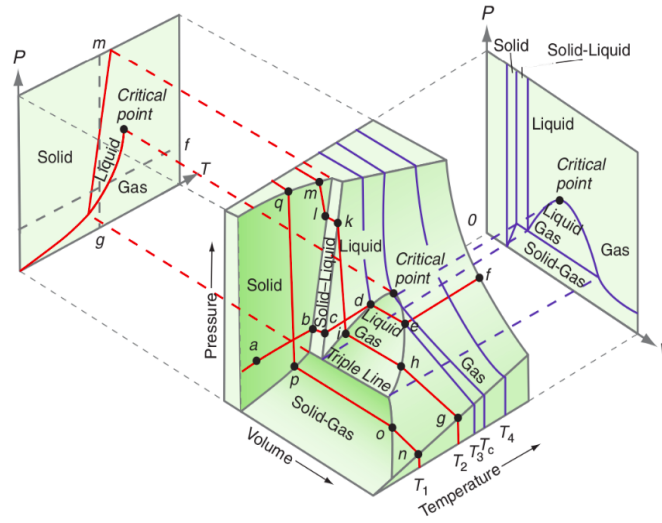


Figura 2.1: Diagrama de fases (PVT) para una sustancia pura. Representa la coexistencia de fases en equilibrio termodinámico. [11].

La figura anterior representa un diagrama de fases presión-volumen-temperatura (PVT) para el caso de una sustancia pura y en ella los diferentes cambios de fases pueden ser observados con facilidad.

2.2. Perfiles de la densidad

Estudiar y monitorear el perfil de densidad de un sistema constituye una parte fundamental, pues con este se puede determinar cada una de las fases de las que está compuesto. La información microscópica acerca de la ubicación espacial de las partículas en las regiones homogéneas y en la interfase se adquiere mediante un perfil de densidad local $\rho(z)$. A través de la siguiente relación se construye un histograma al dividir la longitud más larga de la caja de simulación en subceldas pequeñas de ancho Δz y calculando el número promedio de partículas $\langle N(z) \rangle$ en el elemento de volumen ΔV :

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (2.1)$$

donde L_x y L_y son las longitudes de la caja sobre el eje x y y respectivamente.

La siguiente figura es un diagrama del perfil de densidad y se pueden identificar zonas de alta y baja densidad (concentración de mayor o menor cantidad de moléculas) que se asocian con las fases líquida y vapor respectivamente, también se observa que entre estas fases existen zonas cuyo valor de la densidad varía abruptamente y justo esta zona es la que se conoce como la interfase líquido-vapor.

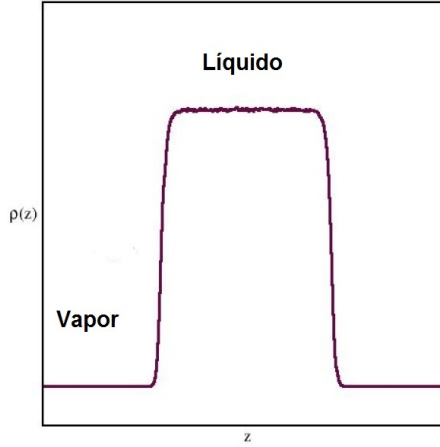


Figura 2.2: Perfil de densidad de un fluido en coexistencia líquido-vapor [12].

La siguiente función es un ajuste que se le aplica al perfil de densidad una vez que éste es calculado [13]:

$$\rho(z) = \frac{1}{2} (\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2} (\rho_l - \rho_v) \tanh [2(z - z_0)/\delta] \quad (2.2)$$

donde ρ_l y ρ_v representan las densidades promedio del líquido y vapor respectivamente, z_0 es la posición en la que se localiza la superficie divisora de Gibbs (superficie imaginaria donde se encuentra la interfase y no se pueden distinguir las moléculas de esta región) y δ el ancho de la interfase.

Es así como en un perfil de densidades se puede distinguir el valor de dos densidades que son calculadas a una misma temperatura, líquido y vapor en

coexistencia y en equilibrio termodinámico. Una curva ortobárica se construye a partir de un conjunto de densidades conocidas como ***densidades ortobáricas*** que se obtienen de calcular los perfiles de densidad a diferentes temperaturas, dicha curva es un diagrama de coexistencia temperatura *vs* densidad (T - ρ) que brinda información acerca de los cambios de fase del sistema y los estados termodinámicos en los cuales ocurren. En la siguiente imagen se puede observar una curva ortobárica, resultado de simulación numérica del tipo dinámica molecular.

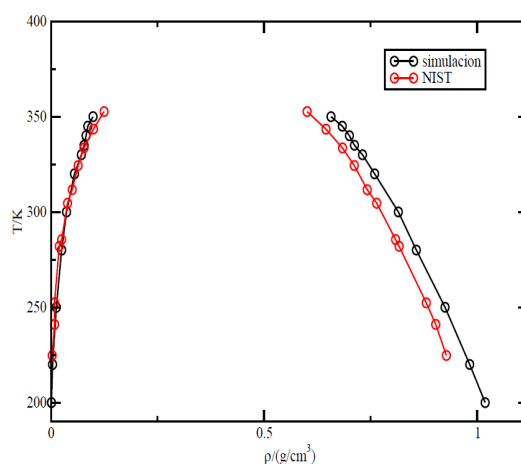


Figura 2.3: Comparación entre las densidades ortobáricas experimentales y de simulación para la molécula H_2S [14].

2.3. Tensión superficial

El fenómeno de la *tensión superficial* o *interfacial* ocurre en las interfases líquido-líquido o líquido-gas y se genera por fuerzas de cohesión entre las moléculas presentes en el sistema que se encargan de mantenerlas unidas, específicamente en la interfase líquido-vapor (gas), si se pudiera ampliar la zona de la interfase se podrían observar de un lado partículas en el vapor y al otro lado partículas en el líquido, las fuerzas de cohesión que están presentes en las dos fases atraerán a las moléculas que se encuentren sobre, o muy cercanas a la interfase, ocasionando una competencia de fuerzas donde el líquido se ve favorecido, dicha superficie experimenta una tensión y tiende a contraerse hacia la fase líquida [15, 16]. En otras palabras, una molécula que se encuentra en el interior de la fase líquida experimenta fuerzas de

cohesión en todas direcciones y de igual magnitud debido a que se encuentra rodeada por otras moléculas, entonces la suma de estas fuerzas se anulan (pues existe un equilibrio de fuerzas en el interior de la fase líquida); sin embargo en la superficie de la fase líquida las fuerzas de cohesión que experimente una molécula serán mayores y tenderá a *jalarla* hacia el interior del líquido debido a que en el vapor las moléculas están más separadas unas respecto de otras y las fuerzas con las que son atraídas en la interfase son más débiles, ver Figura 2.4. Es por esta razón que a la tensión superficial se le describe también como aquel fenómeno por el cual la superficie de un líquido tiende a comportarse como una delgada membrana elástica tensa y es una manifestación del aumento en las fuerzas intermoleculares de los líquidos.

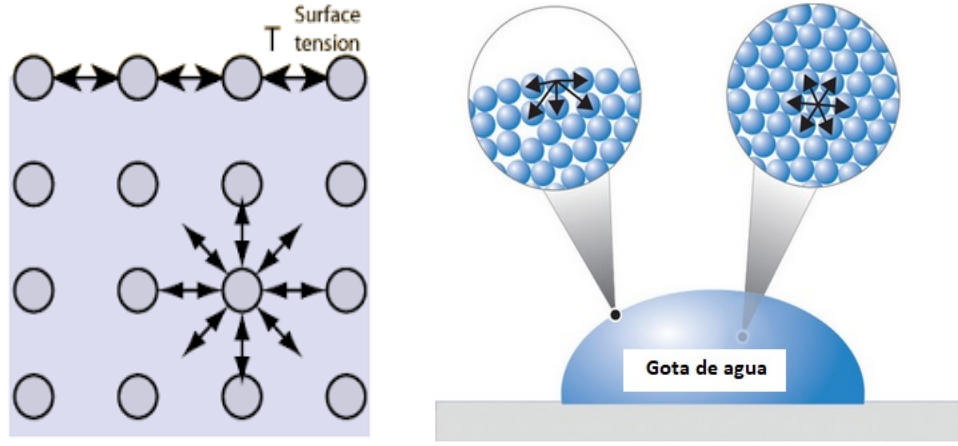


Figura 2.4: Esquema molecular de la tensión superficial [17, 18].

Desde el punto de vista microscópico, la tensión superficial (γ) para un sistema cerrado, se puede calcular como competencia entre las presiones normal (P_N) y tangencial (P_T) a lo largo de la interfase mediante la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [\langle P_N(z) \rangle - \langle P_T(z) \rangle] dz \quad (2.3)$$

donde el promedio temporal es representada por la expresión entre braquets, $\langle P_N(z) \rangle - \langle P_T(z) \rangle$. Existe una forma alternativa para calcular la tensión superficial y es empleando la definición de valor promedio para la presión como sigue:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} [\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle] \quad (2.4)$$

donde L_z es el largo de la cara de la caja en la cual está la interfase, P_{zz} es la presión normal a la interfase, P_{xx} y P_{yy} son las presiones tangenciales a la interfase.

En la metodología de Dinámica Molecular, la ecuación anterior es la que se utiliza para el cálculo de esta propiedad termodinámica.

Por otra parte, es importante mencionar que la naturaleza del líquido así como la temperatura son parámetros de los que depende la tensión superficial, es decir, en los líquidos que tengan moléculas con fuerzas de atracción intermoleculares fuertes la tensión superficial será elevada, como lo es en el caso del mercurio; y para la temperatura si ésta aumenta, entonces disminuirá la tensión superficial pues las fuerzas de cohesión disminuyen llegando a cero en el punto crítico, lo que indica que a temperaturas por encima del punto crítico no existe una interfaz líquido-vapor. Una manera en la que puede cambiar de manera significativa la tensión superficial es por la presencia de impurezas, para disminuir el valor de esta propiedad de un líquido se pueden agregar ciertos productos químicos llamados *surfactantes*, tal es el caso de los jabones y detergentes que disminuyen la tensión superficial del agua.

2.4. Presión de vapor

La presión de vapor es otra de las propiedades termodinámicas que frecuentemente son medidas en la interfase líquido-vapor. La presión de vapor de una sustancia pura se define como la presión ejercida por su vapor en equilibrio de fases con su líquido a una temperatura dada o dicho de otro modo es la presión a la que un líquido y su vapor coexisten en equilibrio.

En la interfase líquido-vapor, algunas moléculas del líquido pasan hacia el vapor y moléculas de vapor entran al líquido, ver Figura 2.5. Cuando se tiene un equilibrio dinámico el mismo número de moléculas se intercambian entre las fases y la presión sobre la interfase es la presión de vapor. La presión de vapor también es una forma de cuantificar el grado de volatilidad un fluido, ya que indica directamente que tan fácil es para una partícula escapar del líquido hacia el vapor, las presiones de vapor altas favorecen este intercambio, de este modo los factores que ayudan a aumentar la presión de vapor

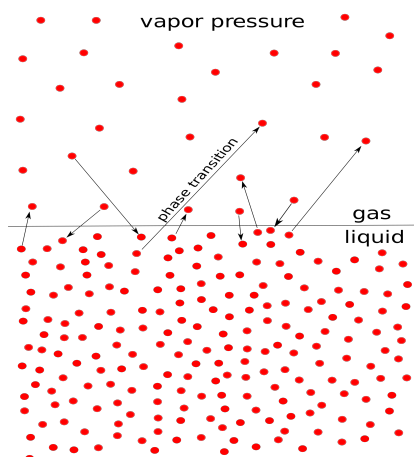


Figura 2.5: Esquema molecular de la presión de vapor[19].

volatilizan el sistema de estudio.

Esta propiedad termodinámica se puede calcular mediante la ecuación del Virial, de donde se deduce la siguiente expresión [20]:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i>j}^N F_{ij} \cdot r_{ij} \quad (2.5)$$

donde V es el volumen, $P_{\alpha\beta}$ es la presión en las componentes α y β , m_i es la masa, $v_{i\alpha}$ y $v_{i\beta}$ son las velocidades de la partícula i en las componentes α y β , F_{ij} es la fuerza y r_{ij} es la posición entre un par de moléculas.

En la ecuación anterior puede observarse que existe una relación entre las posiciones y las velocidades (v_i, r_{ij}) con la presión $P_{\alpha\beta}$, que pueden ser obtenidas directamente de una simulación molecular.

La importancia de esta propiedad termodinámica en el diseño y optimización de diversos procesos químicos radica en la influencia que tienen las fuerzas intermoleculares en ellos, conocer los valores de la presión de vapor a diferentes temperaturas para una sustancia permite comprender, predecir y controlar su comportamiento en estos puntos de cambio de fase además de que es relevante para determinar puntos de ebullición y condensación.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

Desde la antigüedad el ser humano en su intento de explicar los fenómenos que ocurren en la naturaleza ha desarrollado modelos físico-químicos cuya base son las matemáticas herramienta fundamental que conforma la teoría que puede dar una descripción aproximada del comportamiento de estos fenómenos; sin embargo, es necesario verificar y comprobar que las teorías desarrolladas sean capaces de estimar con gran exactitud lo observado en la experimentación y es en este punto donde el avance de la tecnología juega un papel muy importante.

El uso y desarrollo de ordenadores así como de software cuya función principal es la simulación, en la investigación científica ha permitido resolver algunas dificultades que se tienen para describir problemas físicos, químicos y biológicos, pues se ha intentado darles solución mediante las herramientas matemáticas conocidas, un ejemplo es donde se exploran situaciones inaccesibles experimentalmente hablando de condiciones en donde se puedan presentar presiones y/o temperaturas excesivamente bajas o elevadas. Un problema más específico en Física es el sistema de varios cuerpos, ya que el intentar solucionarlo representa una gran dificultad analítica y por tanto se ha recurrido a usar métodos numéricos para dar solución a las dificultades matemáticas que se presentan.

La simulación por computadora es un recurso útil y necesario pues permite reproducir los experimentos realizados en el laboratorio o incluso proponer

modelos físicos y variar las condiciones iniciales bajo las cuales se realiza la simulación y determinar los límites en los que éste es válido.

En la actualidad existe una gran variedad de técnicas de simulación, a continuación se describen brevemente dos de los métodos computacionales más requeridos en la Física por el éxito que han logrado tener para predecir diferentes sistemas termodinámicos y en donde además pueden interactuar un gran número de moléculas o partículas:

1. **Monte Carlo (MC):** En esta metodología se emplea el algoritmo de Metrópolis [21], el cambio de energía del paso n a $n + 1$ es usado como determinante para aceptar o no la nueva configuración, es por esto que la energía del sistema resulta de gran importancia. Esta herramienta computacional es de carácter probabilístico, ya que las posiciones de las moléculas se modifican aleatoriamente. El conjunto de configuraciones generadas deben ser energéticamente posibles y las propiedades del sistema que se desean conocer se calculan a partir del promedio de ese conjunto.
2. **Dinámica Molecular (MD o DM):** a diferencia del método Monte Carlo, esta técnica de simulación por computadora es de carácter determinístico y es capaz de calcular las propiedades termodinámicas de un sistema compuesto de un gran número de partículas que interactúan en un periodo de tiempo, a partir de la solución numérica de las ecuaciones de movimiento que la describen, es decir, de la segunda Ley de Newton.

El método de Dinámica Molecular es el empleado en la presente tesis a través del programa libre *GRONingen MACHine for Chemical Simulations* **GROMACS**. A continuación se habla más a detalle de esta metodología.

3.1. Simulación numérica tipo Dinámica Molecular

Esta técnica de simulación molecular, como ya se mencionó, es un método de carácter determinístico y consiste esencialmente en integrar numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento para cada una de las N -partículas

que conforman el sistema de estudio.

Para medir una cantidad observable y describir la evolución temporal de un sistema es requisito indispensable conocer tanto las posiciones como las velocidades de las N -partículas de las que está compuesto y esto se consigue resolviendo las ecuaciones de movimiento derivadas de la segunda Ley de Newton, esto es:

$$F_i = m_i a_i \quad (3.1)$$

que no es otra cosa que:

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad i = 1, \dots, N \quad (3.2)$$

donde, F_i es la fuerza que actúa sobre la partícula i debida a las $N - 1$ partículas restantes en el instante t ; m_i y r_i son la masa y posición respectivamente de esa partícula i .

Así esta ecuación representa las ecuaciones de movimiento las cuales se resuelven de manera simultánea para todas las moléculas que se encuentran presentes en el sistema de estudio y que además interactúan mediante un potencial por pares $U(r_{ij})$.

Si F_i son las fuerzas que actúan sobre cada partícula debidas a un potencial de interacción por pares $U(r_{ij})$, entonces:

$$F_i = \sum_{i \neq j}^N F_{ij} \quad (3.3)$$

Además existe una relación entre potencial y fuerza de la forma:

$$\sum_{i \neq j}^N F_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla \cdot U(r_{ij}) \quad (3.4)$$

donde ∇ es el gradiente dado por:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r_x} + \frac{\partial}{\partial r_y} + \frac{\partial}{\partial r_z} \quad (3.5)$$

por lo tanto:

$$\sum_{i \neq j}^N F_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_{ij}} = U'(r_{ij}) \quad (3.6)$$

donde r_{ij} es la distancia relativa entre los núcleos de dos moléculas.

Es importante mencionar que esta formulación es válida cuando un campo de fuerza es del tipo conservativo.

Teniendo en cuenta lo anterior, en donde el hecho de haber elegido el potencial de interacción es de suma importancia, en Dinámica Molecular el algoritmo a seguir puede resumirse en los siguientes pasos:

- Primero se leen los parámetros en los que se establecen las condiciones bajo los cuales se realiza la simulación.
- Posteriormente se otorgan las posiciones y velocidades iniciales.
- Después se calculan las fuerzas que actúan sobre cada partícula presente en el sistema.
- A continuación se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton.

Estos últimos dos pasos son la esencia de la Dinámica Molecular, además de que se repiten N-veces hasta obtener la evolución temporal del sistema durante el tiempo de simulación total asignado.

- Luego se guardan en un archivo las posiciones, velocidades, fuerzas, etc. resultantes durante cada paso de la simulación.
- Por último se calculan e imprimen todos aquellos promedios que son relevantes para su estudio.

Para poder resolver las ecuaciones de movimiento del sistema mediante la metodología de Dinámica Molecular es indispensable hacer uso de una herramienta conocida como *algoritmo de integración*.

3.2. Algoritmos de integración

Como se ha mencionado, se recurren a los algoritmos de integración para dar solución a las ecuaciones de movimiento del sistema a estudiar y en consecuencia se obtiene una serie de configuraciones que permiten seguir su evolución temporal.

En la literatura existen diversos algoritmos de integración, por ejemplo un algoritmo que es de los más comunes es el método de diferencias finitas, el cual convierte, por medio de expansiones en series de Taylor, las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas.

La elección del algoritmo de integración a emplear depende de factores como la precisión de los resultados, el tiempo de cálculo, la complejidad del sistema a estudiar así como de las propiedades físicas que se desean analizar. A continuación se describen algunos de los métodos más usuales en una Dinámica Molecular.

3.2.1. Algoritmo de Verlet y Velocity-Verlet

El algoritmo conocido como **Verlet** es uno de los más usados para dar solución, numéricamente hablando, a las ecuaciones de movimiento de Newton, fue introducido en 1967 por Loup Verlet a la metodología de Dinámica Molecular [22, 23]. La forma en que se puede deducir este algoritmo es mediante una expansión en series de Taylor de la posición r_i alrededor de un intervalo de tiempo $\pm\Delta t$, esto es:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \dots \quad (3.7)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \dots \quad (3.8)$$

En las ecuaciones anteriores se observa que existen elementos de tercer orden; considerando que las aproximaciones a partir del tercer orden contribuyen muy poco y que además carecen de significado físico, entonces se pueden truncar las ecuaciones anteriores para obtener:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (3.9)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 \quad (3.10)$$

Además se sabe que $v_i(t) = \frac{dr_i(t)}{dt}$ y que $F_i(t) = m\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}$, por lo tanto, las ecuaciones anteriores se reescriben como:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (3.11)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (3.12)$$

donde v_i y $\frac{F_i(t)}{m} = a$ son la velocidad y aceleración de la molécula i -ésima en el instante t .

Si se suman las dos últimas ecuaciones se logra obtener la siguiente expresión:

$$\mathbf{r}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) = 2\mathbf{r}_i(\mathbf{t}) - \mathbf{r}_i(\mathbf{t} - \Delta \mathbf{t}) + \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{t})}{\mathbf{m}}(\Delta \mathbf{t})^2 \quad (3.13)$$

que representa el algoritmo de Verlet, útil para obtener las posiciones de la molécula i a un tiempo de paso $(t + \Delta t)$ tomando en cuenta su posición en un tiempo t y a un tiempo $(t - \Delta t)$.

En la ecuación (3.13) se observa que para obtener las posiciones al tiempo $(t + \Delta t)$ solamente se necesita la posición anterior $r_i(t - \Delta t)$ y la aceleración en el tiempo t , lo que quiere decir que este algoritmo es de gran ventaja para aquellos sistemas cuyas ecuaciones de movimiento dependen de la posición; no obstante, en la mayoría de los casos las velocidades son necesarias para calcular aquellas propiedades del sistema que dependen de manera directa de éstas, como lo son la energía cinética, temperatura, funciones de correlación, etc. Dichas velocidades se obtienen si se restan las ecuaciones (3.11) y (3.12), esto es:

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2\frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t = 2v_i(t)\Delta t \quad (3.14)$$

entonces:

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{t}) = \frac{\mathbf{r}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) - \mathbf{r}_i(\mathbf{t} - \Delta \mathbf{t})}{2\Delta \mathbf{t}} \quad (3.15)$$

Por lo tanto, las ecuaciones (3.13) y (3.15) constituyen el algoritmo de integración Verlet.

Es importante mencionar que una de las principales desventajas de este algoritmo es que no es posible obtener las posiciones y las velocidades al mismo tiempo. Es por tal motivo que se propone el algoritmo llamado **Velocity-Verlet** [22, 23] que es una variante del algoritmo Verlet. Con este algoritmo se logra obtener tanto la posición como la velocidad en el mismo instante de tiempo $(t + \Delta t)$ y para derivarlo se siguen los pasos del algoritmo de Verlet.

$$\mathbf{r}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) = \mathbf{r}_i(\mathbf{t}) + \mathbf{v}_i(\mathbf{t})\Delta \mathbf{t} + \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{t})}{2\mathbf{m}}(\Delta \mathbf{t})^2 \quad (3.16)$$

Mediante esta ecuación se considera la evolución de las posiciones. Las posiciones en el tiempo t son consideradas para el caso de las velocidades. Al considerar una expansión de $(t + \Delta t)$ a t se determina lo siguiente para las posiciones:

$$r_i(t) = r_i(t + \Delta t) - v_i(t + \Delta t)\Delta t + \frac{F_i(t + \Delta t)}{2m}(\Delta t)^2 \quad (3.17)$$

Sumando las ecuaciones (3.16) y (3.17) se obtiene:

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) = \mathbf{v}_i(\mathbf{t}) + [\mathbf{F}_i(\mathbf{t}) + \mathbf{F}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t})] \frac{\Delta \mathbf{t}}{2\mathbf{m}} \quad (3.18)$$

expresión con la cual la evolución de las velocidades puede determinarse. Las ecuaciones (3.16) y (3.18) son las que conforman el algoritmo *Velocity-Verlet* y a través de las cuales se pueden obtener tanto las posiciones como las velocidades en el mismo instante $(t + \Delta t)$. Es común que estas ecuaciones se reescriban de la siguiente forma:

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t) + \frac{F_i(t)}{2m} \Delta t \quad (3.19)$$

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \quad (3.20)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F_i(t + \Delta t)}{2m} \Delta t \quad (3.21)$$

Es de notarse que primero se evalúan las velocidades en $(t + \frac{\Delta t}{2})$ y posteriormente las posiciones con las que se calcularán las fuerzas y velocidades al tiempo $(t + \Delta t)$.

3.2.2. Algoritmo de Leap-Frog

El algoritmo ***Leap-Frog*** o también conocido como salto de rana fue propuesto por Hockney [22, 23] en 1970. Mediante este método numérico las posiciones y las velocidades son calculadas alternativamente a cada mitad del paso de integración, $\frac{\Delta t}{2}$. Se definen las velocidades en la mitad del paso de integración para lograr derivar el algoritmo de Leap-Frog como se observa a continuación:

$$v(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t) - r(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} \quad (3.22)$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad (3.23)$$

De la ecuación (3.23) se despeja $r(t + \Delta t)$ y se obtiene la expresión para las nuevas posiciones:

$$\mathbf{r}(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) = \mathbf{r}(\mathbf{t}) + \mathbf{v}(\mathbf{t} + \frac{\Delta \mathbf{t}}{2})\Delta \mathbf{t} \quad (3.24)$$

Si ahora en la expresión (3.13), que evoluciona las posiciones en el algoritmo de Verlet, se sustituye (3.24) resulta lo siguiente:

$$r(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m}(\Delta t)^2 \quad (3.25)$$

La expresión que da la evolución de las velocidades se deriva al despejar $v(t + \frac{\Delta t}{2})$ de la ecuación anterior, es decir:

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F(t)}{m}\Delta t \quad (3.26)$$

Al sustituir (3.22) en esta expresión se puede obtener:

$$\mathbf{v}(\mathbf{t} + \frac{\Delta \mathbf{t}}{2}) = \frac{\mathbf{r}(\mathbf{t}) - \mathbf{r}(\mathbf{t} - \frac{\Delta \mathbf{t}}{2})}{\Delta \mathbf{t}} + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{t})}{\mathbf{m}}\Delta \mathbf{t} \quad (3.27)$$

Es así como las ecuaciones (3.24) y (3.27) constituyen el algoritmo *Leap-Frog*, en éste se puede observar que primero es necesario evaluar las velocidades en el tiempo $(t + \frac{\Delta t}{2})$ para obtener las nuevas posiciones en $(t + \Delta t)$.

También se pueden obtener las velocidades en el mismo instante de tiempo $(t + \Delta t)$ que las posiciones, y la forma en que esto es posible es promediando las velocidades al tiempo $(t + \frac{\Delta t}{2})$ y $(t - \frac{\Delta t}{2})$, es decir, mediante la siguiente expresión:

$$v(t + \Delta t) = \frac{v(t + \frac{\Delta t}{2}) + v(t - \frac{\Delta t}{2})}{2} \quad (3.28)$$

La principal ventaja de este algoritmo radica en que la imprecisión numérica disminuye notablemente debido a que emplea diferencias entre cantidades muy pequeñas.

3.3. Condiciones de frontera y convención de mínima imagen

La limitante más importante que existe en la Dinámica Molecular es el tiempo computacional; esto es, la representación de sistemas físicos reales

conlleva un gran reto pues sólo un mol tiene 6×10^{23} partículas. El número de moléculas que se emplean para llevar a cabo una simulación comúnmente es demasiado pequeño, generalmente con cientos o miles de moléculas, por lo que es fácil notar la problemática de que el sistema en cuestión no representa un sistema real. Si se hiciera la simulación molecular para un sistema con muchas partículas el tiempo de cómputo sería demasiado grande, es decir al aumentar el número de partículas en el sistema aumenta también el tiempo de cómputo. Es por esto que se implementa una herramienta computacional conocida como condiciones de frontera periódicas [22, 23, 24].

La metodología de las *condiciones de frontera periódicas* es una técnica que esencialmente consta de un cubo, celda principal, o también denominada como caja de simulación de tamaño finito, cuyo volumen V contiene N moléculas. Dicha celda principal está rodeada por una red infinita periódica de celdas denominadas celdas imágenes, ya que tienen las mismas características que la celda principal. Esta configuración crea un sistema infinito en el cual se encuentra inmersa la simulación. Este concepto se puede visualizar en el siguiente diagrama:

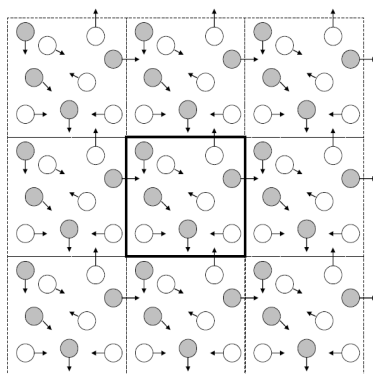


Figura 3.1: Esquematización de las condiciones de frontera periódicas. Partiendo de una caja de simulación de un tamaño finito, ésta se replica en las caras de la misma caja de simulación con la misma orientación, de modo que la simulación será de un sistema infinito formado por celdas idénticas a la original [25].

En la simulación las moléculas pertenecientes a las celdas imagen se mueven de igual forma que las de la celda principal por lo que si una molécula se sale de la zona de simulación por alguna cara de la caja, su molécula imagen entrará por la cara opuesta para sustituirla y así mantener el número de moléculas constante.

Además con esto se logra eliminar los llamados efectos de superficie o efectos de tamaño finito, dado que las moléculas que están próximas a la superficie o alguna pared interactúan con aquellas moléculas que se encuentran en las celdas imágenes y no con las paredes de la caja de simulación.

En resumen el propósito de las condiciones de contorno periódicas es imitar un sistema infinito repitiendo la celda primaria en todas las direcciones, eliminando así los efectos de tamaño finito y aproximar el comportamiento en masa.

Por otra parte en la *convención de mínima imagen* se establece que la partícula i únicamente debe interactuar con una sola de las imágenes de las otras partículas, es decir, con las más cercanas a la partícula original. Una manera en la que se puede visualizar la convención de mínima imagen es construyendo una celda imaginaria con igual forma y dimensión que la celda principal, donde la partícula i se localiza en el centro de ésta y al mismo tiempo interactúa con las partículas que se encuentran dentro de la celda imaginaria, evitando infinitas interacciones, ver Figura 3.2.

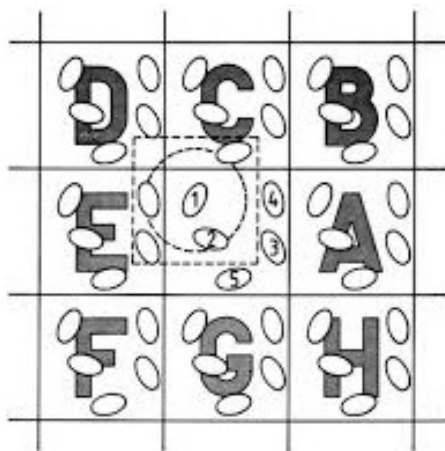


Figura 3.2: Convención de mínima imagen. Se construye una celda imaginaria con dimensiones idénticas a las de la celda principal alrededor de una partícula i , y ésta a su vez está en el centro de la caja [26].

3.4. Radio de corte y lista de vecinos

La etapa en el algoritmo de la Dinámica Molecular que demanda la mayor parte del tiempo de cómputo, ocurre el cálculo de las fuerzas, sin embargo, al truncar el potencial se puede optimizar el tiempo en la simulación. Este método consiste en *cortar* el potencial de interacción a una cierta distancia, de modo que la contribución de las interacciones por pares del potencial después de esta distancia se considera nulo, el término con que se le denomina a esta distancia es: **radio de corte** r_c .

La principal ventaja que se obtiene al introducir el radio de corte es que se toman en cuenta aquellas interacciones donde la distancia de separación, r_{ij} , entre la partícula i y la partícula j es menor o igual que r_c , es decir, $r_{ij} \leq r_c$ y ya no se toman en cuenta todas las interacciones que tiene la partícula i con las $N-1$ partículas restantes.

El radio de corte se elige tal que su distancia sea menor que la mitad de la longitud más pequeña de la caja de simulación, $r_c \leq \frac{L}{2}$, de manera que la región contenida por el radio de corte se ubique dentro de dicha caja, lo que implica que la parte atractiva del potencial debe ser de corto alcance.

Por lo tanto, con la introducción de un radio de corte r_c en las interacciones se permite reducir el tiempo de cómputo en la evolución de la Dinámica Molecular.

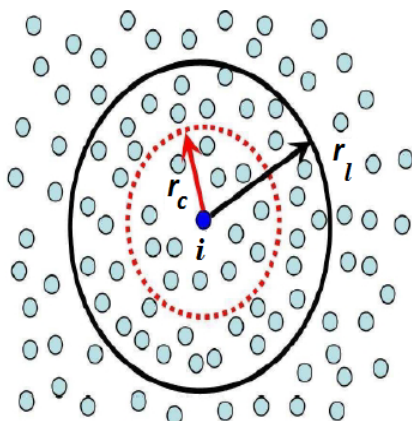


Figura 3.3: Representación de la lista de vecinos para la partícula i . Las líneas punteadas delimitan el radio de corte, r_c , y el radio de la lista de vecinos, r_l se muestra en línea continua [25].

Por otro lado, la **lista de vecinos** o también conocida como **lista de Verlet** [23, 24, 27] es un sistema elaborado por Verlet para cada partícula que se renueva cada cierto número de pasos. Este método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula i , es decir, aquellos que se encuentran dentro de la esfera determinada por el de radio de corte r_c no varían mucho entre 2 pasos de simulación y por tanto ya no es necesario evaluar las distancia de separación entre la partícula i y las $N-1$ restantes, sino sólo con las que se encuentren en su lista de vecinos, ver Figura 3.3. En otras palabras, las partículas que se ubiquen a una distancia un poco mayor del radio de corte de la partícula i son las mismas que pueden entrar o salir durante cierto número de pasos de integración.

De modo que, si se hace para cada partícula una lista donde se enumeren aquellas que se encuentren en un paso dado a una distancia inferior a $r_{list} > r_c$ se asegura que esas partículas que interaccionan con i estarán dentro de esa lista durante un número de pasos. Esa lista es actualizada, cada vez que una partícula se ha desplazado una distancia mayor que $r_{list} - r_c$. En resumen, la metodología de lista de vecinos es una técnica eficiente en Dinámica Molecular pues reduce el costo computacional al calcular las interacciones entre partículas de un sistema, al mantener una lista actualizada de las partículas vecinas con las que cada partícula debe interactuar en cada paso de la simulación.

3.5. Ensambls

En Física Estadística, los ensambles son de gran relevancia ya que permiten describir y analizar el comportamiento de sistemas termodinámicos en equilibrio. Cada tipo de ensamble está asociado con restricciones específicas sobre las variables termodinámicas como la energía, el volumen, el número de partículas, etc. Los ensambles más conocidos se describen a continuación [28, 29, 30, 31]:

- **Ensamble Microcanónico NVE :** En este ensamble el número de partículas, el volumen y la energía se mantienen constantes, lo que quiere decir que el sistema no intercambia energía ni partículas con el entorno. Básicamente describe un sistema cerrado y aislado del entorno (aislamiento térmico) por lo que tanto la energía total como la cantidad de partículas se mantienen fijas. Este ensamble es de gran utilidad para describir aquellos sistemas que se encuentran aislados en equilibrio termodinámico.

- **Ensamble Canónico NVT :** Ensamble mediante el cual se describe un sistema que puede intercambiar energía con el entorno, dicho sistema se encuentra inmerso en un baño térmico. Esto quiere decir que el número de partículas, el volumen y la temperatura son constantes. Este tipo de ensamble es apropiado para estudiar los sistemas ubicados dentro de un reservorio térmico.
- **Ensamble Gran Canónico o Macrocanónico μVT :** Éste mantiene como propiedades constantes el volumen, la temperatura y el potencial químico. Este ensamble es empleado para describir aquellos sistemas en equilibrio termodinámico en donde la energía y el número de partículas pueden variar, esto es, para el estudio de sistemas abiertos en donde hay intercambio de partículas y de calor con los alrededores.
- **Ensamble Isotérmico-Isobárico NPT :** es el ensamble en el que el número de partículas, la presión y la temperatura se mantienen constantes, por lo que permite que tanto la energía como el volumen del sistema fluctúen.

Se puede observar que cada ensamble permite estudiar diferentes propiedades termodinámicas bajo condiciones específicas de control, entonces la elección de cada ensamble dependerá de las características del sistema físico que se esté estudiando y de las variables termodinámicas que se deseen mantener constantes durante la simulación molecular.

3.6. Termostatos

Como se ha visto, en ocasiones es necesario realizar simulaciones bajo los diferentes ensambles en Dinámica Molecular, aunque hay que tener en cuenta que es el ensamble microcanónico NVE el que se reproduce naturalmente al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton en una Dinámica Molecular.

También es posible simular estos ensambles al modificar las ecuaciones de movimiento de Newton introduciendo nuevos grados de libertad y algunas restricciones al sistema de manera que se pueda mantener la presión y/o temperatura constantes, a estas restricciones se les conoce con los términos de termostatos y barostatos. Si los valores tanto de la presión como de la temperatura se mantienen alrededor de un promedio entonces se dice que la presión y/o temperatura son constantes.

En Dinámica Molecular se han desarrollado los termostatos que son métodos para controlar y mantener la temperatura de un sistema simulado constante. Algunos de estos son: el termostato de Berendsen, el termostato de Nosé-Hoover, las cadenas de termostatos de Nosé-Hoover y el reescalamiento de velocidades. A continuación se describen algunos de ellos.

3.6.1. Termostato de Berendsen

Este termostato es desarrollado por Berendsen [32] y en él se considera que el sistema está inmerso en un baño térmico de manera que se mantiene un valor constante de la temperatura, además de que el intercambio de energía que se da entre el sistema y el baño térmico es de manera gradual. Aquí la temperatura instantánea T_i es llevada poco a poco hasta la temperatura deseada T y el cambio de la temperatura instantánea con respecto del tiempo es proporcional a la diferencia de temperaturas, es decir:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{T - T_i}{\tau_T} \quad (3.29)$$

Se hace uso de un escalamiento de la velocidad v de cada partícula en cada paso por un factor λ , para este proceso de relajación de la temperatura, de tal forma que:

$$v' = \lambda v \quad (3.30)$$

donde λ se define como:

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

de lo anterior Δt y τ_T es el tiempo de integración y una constante de tiempo que determina la escala de tiempo en la que se alcanza la temperatura deseada T , respectivamente.

A saber que τ_T es el grado de acoplamiento entre el baño térmico y el sistema, por lo que si el valor de τ_T es pequeño el acoplamiento es alto, es decir, la temperatura instantánea se aproximará más rápido a la temperatura deseada, caso contrario si el valor de τ_T es grande.

3.6.2. Reescalamiento de velocidades

Partiendo del termostato de Berendsen, ecuación (3.31), se observa que hay dos valores de gran relevancia para τ_T . El primer caso es considerando $\tau_T = \Delta t$, entonces la expresión del termostato de Berendsen se reduce a:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_i}} \quad (3.32)$$

Esta ecuación resultante es el método conocido como **reescalamiento de velocidades** y es el factor de escalamiento más simple y usado para mantener un valor de la temperatura constante.

El otro caso es considerar un valor muy grande para τ_T , entonces $\lambda = 1$ y se desacopla el baño térmico ocasionando que el sistema reproduzca el ensamble microcanónico (NVE).

3.6.3. Termostato de Nosé-Hoover

Este termostato fue propuesto por Nosé en 1984 y modificado posteriormente por Hoover [33, 34] por lo que es comúnmente conocido como *termostato de Nosé-Hoover (NH)*. Lo que se hace en este método es modificar el hamiltoniano del sistema introduciendo un reservorio y un término de fricción en las ecuaciones de movimiento. La fuerza de fricción es proporcional al producto de la velocidad de cada partícula y al parámetro de fricción denotado por ξ ; este parámetro de fricción, que es la variable del baño térmico, es una cantidad totalmente dinámica con su propio momento P_ξ y ecuación de movimiento.

Se hace una modificación en la ecuación de movimiento de las partículas tal que:

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \frac{P_\xi(t)}{Q} \frac{dr_i}{dt} \quad (3.33)$$

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

$$\frac{dP_\xi(t)}{dt} = (T - T_0) \quad (3.34)$$

donde la temperatura de referencia es denotada por T_0 mientras que T representa la temperatura instantánea del sistema. El parámetro Q determina la fuerza de acoplamiento, o bien se le conoce también como masa efectiva del termostato en combinación con la temperatura de referencia. Para las ecuaciones de Nosé-Hoover la cantidad que se conserva es:

$$H = \sum_{i=0}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) + \frac{P_\xi^2}{2Q} + N_f K_B T \xi \quad (3.35)$$

donde el número de grados de libertad se denotan con N_f .

3.7. Barostatos

De manera análoga que en los termostatos, existe una gran cantidad de métodos para controlar la presión de un sistema simulado denominados barostatos (para mantener P constante), entre ellos están el barostato de Berendsen, Andersen y Nosé-Hoover como los más conocidos.

A continuación se hace una breve descripción de algunos barostatos empleados comúnmente en los procesos de simulación molecular.

3.7.1. Barostato de Berendsen

Para reproducir un ensamble NPT , es necesario mantener tanto la temperatura como la presión constantes. El método propuesto por Berendsen [32] para el barostato se basa en el mismo principio que su termostato, esto es, se considera que el sistema está acoplado a un baño a presión constante, se relaja la presión instantánea P_i hacia su valor de referencia P obedeciendo la siguiente ecuación:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P - P_i}{\tau_P} \quad (3.36)$$

Aquí se escalan por un factor μ la posición r de las N partículas y el largo de la caja de la simulación L , entonces:

$$r' = \mu r \quad (3.37)$$

$$L' = \mu L \quad (3.38)$$

El factor μ está dado por:

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_i - P) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.39)$$

y la constante que determina la escala de tiempo en la que P es alcanzada es τ_P .

3.7.2. Barostato de Andersen

Andersen [35] propuso para el funcionamiento de este barostato que las coordenadas de las partículas debían representarse en términos de una variable que las escalara, esto es, reemplazar las coordenadas $\mathbf{r}_i$ por coordenadas escaladas ρ_i dadas por:

$$\rho_i = \frac{r_i}{V^{\frac{1}{3}}} \quad (3.40)$$

para la velocidad se tiene de forma análoga que:

$$\dot{\rho}_i = \frac{\dot{r}_i}{V^{\frac{1}{3}}} \quad (3.41)$$

Se considera entonces un Lagrangiano en términos de esas variables escaladas y aparece una nueva variable denotada por Q , esto es:

$$\mathcal{L}(\rho, \dot{\rho}^N, Q, \dot{Q}) = \frac{1}{2}Q^{\frac{2}{3}} \sum_{i=3}^N m_i \dot{\rho}_i^2 - \sum_{i < j=1}^N U(Q^{\frac{1}{3}} \rho_{ij}) + \frac{1}{2}M\dot{Q}^2 - \alpha Q \quad (3.42)$$

La expresión anterior es conocida como *sistema escalado* de la cual se observa que si Q es el volumen V , entonces los dos primeros términos que se encuentran a la derecha de la igualdad representan el Lagrangiano para un sistema sin escalar. Luego el tercer término representa una energía cinética asociada a la variable Q , finalmente el cuarto término es la energía potencial αQ , M y α son constantes.

La interpretación física que se le puede dar a esta expresión es la siguiente: considerar en una simulación un sistema fluido contenido en un recipiente cuyo volumen es variable, además el fluido puede someterse a compresión mediante un pistón, entonces Q , con valor igual al del volumen, indicaría la coordenada del pistón, αV es un potencial pV originado a partir de una presión externa α actuando sobre el pistón de masa M . La representación del pistón aquí empleada no es la forma habitual cilíndrica que expande o contrae al sistema a lo largo de una sola dirección, sino que un cambio en Q origina una expansión o contracción igual en todas direcciones (isotrópica).

Las ecuaciones de movimiento se pueden obtener a partir del Hamiltoniano del sistema escalado y se pueden resolver numéricamente para hallar posiciones y momentos como funciones del tiempo para después encontrar una trayectoria del sistema escalado. Dado que existe una serie de relaciones entre el sistema

escalado y el sistema original, se pueden derivar las ecuaciones de movimiento para este último sistema, las cuales están dadas por:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{1}{3}\mathbf{r}_i \frac{d\ln V}{dt} \quad (3.43)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\sum \hat{\mathbf{r}}_{ij} U'(\mathbf{r}_{ij}) - \frac{1}{3}\mathbf{p}_i \frac{d\ln V}{dt} \quad (3.44)$$

$$\frac{M d^2 V}{dt^2} = -\alpha + \left(\frac{2}{3} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{1}{3} \sum_{i<j=1}^N r_{ij} U'(r_{ij}) \right) / V \quad (3.45)$$

En conclusión, el funcionamiento del barostato de Andersen se basa en ajustar la caja de simulación para controlar la presión de un sistema en un valor constante, esto mediante algoritmos que ajustan el volumen de la caja en función de la presión actual de dicho sistema.

CAPÍTULO 4

CAMPOS DE FUERZAS MOLECULARES

Como ya se ha mencionado, con la finalidad de describir sistemas en fase líquida, vapor y en el equilibrio líquido-vapor se han desarrollado diversos campos de fuerza, los cuales según los tipos de interacciones a considerar, se pueden clasificar como: la denominada **All Atom**, corresponde a la versión que considera a todos los átomos que conforman una molécula de manera explícita, después se tiene al tipo **United Atom**, aquí se toman en cuenta grupos de dos o más átomos de una molécula, conocidos como pseudoátomos, en un sólo sitio de interacción, y finalmente están los **modelos de grano grueso**, en donde un sistema complejo con una cantidad grande de grados de libertad microscópicos se mapea a un modelo con un número reducido de componentes, los cuales se rigen por interacciones efectivas. Algunos ejemplos de estos campos de fuerza incluyen el de AMBER [36], CHARMM [37], TraPPE [38] y OPLS [39].

Es mediante el potencial de interacción, también conocido como *campo de fuerza*, como se puede describir cuál es el tipo de interacción presente entre dos partículas, y generalmente se obtiene a través de cálculos mecánico cuánticos (*ab-initio*), a través de resultados obtenidos de la experimentación o de modelos parametrizados.

Para describir de manera adecuada y eficiente la interacción completa de un sistema, es necesario tomar en cuenta un potencial cuyas expresiones analíticas puedan lograrlo, la forma total de este potencial sería:

$$U_{total} = U_{inter} + U_{intra} \quad (4.1)$$

donde U_{intra} representa los modelos intramoleculares que toman en cuenta las interacciones existentes entre los átomos que conforman una molécula, por otra parte U_{inter} hace referencia a los modelos intermoleculares y éstos describen las interacciones entre átomos de una molécula y otra.

Con el método de simulación es posible caracterizar algún sistema que sea de interés a nivel microscópico y es mediante la Mecánica Estadística que se pueden determinar las propiedades físicas de dicho sistema; en otras palabras, la Mecánica Estadística logra establecer un puente entre la parte microscópica y macroscópica de un sistema físico. El cálculo de posiciones, velocidades, fuerzas y energías se realiza a través de la Dinámica Molecular para después calcular las propiedades termodinámicas en el régimen macroscópico como la presión, temperatura y densidad, entre otras. Por tanto, es importante emplear un potencial o modelo de interacción que describa las interacciones intramoleculares que gobiernan el mundo microscópico adecuadamente.

4.1. Interacciones intramoleculares

Este tipo de potenciales contienen expresiones que describen el comportamiento específicamente entre los átomos de la misma molécula. Cualquiera de las siguientes aproximaciones es posible tomar en cuenta si dos átomos son contiguos:

- *Enlace rígido* entre dos partículas, esto se da cuando en la molécula existen dos átomos contiguos separados por una distancia fija, como el caso del Br_2 y del Cl_2 .

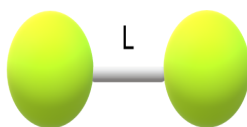


Figura 4.1: Esquemización del enlace rígido entre átomos de una molécula diatómica.

- El *enlace tipo oscilador armónico* capaz de regular la distancia de separación que hay entre dos átomos. La expresión del potencial que representa esta interacción es:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_{ij_{eq}})^2 \quad (4.2)$$

donde la distancia de separación entre átomos está denotado por r_{ij} , la distancia de separación entre los átomos en equilibrio está dada por $r_{ij_{eq}}$ y k_r representa una constante de proporcionalidad.

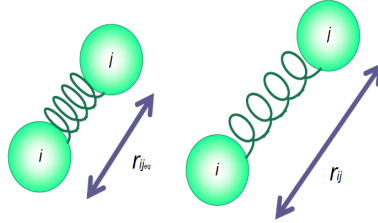


Figura 4.2: Enlace tipo oscilador armónico entre átomos de una molécula [40].

- Por otro lado si en la molécula hay tres átomos consecutivos, es necesaria otra expresión que regule el ángulo que se forma entre ellos. Este caso hace referencia a un término *tipo oscilador armónico* cuya forma es la siguiente:

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk_{eq}})^2 \quad (4.3)$$

de la expresión anterior θ_{ijk} es el ángulo que describen los átomos i, j y k , $\theta_{ijk_{eq}}$ el ángulo de equilibrio entre la triada de átomos y k_θ es una constante de proporcionalidad.

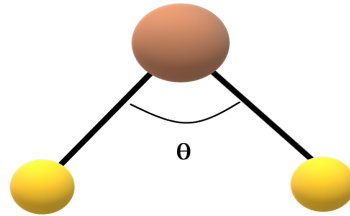


Figura 4.3: Vizualización del ángulo descrito por tres átomos consecutivos.

- Ahora, si se consideran cuatro átomos consecutivos se puede emplear otra expresión. Tomando en cuenta que los primeros tres átomos se encuentren sobre un plano y que el cuarto puede salir de éste de manera que se forme un ángulo al cual se le denomina como *ángulo de torsión*, ver Figura 4.4, entonces el potencial que regula al ángulo tiene la siguiente la expresión:

$$U(\varphi_{ijkl}) = \sum_{i=1}^5 C_i \cos^i \varphi \quad (4.4)$$

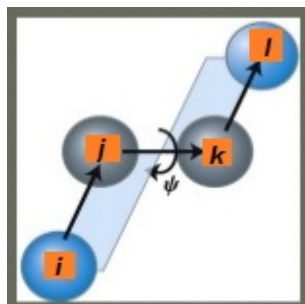


Figura 4.4: Ángulo de torsión o ángulo diedro entre átomos de una molécula [41].

La expresión para este tipo de interacción fue propuesta por J. P. Ryckaert y A. Bellemans [42].

4.2. Interacciones intermoleculares

El otro tipo de interacciones que existe son del tipo intermoleculares, este tipo de interacciones son aquellas que se presentan entre las moléculas que existen en un sistema físico determinado. Se describen a continuación algunas de las interacciones intermoleculares utilizadas ampliamente en la literatura.

- **Potencial de esferas rígidas *HS* [23, 43]:** como su nombre lo indica, este potencial es una función que describe la energía potencial entre moléculas esféricas que no pueden superponerse (impenetrables) debido a la rigidez que presentan, considerando a las moléculas como bolas de billar. Toma en cuenta únicamente la parte repulsiva del potencial, las moléculas tienen un tamaño y por tanto definen un volumen. La expresión de este potencial es la siguiente:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \geq \sigma \\ \infty & \text{si } r < \sigma \end{cases} \quad (4.5)$$

donde r es la distancia entre los centros de las esferas y σ es el tamaño de las esferas. Matemáticamente se observa que el potencial es cero cuando las esferas no se superponen, es decir están a una distancia de separación mayor al diámetro de la esfera, σ , e infinito cuando se tocan en una separación igual a σ . Este modelo de potencial se emplea comúnmente en sistemas en donde las moléculas interactúan mediante colisiones del tipo elástico.

- **Potencial de Pozo cuadrado SW [43]:** se introduce la interacción atractiva y repulsiva, considerando que en un determinado intervalo de distancias la energía de interacción es negativa.

$$U(r; \varepsilon, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (4.6)$$

en esta expresión σ es el diámetro de colisión, ε representa la altura del pozo o bien el mínimo de energía potencial y λ es el ancho del pozo. Este modelo de potencial presenta una pared repulsiva con pendiente infinita.

- **Potencial Born-Mayer [44]:** Este potencial se deriva de la teoría de la estructura electrónica por lo que es más realista que el pozo cuadrado pues incluye una repulsión suave y la forma correcta de las fuerzas de dispersión de tipo dipolo-dipolo, la expresión matemática de este potencial es:

$$U(r; A, C, \rho) = Ae^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6} \quad (4.7)$$

donde A y C son constantes que representan intensidad de las interacciones a corto y largo alcance, respectivamente, ρ es un parámetro que controla la escala de la interacción exponencial a corto alcance. Se dice que este potencial combina una función exponencial para describir las interacciones que se presenten a corto alcance, que son típicas en las repulsiones debidas al solapamiento de electrones, con un término de potencial de largo alcance, que generalmente modela las interacciones de Van der Waals o Coulomb.

- **Potencial de esferas repulsivas suaves [23]:** este potencial es de tipo repulsivo con una energía y distancia características: ϵ y σ respectivamente, decae como una potencia inversa de la separación entre las moléculas:

$$U(r, \epsilon, \sigma, n) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad n > 3 \quad (4.8)$$

A diferencia del potencial de esferas rígidas en donde la repulsión es infinita a una distancia específica, la repulsión que se presenta en este potencial va aumentando de forma gradual a medida que las partículas se acercan.

- **Potencial de Mie [23, 24]:** básicamente este potencial es una forma generalizada del potencial de Lennard-Jones, la definición matemática de este potencial es:

$$U(r) = C \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (4.9)$$

donde σ es la distancia intermolecular cuando $U(r) = 0$, n y m son exponentes que determinan la dureza de la repulsión y la suavidad de la atracción respectivamente y C es una constante de normalización que asegura que la energía potencial mínima es $-\epsilon$ y se puede expresar como:

$$C = \epsilon \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \quad (4.10)$$

Este potencial permite ajustar los exponentes n y m para modelar interacciones entre partículas que presenten diferentes perfiles de atracción y repulsión, un caso especial es la interacción de Lennard-Jones en donde $n = 12$ y $m = 6$.

- **Potencial de Kihara [43, 45]:** se trata de una extensión del potencial de Lennard-Jones la cual incorpora un nódulo duro impenetrable de diámetro a y se reemplaza $\sigma \rightarrow \sigma - a$ y $r \rightarrow r - a$, obteniendo así:

$$U(r; \epsilon, \sigma, a) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right] \quad (4.11)$$

donde σ es el diámetro de colisión, r representa la distancia entre los centros de las moléculas y ϵ es la profundidad del pozo de potencial que

determina la fuerza de la interacción. Al incorporar este nódulo duro se evita la superposición de las moléculas más allá de un cierto punto, representando un tamaño físico mínimo de las partículas. Otra forma de explicar este potencial es pensar que las moléculas tienen un núcleo rígido y por tanto impenetrable, éste a su vez está rodeado por una nube electrónica penetrable, mecánicamente hablando se puede considerar que el comportamiento de las moléculas es parecido al de unas bolas de billar que poseen una capa superficial de goma elástica.

Cabe señalar que la expresión anterior del potencial de Kihara es aplicable en el caso especial en el que las moléculas presentan simetría esférica.

4.2.1. Potencial de Lennard-Jones

En simulaciones moleculares por computadora, el modelo matemático que es ampliamente usado es el propuesto por John Lennard-Jones [43, 46, 47] en 1924, en general es un potencial intermolecular de corto alcance que aproxima la interacción por pares de moléculas neutras, ya que no toma en cuenta la carga de cada molécula. Si dos moléculas diferentes interactúan entonces éstas están sujetas a los dos tipos de fuerzas que existen: por un lado a distancias grandes actúa una fuerza atractiva mejor conocida como fuerza de Van der Waals o fuerza de dispersión de London, mientras que una fuerza repulsiva actúa a distancias cortas resultado de la superposición de los orbitales electrónicos debido al principio de exclusión de Pauli.

La siguiente expresión representa la forma analítica del potencial de Lennard-Jones:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.12)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación entre los centros de las partículas i y j , r_{ij}^{-12} es el término repulsivo y r_{ij}^{-6} es la parte atractiva del potencial, el parámetro ϵ_{ij} es la energía de interacción (profundidad del pozo de potencial) y σ_{ij} determina la distancia a la que el potencial de interacción entre dos partículas es cero (para una sola especie es el diámetro efectivo de las partículas), ver Figura 4.5.

En la metodología de la Dinámica Molecular sólo es necesario especificar estos parámetros para lograr reproducir datos experimentales y conseguir

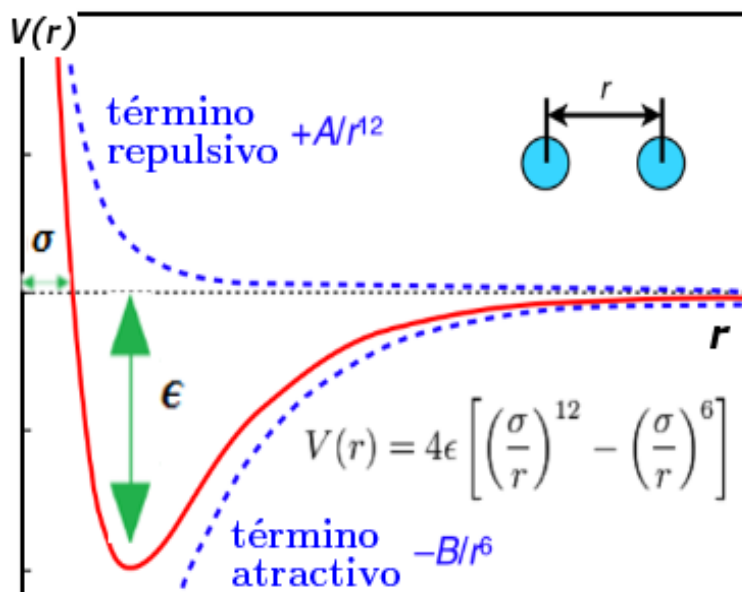


Figura 4.5: Potencial de Lennard-Jones [48].

una descripción precisa de las propiedades termodinámicas del sistema de interés.

4.2.2. Potencial de Coulomb

Este potencial sirve para modelar la interacción electrostática entre dos partículas cargadas i y j por lo que es de largo alcance. El potencial de Coulomb tiene la siguiente forma:

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.13)$$

donde q_i y q_j son las cargas asociadas a las partículas i y j , ϵ_0 es la permitividad en el vacío y r_{ij} es la distancia entre dos partículas.

En el presente trabajo el campo de fuerzas que será utilizado durante la Dinámica Molecular incluye las contribuciones intermolecular Lennard-Jones y de Coulombo para el caso del Cl_2 y Br_2 . A fin de no truncar la interacción en las simulaciones y obtener cálculos erróneos, pues como se ha mencionado la interacción coulombiana es de largo alcance, en este trabajo se emplea el método avanzado de sumas de Ewald que se describirá detalladamente en la siguiente sección.

4.3. Sumas de Ewald

Como se ha mencionado la contribución Coulombiana en el campo de fuerzas tiene la característica de ser de largo alcance, la cual tiende a cero a una distancia muy grande, por tal motivo la función potencial no converge rápidamente (distancias cortas) y en consecuencia se convierte en un problema computacional. Por practicidad, comúnmente se truncan las interacciones hasta el radio de corte para que el tiempo de cómputo se reduzca. Considerando que se trunque el potencial entonces se tendrían repercusiones negativas en el cálculo de las propiedades termodinámicas pues habrían inconsistencias significativas en los resultados, principalmente porque la tensión superficial, por ejemplo, depende de manera directa del radio de corte, lo que significaría que es necesario emplear un radio de corte lo suficientemente grande para tomar en cuenta la interacción total entre las moléculas y calcular un valor numérico real de la tensión superficial. De este modo, las interacciones de largo alcance son muy relevantes para la obtención de buenos resultados, una primera opción a considerar sería usar un radio de corte enorme, de alrededor $20\text{\AA}$, para estimar todas las interacciones de largo alcance; sin embargo, este método es impráctico ya que el tiempo de cómputo requerido es enorme.

Otra alternativa es aplicar correcciones de largo alcance, también conocidas como correcciones de cola, pero, esta metodología depende en gran medida de las densidades del equilibrio líquido-vapor, lo que quiere decir que si se trunca el potencial de interacción entonces no se obtendrán las densidades de equilibrio reales, teniendo como consecuencia la poca precisión en las correcciones de cola.

La tercera opción es usar el Método de Sumas de Ewald (LSM) [49, 50, 51, 52]. Dicho método fue desarrollado en un principio en 1921 por Paul Peter Ewald con la finalidad de calcular la energía de interacción de largo alcance de sistemas periódicos, como lo son los cristales. Posteriormente, varios autores aplicaron esta metodología en la simulación molecular para estudiar fluidos polares [23]. El método que propuso Ewald, hasta ahora, ha sido aplicado en diferentes potenciales como el de Coulomb, Lennard-Jones, Yukawa y dipolo permanente [51, 53, 54], por citar algunos. Además de haber sido utilizado en fluidos reales tales como el agua [55] o hidrocarburos [56].

Este método consiste en transformar la energía potencial del sistema original en series infinitas, es decir, divide la suma de las interacciones de largo alcance en una suma de energías escritas una en el espacio real y otra en espacio de Fourier (espacio recíproco). La finalidad es cambiar la función original,

la cual converge lentamente, por dos sumatorias que converjan más rápido sin perder información. Particularmente si el LSM se aplica al potencial de Coulomb transforma la función (que converge lentamente) en una serie que converge rápidamente escrita en el espacio real y una segunda serie que está escrita en el espacio Fourier para acelerar su convergencia, más un término constante. Entonces la energía se escribe de la siguiente manera:

$$U_{Ewald} = U^r + U^m + U^o \quad (4.14)$$

donde U^r pertenece al espacio real, U^m está en el espacio recíproco y U^o es la autoenergía de una partícula (la interacción de una partícula con ella misma), otra manera de representar esta sumas es:

$$\frac{1}{r} = \frac{\phi(r)}{r} + \frac{1 - \phi(r)}{r} + C \quad (4.15)$$

donde el término:

$$\frac{\phi(r)}{r} \quad (4.16)$$

es evaluada en el espacio real (r), por otra parte el término:

$$\frac{1 - \phi(r)}{r} \quad (4.17)$$

se evalúa en el espacio de Fourier (k). El primer término converge más rápido que el segundo, por tal motivo es que mediante la aplicación de la transformada de Fourier se acelera su convergencia.

En una simulación, la interacción entre las cargas tiene una contribución de la siguiente forma:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N'} \sum_n q_i q_j \frac{erfc(\alpha r_{ij,n})}{r_{ij,n}} \quad (4.18)$$

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{m \neq 0} \frac{exp(-(\pi m/\alpha)^2 + 2\pi i m(r_i - r_j))}{m^2} \quad (4.19)$$

$$U^o = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (4.20)$$

donde V es el volumen de la caja de simulación, $erfc(x) = 1 - erf(x)$ es la función error complementaria y decrece monótonamente cuando incrementa

$x, m = (m_x, m_y, m_z)$ representa el vector en el espacio de Fourier, α denota el factor de decaimiento que permite modular la convergencia del potencial.

Este método es aplicado principalmente en interacciones tipo Van der Waals y en interacciones electrostáticas. En este trabajo se introdujo el LSM en las simulaciones moleculares con el propósito de hacer una estimación precisa de las interacciones de largo alcance debidas al potencial de Coulomb y así eficientar el cálculo de las interacciones electrostáticas.

4.4. Transferibilidad de campos de fuerza en Termodinámica

Como se ha mencionado en la introducción, en Física Estadística se emplean funciones de potencial para poder representar las interacciones existentes entre las moléculas de algún sistema de interés, dentro de estos modelos se pueden encontrar a aquellos que son esféricamente simétricos y cuya principal característica que tienen es que la competencia entre las fuerzas atractivas y repulsivas desempeñan un papel esencial para reproducir con cierto grado de aproximación el comportamiento termodinámico de fluidos reales, estos potenciales como se ha mencionado son llamados intermoleculares. Como ejemplo de estas interacciones se pueden citar el modelo de pozo cuadrado, el de esferas rígidas, Kihara así como el potencial de Lennard-Jones, modelos que fueron descritos con anterioridad, también se pueden mencionar el modelo Sutherland [43, 57, 58] y el de Yukawa [59]. Por otro lado, si no basta con la esfericidad de las interacciones moleculares para describir adecuadamente los sistemas termodinámicos, entonces las fuerzas intramoleculares que se encuentren presentes en los átomos del sistema a estudiar deben ser tomados en cuenta en el modelo de potencial. En este sentido, se han desarrollado numerosos campos de fuerza que incluyen modelos all-atom (se considera la interacción de todos los átomos las moléculas del fluido), modelos united-atom (grupos de dos o más átomos de una molécula en un sólo sitio de interacción) o bien modelos de grano grueso (un sistema complejo con un número grande de grados de libertad es mapeado a un modelo con menor cantidad de componentes).

Para garantizar la precisión cuantitativa de los modelos de potencial, intermoleculares y/o intramoleculares, se debe realizar una adecuada parametrización de sus parámetros libres, sin embargo, esto no es una tarea trivial

pues la relación entre la interacción molecular y la propiedad termodinámica de interés no siempre es directa. Además, aunque el número de parámetros libres en el modelo de interacción es crucial en su capacidad predictiva, una sobreestimación de éstos puede llevar a resultados poco exactos. Por lo tanto, es preferible contar con modelos moleculares que sean analíticamente simples e incluyan un número limitado de parámetros libres. Por practicidad, estos parámetros moleculares en principio deberían ser constantes o presentar variaciones mínimas en un amplio intervalo termodinámico y cuando se utilicen para calcular diferentes propiedades termodinámicas, esto es lo que se conoce como la transferibilidad de los campos de fuerza. Sin embargo, la parametrización de un campo de fuerzas y el éxito de éste depende en gran medida de la propiedad termofísica elegida a estimar, de su intervalo de validez termodinámico así como de la naturaleza de la molécula de estudio. También la transferibilidad de un campo de fuerzas se refiere a la capacidad que tiene un campo de fuerza de ser aplicable a diferentes sistemas moleculares o compuestos químicos sin modificar su forma analítica.

En este contexto, en la literatura existen una gran cantidad de trabajos cuyo objetivo es obtener parametrizaciones adecuadas para diferentes campos de fuerzas. Estos modelos se han aplicado tanto a fluidos modelo como reales. Por ejemplo para caso de fluidos modelo, Jadran Vrabec y colaboradores en 2001 [60, 61] mostraron en un estudio sistemático, el efecto del momento dipolar y cuadrupolar sobre la curva de coexistencia líquido-vapor y la presión de vapor para un modelo de dos sitios Lennard-Jones más un momento dipolar y cuadrupolar puntual, respectivamente. Una práctica común en la teoría de líquidos es el realizar un estudio con fluidos modelo, pues éste da un buen panorama sobre los efectos que tienen los parámetros libres del modelo molecular sobre las propiedades que se deseen estudiar y así desarrollar una “metodología” que, si bien no es del todo sistemática, da una buena idea cualitativa e incluso cuantitativa para optimizar parametrizaciones de campos de fuerzas de sustancias reales.

Por otro lado, para el caso de fluidos reales, existen trabajos como los de Gao *et al.* [62], Vega *et al.* [63], Kohler y van Nhu [64], Kriebel *et al.* [65] y Lísal *et al.* [66] quienes desarrollaron un conjunto de parametrizaciones para el caso de moléculas refrigerantes, esta cantidad de trabajos enfocados en un mismo conjunto de moléculas da una referencia sobre la complejidad de obtener una única parametrización del modelo molecular a usar. En el caso de gases nobles y algunos perfluoralcenos, Vrabec *et al.* [67] empleó un modelo molecular de dos sitios Lennard-Jones más un momento cuadrupolar puntual, 2CLJQ, y encontró un conjunto de parametrizaciones con la capaci-

dad de reproducir la curva de coexistencia líquido-vapor y la presión de vapor dentro del error experimental para este conjunto de moléculas. Por otro lado, cuando se aplican estas parametrizaciones para el análisis de la tensión interfacial se encuentra que estos campos de fuerzas no logran reproducir dicha propiedad termodinámica. Por su parte, Werth *et al.* [68] desarrollaron un campo de fuerzas inspirado en un modelo 2CLJQ para intentar reproducir las densidades ortobáricas y la tensión interfacial de moléculas refrigerantes y diatómicas, pero su parametrización mostró diferencias del 16 % y 10 % para el caso de la tensión interfacial del Cl_2 y Br_2 , moléculas que son de interés en la presente investigación, a este modelo propuesto para moléculas diatómicas se le denominó en esta investigación: modelo 2CLJQ-I. Además las predicciones de la curva de coexistencia líquido-vapor mostraron mayores diferencias para las densidades ortobáricas en la rama del líquido, para el caso particular del CO_2 , estas diferencias son hasta del 22 % aproximadamente. En el mismo trabajo de Werth *et al.* [68] se propuso además, un modelo alternativo de moléculas diatómicas donde se omite la contribución de cargas o de algún cuadrupolo eléctrico, a dicho modelo se le refiere en esta investigación como: modelo 2LJ.

Posteriormente en otro trabajo, Stöbener y colaboradores [69] propusieron un criterio para obtener una serie de parametrizaciones adecuadas del mismo campo de fuerzas, 2CLJQ, para propiedades como la densidad en la fase del líquido, la presión de vapor y la tensión interfacial de un conjunto de compuestos reales que incluye desde moléculas diatómicas hasta algunos hidrocarburos, pero nuevamente se observa que esta metodología no permite discriminar una única parametrización para este conjunto de propiedades termodinámicas. Como muestra se tiene a un conjunto de parámetros moleculares para el C_2H_2 que exhiben desviaciones relativas del 2 % respecto de los datos experimentales para la densidad del líquido, en contraparte a la tensión interfacial cuyas desviaciones relativas fueron hasta del 25 % respecto de los datos experimentales.

Otras investigaciones, como la publicada por Smit y Nicolas [70] que está basada en los campos de fuerza OPLS [39] y SKS (Smit-Karamborni y Siepmann) [71] reportan resultados para la tensión interfacial y las densidades en la fase del líquido para algunos hidrocarburos lineales, calculados en un amplio rango de temperaturas. En esta investigación se observa que a temperaturas altas ambos modelos predicen tensiones interfaciales similares, sin embargo, existen temperaturas donde los modelos no concuerdan entre ellos. De hecho, el campo de fuerzas SKS reproduce con mayor exactitud las densidades del líquido a altas temperatura y en contraparte a bajas temperaturas

es cada vez más impreciso respecto de los datos experimentales conforme la longitud del hidrocarburo se incrementa.

Derivado de todo lo anterior se propone en esta investigación, para el caso del Cl_2 y Br_2 , el desarrollo de un nuevo campo de fuerzas, en donde la contribución cuadrupolar propuesta por Vrabec, sea remplazada por una del tipo coulombiana (2CLJ+C) teniendo un mayor grado de libertad sobre las cargas en comparación con el modelo 2CLJQ, para contar, de este modo, con una única parametrización que sea capaz de reproducir datos experimentales para la coexistencia líquido-vapor, la tensión interfacial y la presión de vapor para el cloro y bromo; sustancias que son de interés para esta investigación debido al alto valor de momento cuadrupolar que presentan y a la importancia que tienen en una gran cantidad de procesos químicos.

4.5. Momento cuadrupolar

Como se ha establecido, en el presente trabajo se hace uso de un modelo molecular de tres sitios (2CLJ+C) dos de ellos son sitios Lennard-Jones y el tercer sitio es virtual localizado en el centro de masas de la molécula que tiene asociada una carga que es dos veces la carga de cada átomo con signo contrario, modelo que resulta del intercambio de la contribución cuadrupolar de los modelos propuestos originalmente por los diferentes autores ya mencionados, por una contribución coulombiana, que en principio da un mayor grado de libertad respecto a la distribución electrónica de las moléculas de interés. Para ello es conveniente especificar cómo se logra la relación momento cuadrupolar-cargas. Este intercambio de contribución cuadrupolar por una contribución coulombiana se hace mediante una relación matemática que permite pasar de un modelo de molécula con interacciones entre cuadrupolos eléctricos a un modelo de molécula de tres sitios, de manera que a cada sitio se le asocia una carga parcial, esta relación matemática [72] se deduce a partir de:

$$\Theta = \frac{q_i}{2} \sum_i \begin{pmatrix} 3x_i'^2 - r_i'^2 & 3x_i'x_j' & 3x_i'x_k' \\ 3x_i'x_j' & 3x_i'^2 - r_i'^2 & 3x_j'x_k' \\ 3x_i'x_k' & 3x_j'x_k' & 3x_i'^2 - r_i'^2 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Que representa la forma matricial del tensor del momento cuadrupolar, luego

$$\Theta_{zz} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i [3z_i^2 - r_i^2] \quad (4.22)$$

$$\Theta_{zz} = \frac{1}{2} [q(3d^2 - d^2) + q(3(0) - 3(0)) + q(3d^2 - d^2)] \quad (4.23)$$

$$\Theta_{zz} = \frac{1}{2} [2q(3d^2 - d^2)] \quad (4.24)$$

$$\Theta_{zz} = \frac{1}{2} [2q(2d^2)] \quad (4.25)$$

$$\Theta_{zz} = 2qd^2 \quad (4.26)$$

dado que $d = L/2$, donde L es la distancia de separación entre los átomos de cada molécula diatómica, y observando la simetría propia de las moléculas diatómicas de Br_2 y Cl_2 , entonces se puede llegar a la expresión matemática que relaciona el cuadrupolo eléctrico y la carga parcial asociada a cada molécula:

$$\Theta = \frac{L}{2}q \quad (4.27)$$

donde Θ es el momento cuadrupolar experimental y q es la carga del átomo. Cabe mencionar que esto es posible debido a que la molécula es colocada sobre alguno de los ejes coordenados y el sitio virtual en el origen, por tanto los elementos que están fuera de la diagonal son igual a cero.

4.6. Reglas de combinación

Cuando el sistema de estudio involucra moléculas conformadas por átomos de diferente tipo, entonces es necesario hacer uso de una herramienta conocida como **Reglas de combinación de Lorentz-Berthelot** [23], las cuales son empleadas en la dinámica molecular para calcular las interacciones producidas entre estos átomos. Esta reglas son importantes en las simulaciones que involucran mezclas o sistemas heterogéneos, y es necesario determinar parámetros efectivos para las interacciones entre partículas distintas.

Para el caso del parámetro que define el tamaño molecular σ_{ij} , el término cruzado está dado por:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (4.28)$$

donde σ_{ii} y σ_{jj} corresponden al tamaño molecular de la partícula i y la partícula j respectivamente, la expresión anterior establece el nuevo parámetro efectivo para el tamaño molecular se determina a través de la media aritmética de los tamaños moleculares de cada partícula.

Por otra parte, para el parámetro de energía ϵ_{ij} , el término cruzado es:

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (4.29)$$

donde ϵ_{ii} y ϵ_{jj} representan los valores de energía de interacción para las partículas i y j respectivamente.

4.7. Potencial ANC2s

La teoría ANC (Approximate non-conformal theory) [73, 74], propone una familia de interacciones moleculares esféricas, que dependen de los parámetros clásicos del tamaño molecular, δ_0 , que fija la distancia al mínimo del potencial, ε , que fija la profundidad del potencial e introduce un parámetro extra conocido como parámetro de suavidad s . En el potencial ANC1s [75], el parámetro suavidad se modula de manera sistemática y simultánea para las ramas atractiva y repulsiva del potencial, además el mínimo del pozo atractivo en la interacción es fijo.

Por otro lado, se ha desarrollado una versión extendida de la teoría ANC, llamada *ANC2s* [76, 77, 78], en la cual el parámetro de suavidad modula las contribuciones repulsiva y atractiva de la interacción por separado, esto es, el parámetro suavidad se considera en dos partes, uno de ellos ayuda a modular el grado de repulsión entre las moléculas, suavidad repulsiva s_R , y el segundo modula el alcance en la atracción, suavidad atractiva s_A , ambos de manera independiente. La siguiente función representa la familia de potenciales ANC2s:

$$U_{ANC2s}(r, \delta_0, \varepsilon, s_R, s_A) = \varepsilon \begin{cases} U_{ANC}(r^*, s_R) & r^* \leq 1 \\ U_{ANC}(r^*, s_A) & r^* > 1 \end{cases} \quad (4.30)$$

donde $r^* = r/\delta_0$ es la separación intermolecular en unidades reducidas y r es la distancia centro-centro entre dos moléculas interactuando. Ahora $U_{ANC}^* = U_{ANC}(r^*, s)/\varepsilon$, es un potencial Lennard-Jones modificado con la siguiente forma:

$$U_{ANC}^*(r^*, s) = \left\{ \left[\frac{1}{(1 + (r^{*3} - 1)/s)^{1/3}} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1}{(1 + (r^{*3} - 1)/s)^{1/3}} \right]^6 \right\} \quad (4.31)$$

si $s_R = s_A = 1$ y $\delta_0 = 2^{1/6}\sigma$, entonces el potencial ANC2s tiene la misma forma del potencial LJ 12/6.

La siguiente Figura representa el comportamiento del potencial ANC1s para diferentes valores de la suavidad.

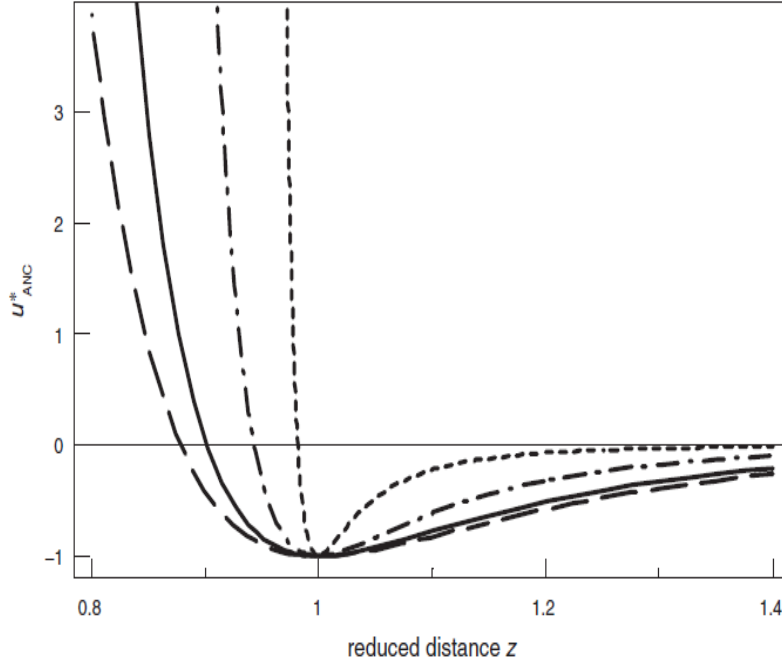


Figura 4.6: Potencial ANC para diferentes valores de la suavidad s , $s = 1.2$, $s = 1$, $s = 0.6$ y $s = 0.2$, de izquierda a derecha respectivamente [75].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

En este capítulo se muestran y explican los resultados más relevantes del trabajo de investigación. Primero se muestran los parámetros determinados de los potenciales de Lennard-Jones y Coulomb, que permiten reproducir los datos experimentales de la presión de vapor y la tensión superficial del cloro Cl_2 y bromo Br_2 , como fluidos puros. Posteriormente se calculan las propiedades interfaciales de la mezcla binaria y se hace una discusión de los resultados. Debido a que se encuentran dificultades para reproducir los datos experimentales de las tres propiedades termodinámicas de interés: la presión de vapor, tensión superficial y densidades del equilibrio líquido-vapor, de los fluidos puros, se optó por probar si el potencial llamado **ANC2s** tiene un mejor desempeño que el potencial de Lennard-Jones, por lo que se procedió a sustituir un potencial por otro para modelar las interacciones de van der Waals que son débiles y de corto alcance. Para hacer las pruebas se usaron como objeto de estudio algunos fluidos simples tales como los gases nobles: Ar y Kr , modelados como un sólo sitio de interacción, y mezclas binarias de algunos de los mismos fluidos simples ya mencionados.

5.1. Detalles de la simulación y parametrizaciones del Cloro y Bromo

Se presentan a continuación los detalles de simulación bajo los cuales se desarrolló la investigación. Como ya se indicó, las moléculas diatómicas que se emplean, Cl_2 y Br_2 , son homonucleares y exhiben un momento cuadru-

polar Θ , por lo que el modelo propuesto tiene tres sitios, dos Lennard-Jones y un sitio virtual en el centro geométrico de la molécula al cual se le asocia carga con valor de dos veces la carga de los átomos que la conforman, de manera que al sumar todas las cargas de la molécula dé como resultado cero, es decir, que se garantice que la molécula sea electroneutra, además todos los sitios están situados sobre un eje, lo que representa la linealidad de la molécula.

A continuación se muestran los valores numéricos de los parámetros moleculares reportados en la literatura para las moléculas de Cl_2 y Br_2 . Primero, en la Tabla I se presentan datos numéricos reportados para el momento cuadrupolar eléctrico del cloro diatómico.

Tabla I. Valores del momento cuadrupolar del Cl_2 .

$\Theta(E-40Cm^2)$	Tipo	Ref.
14.14	Numérico	[67]
3.20	Numérico	[79]
12.00	Numérico	[80]
10.79 ± 0.54	Exp.	[81]
16.50 ± 1.65	Exp.	[82]
6.87	Numérico	[83]
12.06	Numérico	[84]
11.28	ab-initio	[85]
12.05	ab-initio	[86]
10.07 ± 0.16	Exp.	[87]
14.01	Exp.	[88]
20.48	ab-initio	[89]

Los valores numéricos reportados para los parámetros Lennard-Jones del Cl_2 se muestran a continuación:

Tabla II. Valores de los parámetros LJ del Cl_2 .

L(nm)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)	Ref.
0.1982	0.3402	1.3375	[67]
0.1920	0.3411	1.3373	[80]
0.2005	0.3389	1.4107	[80]
0.1994	0.3332	1.4824	[83]

Análogamente, para el caso del bromo se presentan los valores numéricos ya reportados para el momento cuadrupolar eléctrico en la Tabla III.

Tabla III. Valores del Momento cuadrupolar del Br_2 .

$\Theta(E-40Cm^2)$	Tipo	Ref.
16.33	Numérico	[67]
4.30	Numérico	[79]
21.11	Numérico	[80]
10.10	Numerico	[83]
15.94	ab-initio	[85]
17.57	ab-initio	[90]

En la revisión efectuada en la literatura se hallaron los siguientes parámetros Lennard-Jones para el Br_2 :

Tabla IV. Valores de los parámetros LJ del Br_2 .

L(nm)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)	Ref.
0.2177	0.3554	1.9685	[67]
0.1887	0.3675	1.7013	[80]
0.2640	0.3416	2.3312	[80]
0.2278	0.3538	2.1384	[83]

El valor numérico del momento cuadrupolar usado en este trabajo para el Cl_2 es el reportado en la referencia [83] y para el Br_2 está entre dos valores experimentales ya reportados [91] y [92], posteriormente, se calcularon las cargas parciales asociadas a los átomos reales de las moléculas de interés a través de la ecuación algebraica que relaciona a las cargas parciales con el cuadrupolo eléctrico, ver ecuación 4.27. Una vez obtenida la carga, se determinan los parámetros del potencial de Lennard-Jones: se toman de la literatura los valores numéricos del campo de fuerza TraPPE, y se calcula la tensión interfacial, si las curvas de la tensión tanto experimental como la calculada, no tienen la misma pendiente, entonces se modifica el valor numérico del diámetro de los átomos σ hasta conseguir que dichas curvas sean paralelas. Una vez que las pendientes sean paralelas, se modifica el parámetro ϵ hasta que las dos curvas de la tensión superficial coincidan. A continuación se muestran las parametrizaciones obtenidas en este trabajo de investigación para las moléculas diatómicas estudiadas:

Tabla V. Parámetros del potencial de Lennard-Jones y Coulomb para las moléculas de Br_2 y Cl_2 .

Tipo	P.M (uma)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)	q(C)	l(nm)	$\Theta(E - 40Cm^2)$
Bromo	159.808	0.3703	2.0555	-0.3127	0.2278	13.00
Cloro	70.906	0.36811	1.3673	0.3077	0.20232	10.07

Nota: P.M: Peso Molecular.

5.2. Propiedades interfaciales de los componentes puros

Mediante simulaciones de dinámica molecular se estimó la presión de vapor del Br_2 , observando que se logra reproducir la evidencia experimental como se observa en la siguiente Figura:

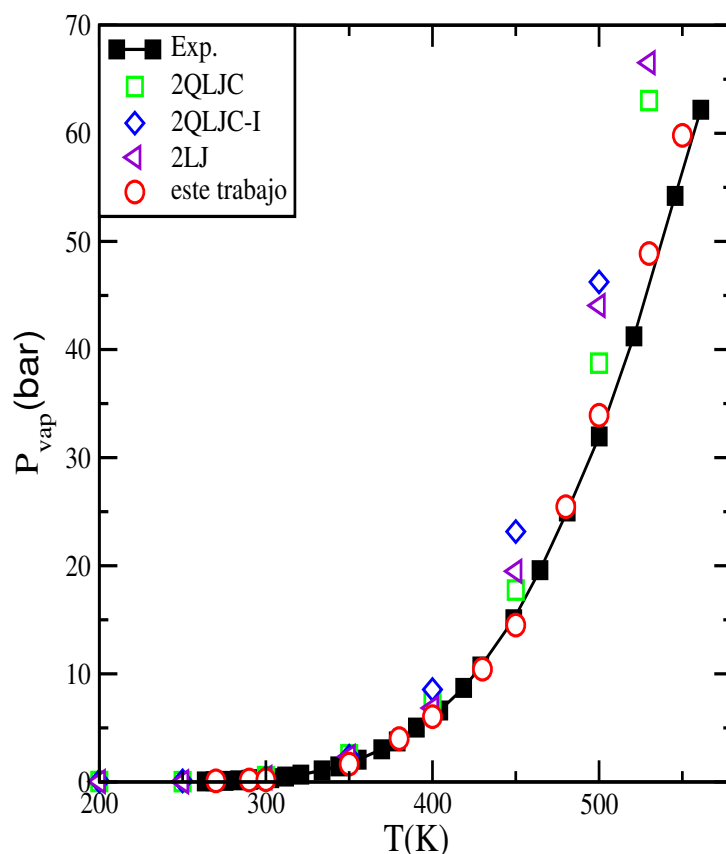


Figura 5.1. Presión de vapor del Br_2 como función de la temperatura. Los símbolos llenos son resultados experimentales, los cuadros verdes vacíos son resultados del modelo 2QLJC [67]. Los diamantes vacíos son los datos generados con el modelo 2QLJC-I [80], los triángulos vacíos orientados a la derecha corresponden a datos del modelo 2LJ [80], y los círculos vacíos son los resultados de esta tesis.

El modelo de tres sitios de la molécula binaria, Br_2 , que se usa en este trabajo es una buena opción, y como se puede observar da mejores resultados comparado con los modelos de dos sitios más un dipolo puntual, y el modelo de dos sitios con cargas parciales.

La tensión superficial del Br_2 se calcula usando la expresión (2.4). En la Figura 5.2 se muestran los datos calculados con la dinámica molecular.

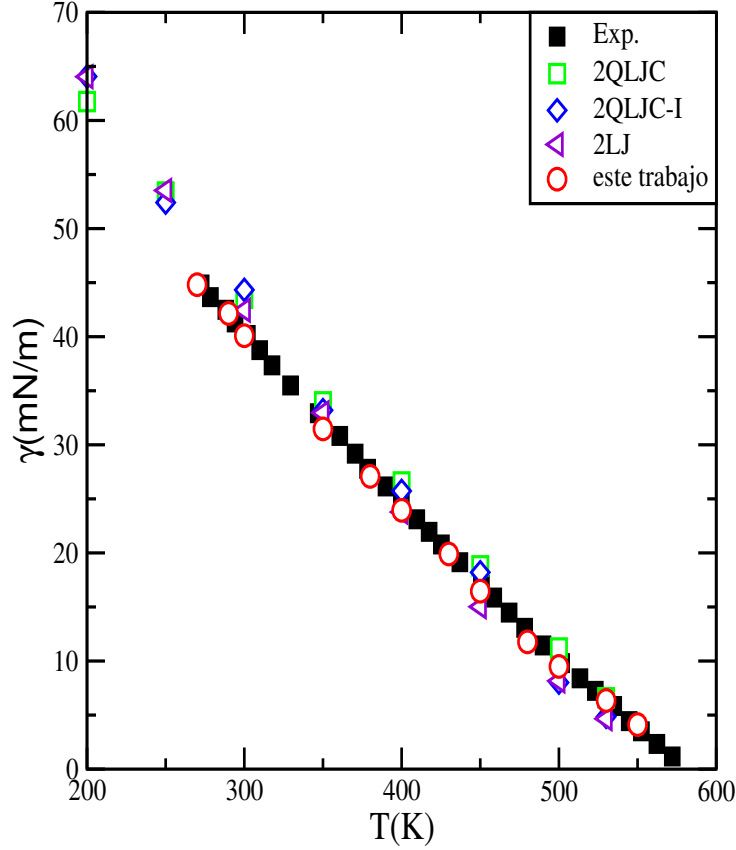


Figura 5.2. Tensión superficial del Br_2 como función de la temperatura. Los cuadros llenos son resultados experimentales [93], los cuadros verdes vacíos son resultados del modelo 2QLJC [67]. Los diamantes vacíos son datos generados con el modelo 2QLJC-I [80], los triángulos vacíos orientados a la derecha con datos correspondientes al modelo 2LJ [80], y los círculos vacíos son los resultados de esta tesis.

Los datos obtenidos con dinámica molecular coinciden con el experimento, con bastante precisión y se observa que los otros tres modelos se desvían de la curva experimental.

Por otra parte, las densidades del equilibrio líquido-vapor se calculan mediante simulaciones de dinámica molecular, se determina el perfil de densidad para cada temperatura y se usa la ecuación (2.2) para determinar las densidades del equilibrio líquido-vapor. En la Figura 5.3, se muestran las densidades de coexistencia.

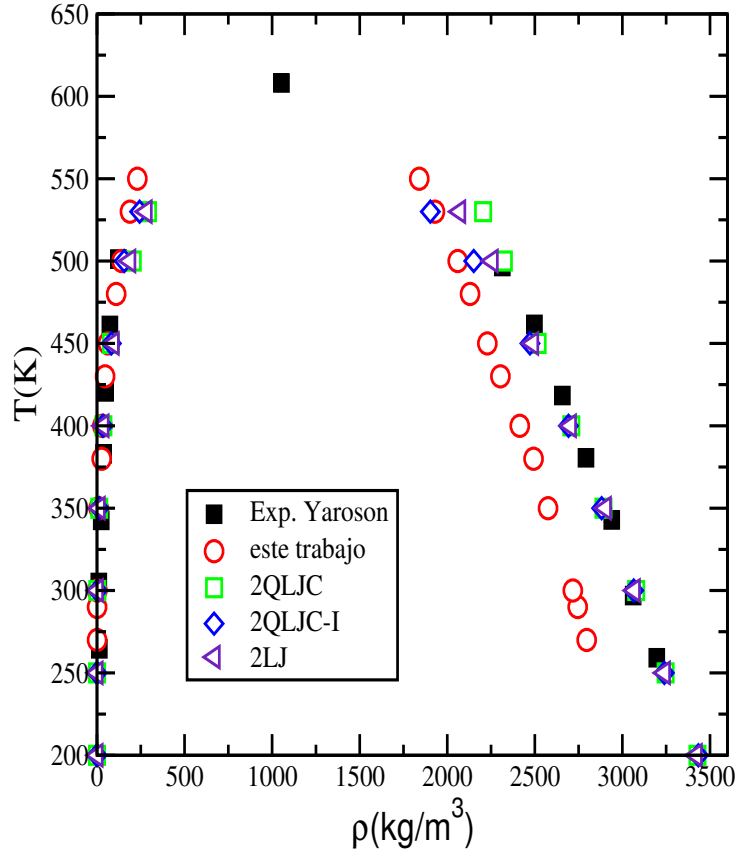


Figura 5.3. Densidades del equilibrio líquido-vapor del fluido de Br_2 como función de la temperatura. Los símbolos llenos son resultados experimentales [93], los cuadros verdes vacíos son resultados del modelo 2QLJC [67]. Los diamantes vacíos son datos generados con el modelo 2QLJC-I [80], los triángulos vacíos orientados a la derecha son datos correspondientes al modelo 2LJ [80], y los círculos vacíos son los resultados de esta tesis.

En este caso se observa fácilmente que los resultados obtenidos con el modelo propuesto en esta tesis muestran una desviación considerable. Los parámetros determinados en este trabajo reproducen bastante bien los datos experimentales de la presión de vapor y tensión superficial pero no los de las densidades de coexistencia.

Por otro lado, se calcula la presión de vapor del Cl_2 a través de la dinámica molecular. La Figura 5.4 muestra las curvas obtenidas:

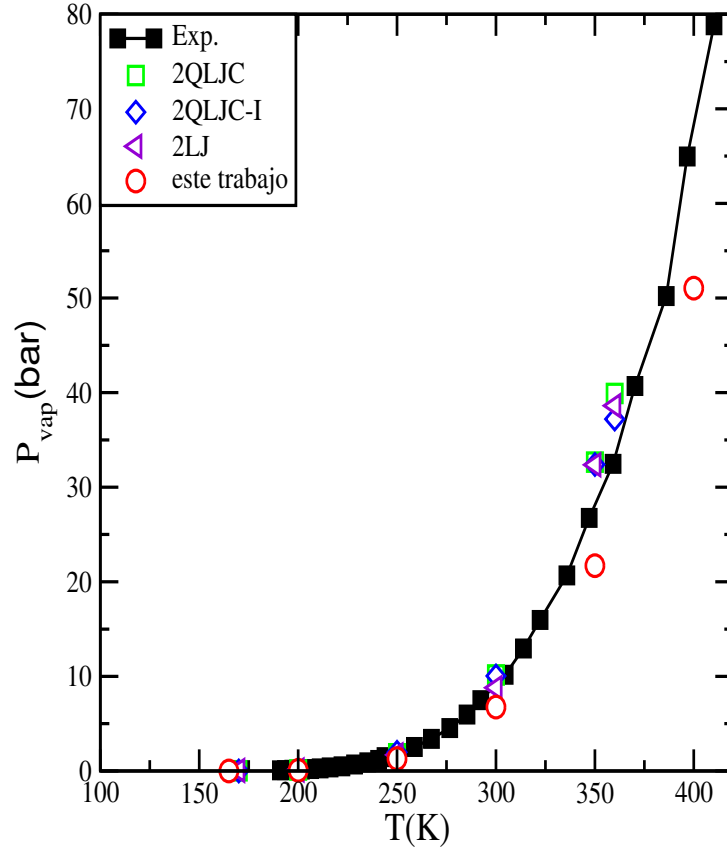


Figura 5.4. Presión de vapor del Cl_2 como función de la temperatura. Los símbolos llenos son resultados experimentales, los cuadros verdes vacíos son resultados del modelo 2QLJC [67]. Los diamantes vacíos son los datos generados con el modelo 2QLJC-I [80], los triángulos vacíos orientados a la derecha con datos correspondientes al modelo 2LJ [80] y los círculos vacíos son los resultados de esta tesis.

Los datos generados con el modelo de molécula diatómica, Cl_2 , y que consiste en tres sitios de interacción muestra una desviación respecto al experimento y dicha desviación es comparable con lo mostrado por los modelos 2QLJC [67], 2QLJC-I [80] y 2LJ [80].

La tensión superficial del fluido Cl_2 , se muestra en la Figura 5.5

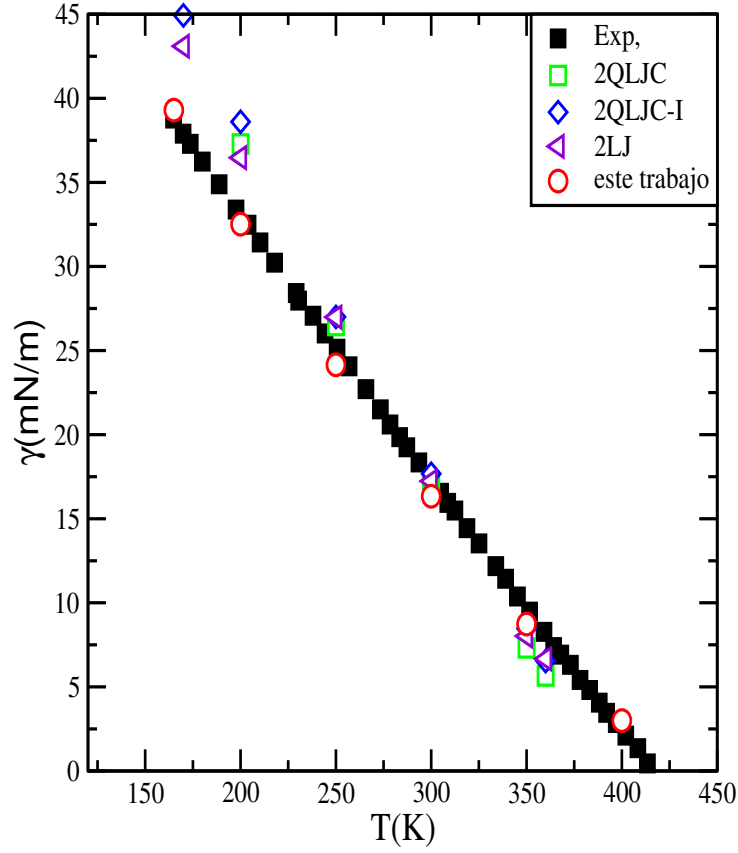


Figura 5.5. Tensión superficial de Cl_2 como función de la temperatura. Los cuadros llenos son datos experimentales, los cuadros verdes vacíos son resultados del modelo 2QLJC [67]. Los diamantes vacíos son los datos generados con el modelo 2QLJC-I [80], los triángulos vacíos orientados a la derecha son datos correspondientes al modelo 2LJ [80] y los círculos vacíos son los resultados del modelo propuesto en esta tesis.

El modelo determinado en esta tesis (2CLJ+C) reproduce la evidencia experimental con alta precisión para la presión de vapor y la tensión superficial, los otros modelos 2QLJC, 2QLJC-I y 2LJ arrojan resultados numéricos que muestran una desviación considerable.

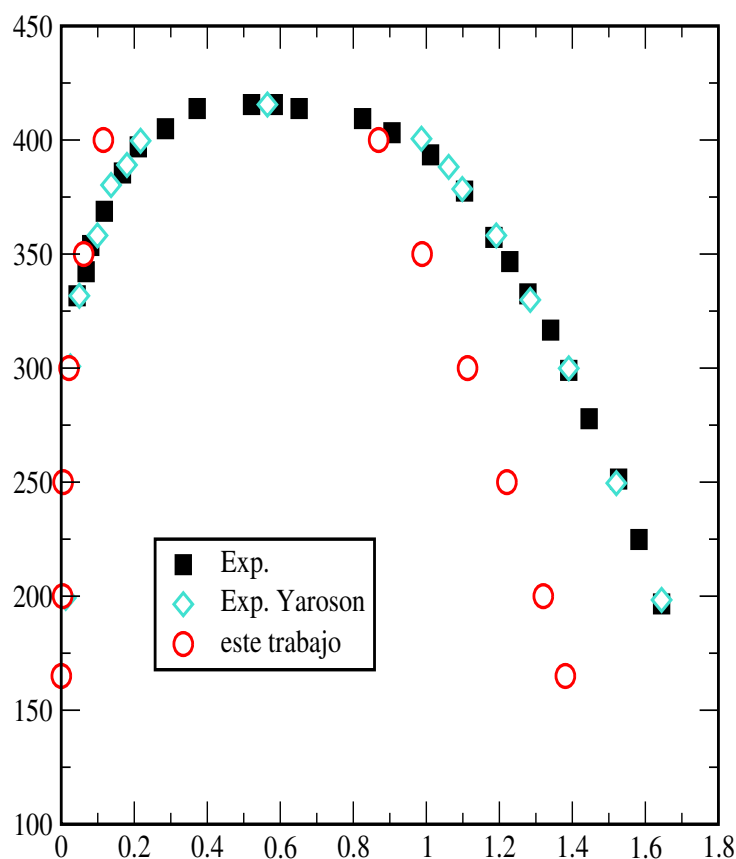


Figura 5.6. Densidades del equilibrio líquido-vapor del Cl_2 como función de temperatura.

Los cuadros negros y los diamantes vacíos [93] son datos experimentales y los círculos vacíos son los resultados de esta tesis.

Los datos obtenidos con el modelo hallado en esta tesis y que consta de tres sitios muestra una desviación considerable para la curva de densidades, otra vez, el modelo aquí propuesto de molécula de tres sitios reproduce la presión de vapor y tensión superficial experimentales con buena precisión, pero las densidades del equilibrio líquido-vapor de cada fluido muestran una desviación bastante importante.

Dos de tres propiedades termodinámicas calculadas en la interfase líquido-vapor de cada fluido, usando el modelo de tres sitios propuesto en este trabajo, son determinadas con bastante precisión, las dos propiedades termodinámicas que reproducen los datos experimentales son la presión de vapor y la tensión superficial, las densidades de coexistencia arrojan datos poco precisos. Aunque las tres propiedades termodinámicas experimentales no fueron reproducidas con el modelo determinado en este trabajo, al obtener buenos

resultados de la presión de vapor y la tensión superficial para los fluidos puros, se pueden predecir datos de estas mismas propiedades para la mezcla binaria.

5.3. Propiedades interfaciales de la mezcla

Se calcula la presión de vapor de la mezcla binaria $Br_2 - Cl_2$ a diferentes concentraciones o fracción mol (χ_B), los modelos de moléculas diatómicas usados para simular fluidos puros son usados para este propósito. En la Figura 5.7 se muestra la presión de vapor a dos temperaturas $T = 300K$ y $T = 370K$.

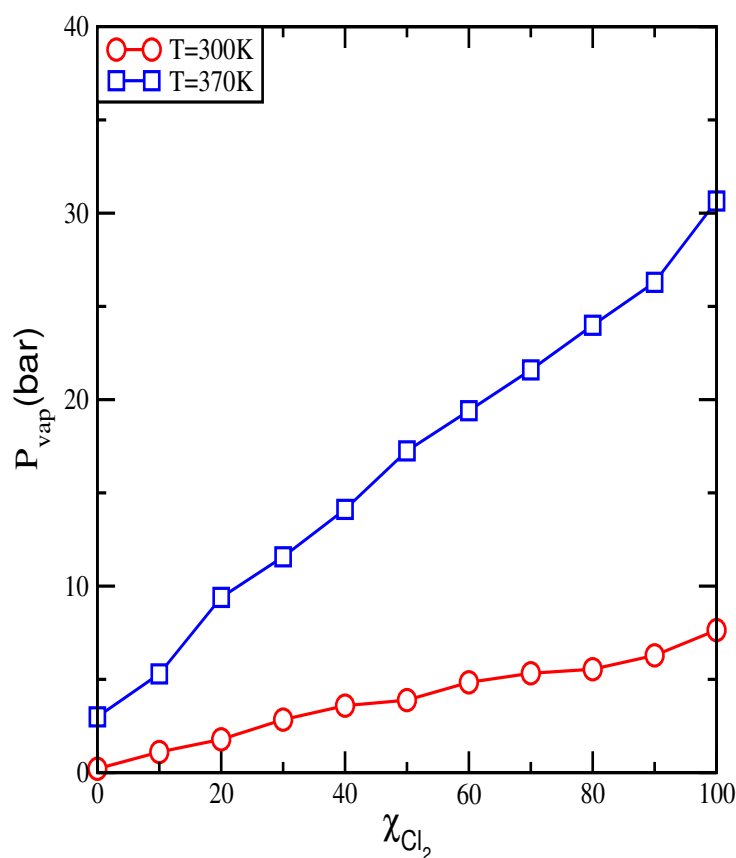


Figura 5.7. Presión de vapor de la mezcla $Br_2 - Cl_2$ como función de la fracción mol del cloro. Los círculos y cuadrados vacíos son los datos generados a $T=300K$ y $T=370K$, respectivamente.

Aunque no hay datos experimentales contra que comparar, se observa que cuando aumenta la concentración de Cl_2 la presión de vapor se incrementa.

Lo que quiere decir que la mezcla se evapora más fácilmente como función de la fracción mol del cloro y que este comportamiento se observa cada vez más cuando es más alta la temperatura.

La tensión superficial de la mezcla binaria $Br_2 - Cl_2$ se calcula usando los modelos hallados en este trabajo de investigación variando la fracción mol del cloro. La Figura 5.8 muestra las curvas obtenidas.

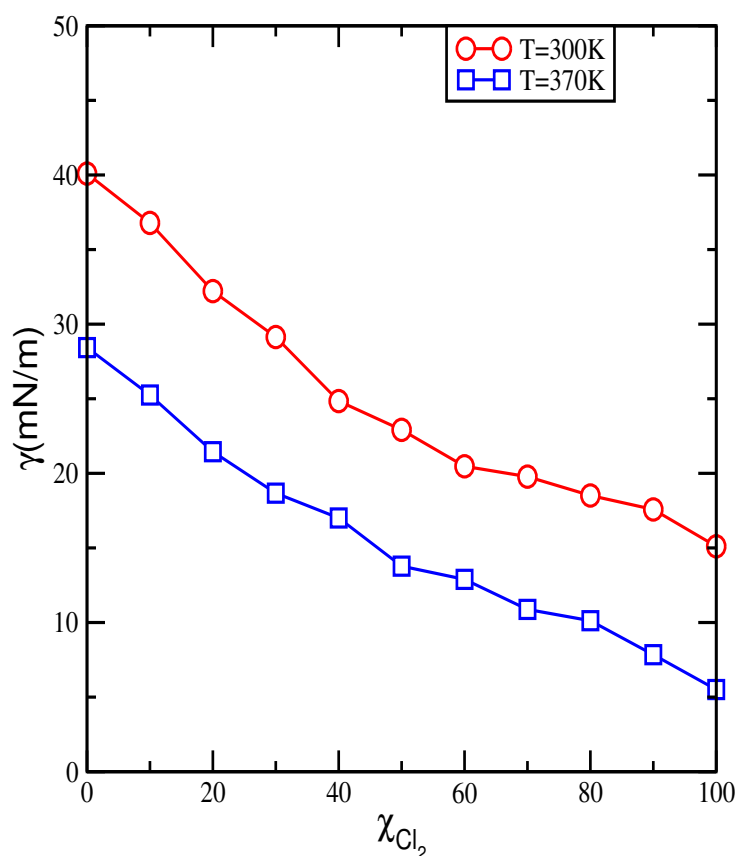


Figura 5.8. Tensión superficial de la mezcla $Br_2 - Cl_2$ como función de la fracción mol del cloro. Los círculos y cuadrados vacíos son los datos generados a $T=300K$ y $T=370K$, respectivamente.

Se observa que la tensión superficial decrece conforme aumenta la concentración de Cl_2 en la mezcla, esto quiere decir que el cloro debilita los enlaces entre las moléculas en la interfase. Este comportamiento se observa aún más pronunciado a temperaturas cada vez más altas. Hasta donde se sabe, no hay datos disponibles de la tensión superficial de la mezcla binaria $Br_2 - Cl_2$.

De este modo se puede decir que el potencial de Lennard-Jones, que sirve para modelar la fuerza de van der Waals, no es la función adecuada para reproducir las tres curvas de interés, al menos para estos dos fluidos puros Cl_2 y Br_2 . Lo mismo sucede con el potencial de Mie, por lo que es necesario cambiar este tipo de función, el candidato inmediato es la función potencial *ANC* que involucra dos parámetros de suavidad, uno asociado a la repulsión y otro al alcance de la parte atractiva.

Para verificar los alcances de la función ANC sobre las densidades del equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión superficial, se eligió un tipo de sistema que no presenta estructura para reducir el tiempo de cómputo, para el ejercicio se optó por los fluidos de argón y kriptón. La idea es calcular las propiedades termodinámicas ya mencionadas con la función de Lennard-Jones y posteriormente calcular las mismas propiedades termodinámicas con el potencial ANC, y comparar los resultados obtenidos esperando observar una mejora.

5.4. Potencial Lennard-Jones para Ar y Kr

La inquietud que deja el desarrollo del trabajo hasta este punto de la investigación, es que el potencial de Lennard-Jones no permite reproducir las tres propiedades termodinámicas en el equilibrio líquido-vapor, por lo que se explora otro potencial de interacción que permita modelar las interacciones de van der Waals con mejor precisión que el caso de la función de Lennard-Jones. Como un primer intento por probar otras funciones que sustituya el potencial de Lennard-Jones, se propone estudiar un sistema más simple el cual este constituido por moléculas de un solo sitio de interacción como es el caso de los gases nobles, en particular se empleó el Argón y el Kriptón. Se calculó la presión de vapor, la tensión superficial y las densidades del equilibrio líquido-vapor del Argón y del Kriptón, y para ello se usó el potencial de Lennard-Jones, Mie y el potencial ANC. En la siguiente tabla se muestran los parámetros usados en los cálculos realizados.

Tabla VI. Parámetros del potencial de Lennard-Jones y Mie para el Argón y Kriptón.

Molécula	Función potencial	n	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)	Ref.
Argón	Lennard-Jones	12	0.3827	0.95565	Este trabajo
Argón	Lennard-Jones	12	0.3395	0.97103	[94]
Argón	Lennard-Jones	12	0.3405	0.99564	[95]
Argón	Lennard-Jones	12	0.3395	0.94609	[96]
Kriptón	Lennard-Jones	12	0.3765	1.3381	Este trabajo
Argón	Mie	13	0.3827	1.01518	[97]
Kriptón	Mie	14	0.3645	1.464168	[97]

La Figura 5.9 muestra la presión de vapor del Argón y Kriptón.

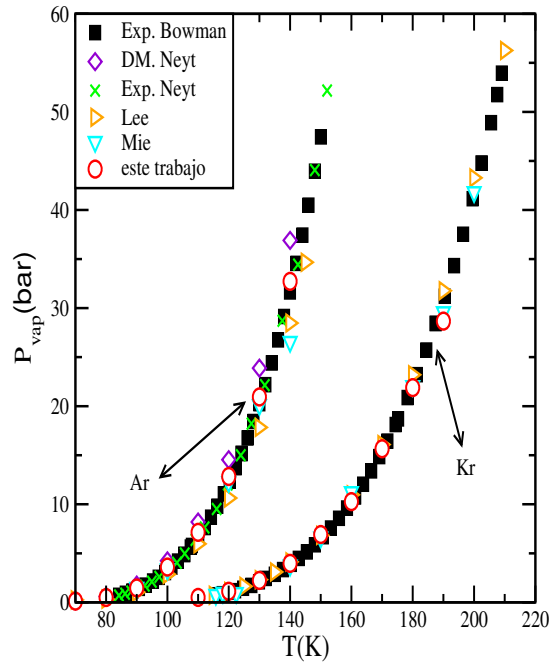


Figura 5.9. Presión de vapor como función de la temperatura para el Argón y Kriptón.

Los cuadros en negro son datos experimentales reportados en la referencia [98]. Los diamantes vacíos son resultados generados en este trabajo usando el modelo de Neyt y colaboradores [96]. Los datos señalados con cruces en verde son datos experimentales tomados de la referencia [96], los triángulos vacíos orientados a la derecha son los generados con los parámetros reportados en la referencia [99], los triángulos orientados hacia abajo son datos generados con el potencial de Mie [97]. Los círculos vacíos son resultados de este trabajo usando el potencial de Lennard-Jones.

La presión de vapor del Argón y Kriptón calculada con el ajuste hecho en este trabajo usando el potencial de Lennard-Jones, reproduce con buena precisión la evidencia experimental. El potencial de Mie también reproduce con bastante precisión esta misma propiedad termodinámica. La tensión superficial como función de la temperatura del Argón y Kriptón se calcula usando los potenciales de Mie y Lennard-Jones, las curvas resultantes se muestran en la Figura 5.10.

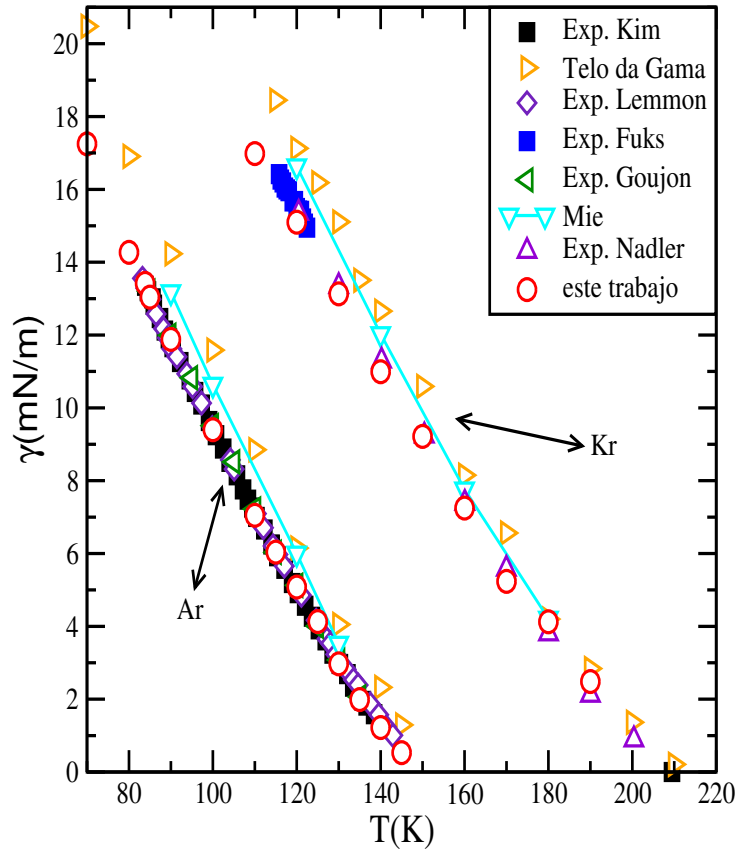


Figura 5.10. Tensión superficial del Argón y Kriptón como función de la temperatura. Los cuadrados en negro y azul son resultados experimentales reportados en la referencias [100] y [101], respectivamente. Los diamantes vacíos y los triángulos vacíos orientados a la izquierda son datos experimentales reportados en las referencias [102], [94], respectivamente. Los triángulos orientados hacia abajo son datos generados con el potencial de Mie [97]. Los triángulos vacíos orientados hacia la derecha y de color naranja fueron generados con el potencial de Lennard-Jones con la parametrización propuesta por Telo da Gama y colaboradores [103] y los círculos vacíos son los datos generados en este trabajo con el potencial de Lennard-Jones, usando una parametrización mejorada.

La tensión superficial del Argón calculada con el potencial de Lennard-Jones da buenos resultados cuando se usa una parametrización mejorada, dicha parametrización reproduce la evidencia experimental. La parametrización usada por Telo da Gama *et al.* [103] no da buenos resultados aún cuando se usa el mismo potencial de interacción de Lennard-Jones. En este trabajo se calcula la tensión superficial con el potencial de Mie, los resultados obtenidos indican que los parámetros usados no son adecuados para reproducir los datos experimentales.

Las densidades del equilibrio líquido-vapor del Argón se calculan usando el potencial de Lennard-Jones, se emplea la parametrización propuesta en este trabajo, la curva obtenida se muestra en la Figura 5.11.

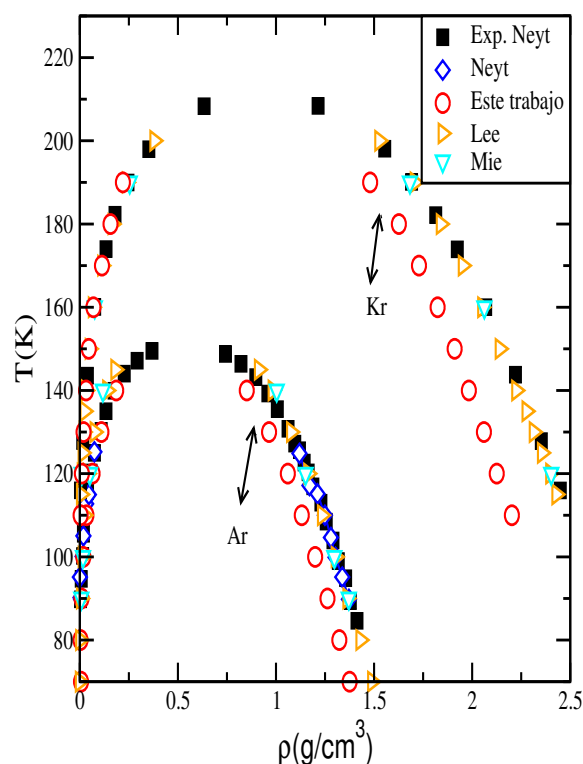


Figura 5.11. Densidades del equilibrio líquido-vapor del Argón y Kriptón como función de la temperatura. Los cuadrados en negro son resultados experimentales tomados de la referencia [96], los diamantes vacíos en azul son datos generados con el potencial de Lennard-Jones con las parametrizaciones reportadas en [96]. Los triángulos vacíos orientados hacia abajo son datos generados con el potencial de Mie, los triángulos vacíos orientados hacia la derecha en naranja son datos generados con los parámetros para el potencial de Lennard-Jones, reportados en [99], y los círculos vacíos son los datos generados en este trabajo con el potencial de Lennard-Jones.

Los parámetros del potencial de Lennard-Jones que se determinaron en este trabajo, arrojan resultados muy alejados de la evidencia experimental. Los parámetros usados con el potencial de Mie [97] junto con los parámetros para el potencial de Lennard-Jones publicados por [96] y [99] dan muy buenos resultados pues reproducen la curva experimental.

El potencial de Mie reproduce los datos experimentales de la presión de vapor y las densidades de coexistencia pero no la tensión superficial. Una parametrización específica para el potencial de Lennard-Jones reproduce la evidencia experimental de la presión de vapor y las densidades de coexistencia también, pero no reproduce la curva experimental de la tensión superficial. Si se ajustan los parámetros de Lennard-Jones se logra reproducir los datos experimentales de la presión de vapor y la tensión superficial pero no las densidades de coexistencia. Este es el mismo problema que presentan los fluidos de las moléculas diatómicas Br_2 y Cl_2 , esto quiere decir que es un problema sistemático propio del sistema termodinámico en estudio.

Antes de proponer alguna solución al problema detectado hasta este punto de la discusión, se explorarán los alcances de las parametrizaciones determinadas en este trabajo para el Argón y el Kriptón en las mezclas binarias de estos mismos fluidos.

5.5. Mezcla binaria: Ar-Kr

Una vez determinados los parámetros del potencial de Lennard-Jones para las moléculas de Argón y de Kriptón, se calcula la presión de vapor y la tensión superficial de la mezcla binaria Argón-Kriptón variando la concentración de ambos fluidos. Primero en la Figura 5.12 se muestra la presión de vapor de la mezcla binaria Ar-Kr variando las concentraciones.

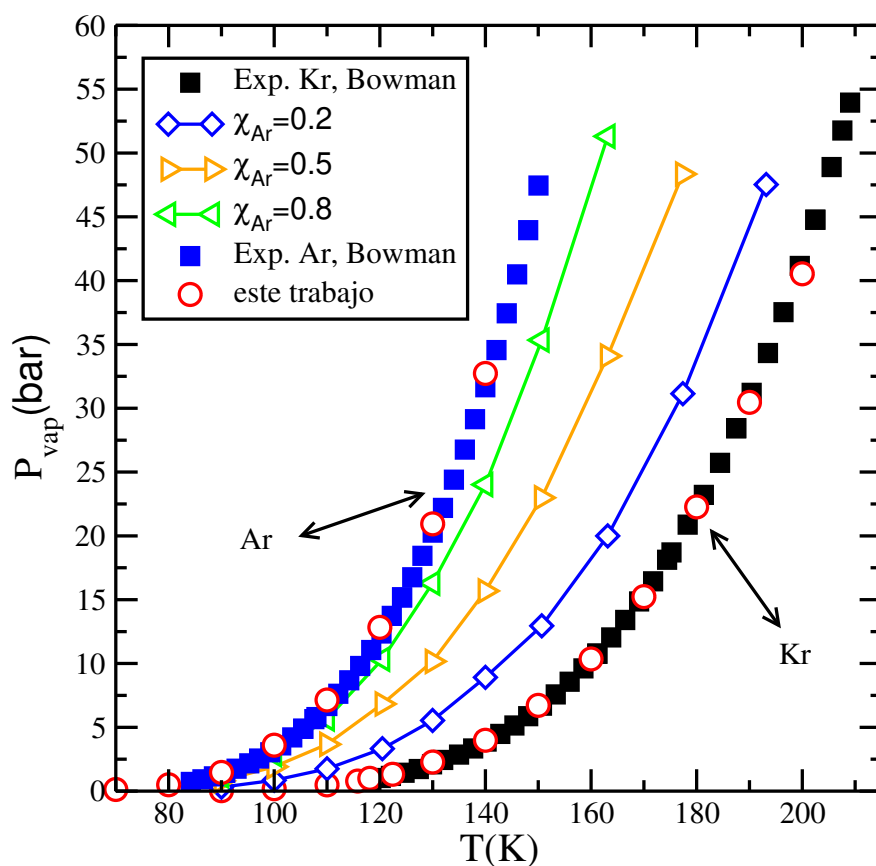


Figura 5.12. Presión de vapor de la mezcla binaria de Ar-Kr como función de la temperatura. Se varía la concentración de ambos fluidos, los triángulos vacíos orientados hacia la izquierda consta de concentraciones de 20 %-80 % de Ar-Kr, respectivamente. Otra concentración es 50 %-50 % y 80 %-20 % de Ar-Kr, respectivamente. Los cuadros llenos corresponden a los datos experimentales [98]. Los círculos vacíos son datos generados en este trabajo.

En la Figura 5.12 se observa que los datos calculados de los fluidos puros coinciden con los datos experimentales, los cuales fueron tomados de la referencia [98]. Se varió la concentración de los fluidos de 20 %-80 %, 50 %-50 % y 80 %-20 % de Argón y Kriptón, respectivamente. La tendencia de las curvas resultantes muestran un orden lógico, pues al aumentar la concentración de Kriptón y disminuir la del Argón las curvas de la presión de vapor se acercan a la curva del fluido puro. Lamentablemente, no se hallaron datos experimentales contra los cuales hacer una comparación.

La tensión superficial de la mezcla binaria Ar-Kr se calcula para al menos tres concentraciones diferentes de ambos fluidos. La Figura siguiente muestra

las curvas obtenidas.

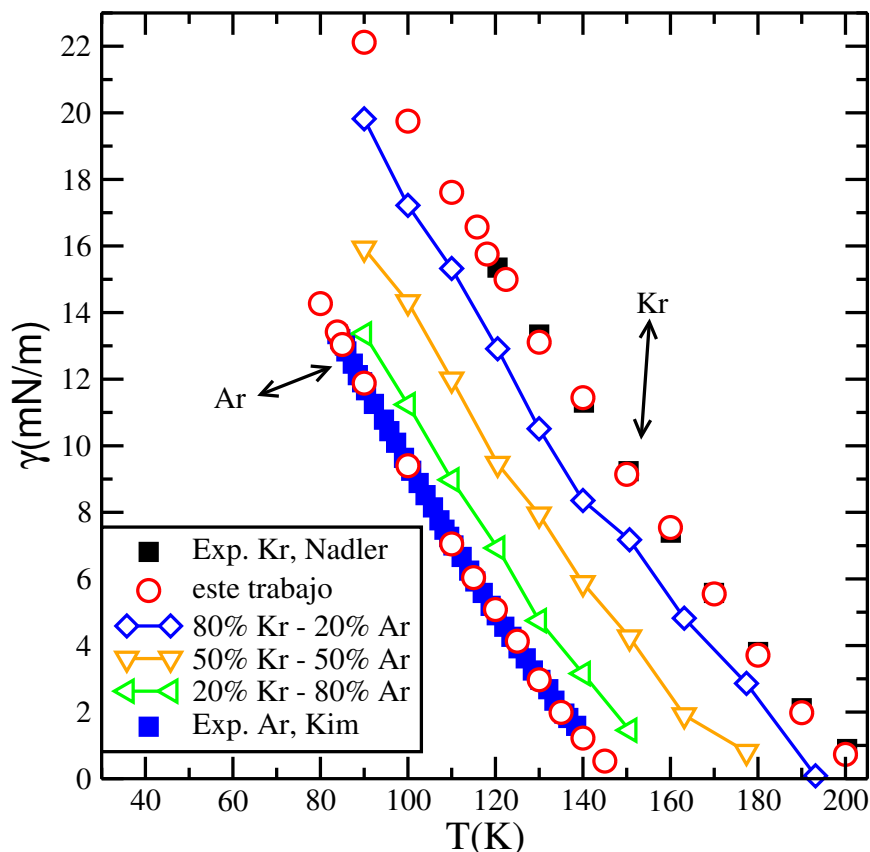


Figura 5.13. Tensión superficial de la mezcla binaria Ar-Kr como función de la temperatura. Se varía la concentración de ambos fluidos en la mezcla. Los cuadros llenos en azul y negro son datos experimentales para el Argón [100] y el Kriptón [104], respectivamente. Los símbolos vacíos tales como diamantes, triángulos orientados hacia abajo, triángulos orientados a la izquierda, corresponden a los resultados con concentraciones: 80 %-20 %, 50 %-50 % y 20 %-80 % de Ar-Kr, respectivamente. Los círculos vacíos son los datos generados en este trabajo.

Los datos generados en este trabajo reproducen los datos experimentales como fluidos puros, lamentablemente no hay datos experimentales contra los cuales se pueden comparar las curvas calculadas cuando las concentraciones son variadas.

Los sistemas aparentemente simples, como lo es el Argón y el Kriptón, también presentan el problema de Br_2 y Cl_2 . Para tratar de resolver el problema planteado y conseguir reproducir la evidencia experimental de las tres propiedades termodinámicas, se propuso usar el potencial ANC [105, 106, 107, 108,

109, 110, 111, 112, 113], el cual, en su versión 2s, involucra dos parámetros extras, los cuales son llamados parámetros de suavidad. Uno de ellos ayuda a modular el grado de repulsión entre las moléculas, suavidad repulsiva, y el segundo es útil para modular el grado de alcance en la atracción entre las moléculas, suavidad atractiva. Estos parámetros de suavidad tienen la cualidad de que dejan en el mismo lugar espacial el mínimo del pozo atractivo en la interacción. En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos al calcular las propiedades termodinámicas mencionadas anteriormente usando como potencial de interacción la función ANC2s, aplicado en un sistema simple, o sin estructura, como lo es el argón.

5.6. Potencial ANC2s para el Argón

En la siguiente tabla se muestran los valores numéricos usados de los parámetros del potencial ANC2s. Se calcularon las tres propiedades termodinámicas de interés para el Argón usando el potencial ANC.

Tabla VII. Parámetros del potencial ANC para el Argón.

Función potencial	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$	δ	Sr	Sa	Ref.
ANC	0.39095	0.94160	0.3483	1.21	0.9	Este trabajo
ANC	0.39095	0.93162	0.3483	1.21	0.9	Este trabajo

En la Figura 5.14 se muestran las curvas que se obtienen de las densidades del equilibrio líquido-vapor, presión de vapor y la tensión superficial del Argón.

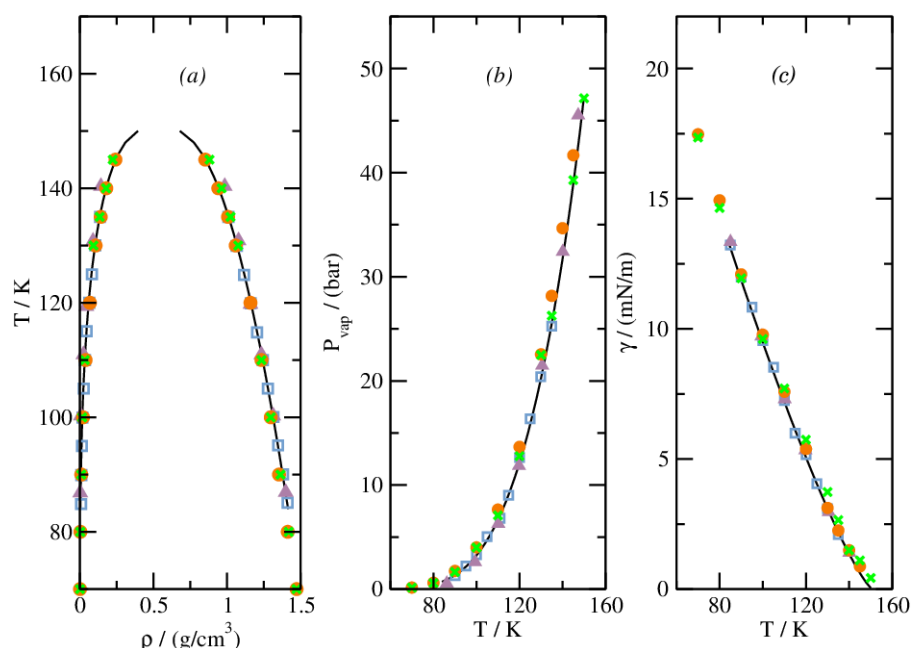


Figura 5.14. (a) Densidades ortobáricas, (b) Presión de vapor y (c) Tensión superficial, estimadas a partir de las interacciones ANC2 para las parametrizaciones exploradas: $\varepsilon_1 = 112,05K$ datos marcados con círculos llenos en naranja, y cuando $\varepsilon_2 = 113,25K$ los datos se marcan con cruces, en comparación con los datos reportados por Baidakov y colaboradores mostrados por triángulos llenos orientados hacia arriba [95] y los datos reportados por Goujon y colaboradores señalados por cuadros vacíos [94]. La línea continua se refiere a los datos recopilados del NIST [114].

Se observa en la Figura 5.14 que las dos parametrizaciones obtenidas para el potencial ANC2s reproducen de buena manera las curvas experimentales de las densidades del equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión superficial. Se hallaron solo dos trabajos donde también logran reproducir los datos experimentales, uno de esos trabajos fue publicado por Goujon y colaboradores [94], donde toman en cuenta la interacción de dos y tres cuerpos, además, incluyen correcciones de cola de dos y tres cuerpos, lo que hace que el tiempo de cómputo sea enorme, cabe mencionar que solo muestran el caso del Argón. El otro trabajo fue publicado por Baidakov y colaboradores [95].

Es importante mencionar, que la misma parametrización del potencial de Mie reproduce la presión de vapor y las densidades de coexistencia del Argón, pero no la tensión superficial, lo equivalente sucede con el potencial de Lennard-Jones. Dos de tres propiedades termodinámicas se calculan de manera satis-

factoria usando los potenciales de Lennard-Jones y Mie. A diferencia de los mencionado anteriormente, el potencial ANC2s reproduce los datos experimentales de las tres propiedades termodinámicas con buena precisión usando una sola parametrización. Lo que indica que posiblemente se obtengan mejores resultados para las moléculas diatómicas si se sustituye el potencial de Lennard-Jones por el potencial ANC2s.

El ejercicio de verificación de los alcances del potencial de interacción ANC en su versión *2s* y su comparación con el desempeño del potencial de Lennard-Jones sobre el Argón, Kriptón y sus mezclas, arrojó resultados interesantes que fueron incluidos en un artículo de investigación, que ya fue publicado en la revista *Journal of Chemical Physics* [115]. La aplicación de la función ANC2s sobre los sistemas diatómicos, Br_2 y Cl_2 , sigue en proceso, es sumamente tardado en tiempo de cómputo el cálculo de las densidades de coexistencia, presión de vapor y tensión superficial, debido a que es necesario hacer uso de tablas numéricas que contienen el potencial de interacción ANC2s para poder usar el software GROMACS.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se estimaron los parámetros Lennard-Jones y las cargas parciales del potencial de Coulomb para los modelos usados del Br_2 y Cl_2 . Dichos parámetros permitieron reproducir los datos experimentales disponibles de las densidades del equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión superficial. Las moléculas de Bromo y Cloro fueron modeladas con tres sitios, dos de ellos son átomos reales más un sitio virtual donde se colocó la carga necesaria para hacer a cada molécula electroneutra. Se buscó en la literatura los datos experimentales del cuadrupolo eléctrico experimental de cada molécula, a partir de una relación reducida se despejó la carga parcial asociada a cada átomo real de las moléculas diatómicas. Las propiedades termodinámicas de interés fueron calculadas mediante simulaciones numéricas usando la técnica clásica de Dinámica Molecular.

El potencial de Lennard-Jones más el potencial de Coulomb son considerados como la función de interacción efectiva entre las moléculas del fluido puro Br_2 y Cl_2 . Los parámetros determinados para cada tipo de molécula permitieron reproducir los datos experimentales de la presión de vapor y tensión superficial, pero no de las densidades del equilibrio líquido-vapor. En otro trabajo, se reportó que la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor experimentales fueron reproducidas satisfactoriamente, pero no les fue posible a los autores reproducir los datos experimentales de la tensión superficial usando una sola parametrización. De este modo solo dos de tres propiedades termodinámicas fueron reproducidas respecto de los datos experimentales disponibles, usando una sola parametrización. Este problema de

transferibilidad y representatividad no es el único de este tipo de moléculas. Se analizaron sistemas simples para generar más datos y discutir con más elementos el tema.

Por otro lado, se determinó un conjunto de parámetros del potencial de Lennard-Jones para fluidos simples de tal manera que la presión de vapor y la tensión superficial experimentales fueran posibles de reproducir mediante el uso de una única parametrización. Utilizando este conjunto de parámetros, se calcularon las curvas respectivas para mezclas binarias de estos mismos fluidos simples. Las moléculas exploradas incluyeron gases nobles. A partir de la evidencia experimental disponible, fue posible hacer una comparación con los datos generados en este trabajo, y a partir de esta comparación se observó una buena concordancia. Se encontraron diferencias relativas de hasta 7,3 % y 9,5 % para la presión de vapor y la tensión superficial como especies puras, respectivamente. En general, los resultados obtenidos de las simulaciones mostraron una buena concordancia con respecto a los datos experimentales reportados en la literatura. Estas diferencias mencionadas se deben a que se excedieron las capacidades predictivas de la función Lennard-Jones. Las interacciones cruzadas en las mezclas exploradas se modelaron utilizando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, que permitieron obtener datos de simulación cercanos a los experimentales. Este resultado indica que no es necesario incluir factores externos en las reglas de combinación para obtener un resultado positivo, por lo que el punto clave es contar con los parámetros correctos para fluidos puros. En particular, nuestros datos de simulación de tensión superficial para la mezcla Ar-Kr mostraron una excelente concordancia con los datos experimentales, que se informaron en un rango muy estrecho de temperaturas.

Para mostrar la complejidad y relevancia del problema de la transferibilidad y representatividad de fluidos simples en el estudio del equilibrio de fases, en el presente trabajo se demostró que una parametrización adecuada para la función de Mie, que reproduce muy bien las densidades ortobáricas experimentales y presión de vapor, no es capaz de reproducir la tensión superficial. Por el contrario, la parametrización aquí propuesta es útil para reproducir los datos experimentales de presión de vapor y tensión superficial, pero no puede reproducir densidades ortobáricas para la coexistencia líquido-vapor con precisión. Como se mencionó en el desarrollo de este trabajo, se esperaba que la curva de coexistencia líquido-vapor no guarda una relación uno a uno en el plano termodinámico con la tensión superficial, a diferencia de la presión de vapor.

El problema de transferibilidad y representatividad es un tema amplio, en este trabajo se muestra que el uso de una función potencial que involucra el uso de dos parámetros extras como las suavidades de repulsión y de atracción, permiten reproducir los datos experimentales de las tres propiedades termodinámicas, lo que permite concluir que la función de Lennard-Jones no es la más adecuada para modelar las fuerzas de van del Waals, y parece que la función ANC2s tiene un mejor desempeño que la de Lennard-Jones. A manera de proyección, y como un tema a desarrollar en un futuro cercano, está el hecho de usar la función ANC2s en lugar del potencial de Lennard-Jones al simular las moléculas diatómicas y sus mezclas binarias.

ANEXO I

Influence of molecular parameters on the representativeness of interfacial properties of simple fluids

B. Nicolás-Apolinar,¹ B. Ibarra-Tandi,¹ J. López-Lemus,¹ and D. P. Luis-Jiménez²

¹Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, CP 50200, Toluca, México.

²CONACYT Research Fellow-Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, CP 76130, Querétaro, México.

(*Electronic mail: jllemus@uaemex.mx)

(Dated: 15 July 2024)

New parameterizations for the Lennard-Jones 12/6 potential capable of reproducing the vapor pressure and surface tension with sufficient precision, but not the liquid-vapor equilibrium densities for the case of simple fluids that include Ar, Kr, Xe, Ne, and CH₄ are presented in this work. These results are compared with those derived from the family of Mie(n,6) potentials, which adequately reproduce the coexistence curve and the vapor pressure, leaving aside the surface tension. In addition, a detailed analysis is presented on different parameterizations and methodologies, which have been developed in recent decades to estimate the interfacial properties of interest here for simple fluids such as argon, which is a molecule that is in principle "simple" to study but that clearly reveals the enormous discrepancy between the results reported in the literature throughout these years. These facts undoubtedly reveal one of the fundamental problems in the context of molecular thermodynamics of fluids: reproducing different thermodynamic properties with sufficient precision from a single set of free parameters for some interaction potential. In order to show the scope of the parameterizations presented for the Lennard-Jones model, they were successfully applied to the case of binary mixtures, which included: Ar-Kr, Ar-CH₄ and Xe-Kr. Finally, and with the aim of showing a possible solution to the problem posed in this research, results of the same interfacial properties above mentioned for argon and methane were presented in this work by using a set of molecular interactions, called ANC2s, whose flexibility allowed to reproduce of the experimental evidence with just one parameterization. The results reported in this work were generated using molecular dynamics simulations.

The problem of molecular thermodynamics of fluids: argon case

I. INTRODUCTION

One of the main problems, which historically has represented and continues to be a challenge today, in the molecular thermodynamics of fluids, has consisted in having general molecular interactions, in the sense that these potential functions can reproduce a large number of thermophysical properties, in a wide thermodynamic range from a single parameterization. Often, the value of the molecular parameters of the model to be used adequately reproduces certain thermodynamic properties, leaving aside the prediction of others. This problem, known in molecular thermodynamics as *a transferability and representativeness problem*, has been the subject of innumerable research papers reported in the literature for simple and complex fluids. Some interfacial properties that clearly exemplify this problem include liquid-vapor equilibrium (LV) densities, vapor pressure, and surface tension. Several works, as it will be mentioned below, report parameterizations that accurately reproduce the LV coexistence curve and the vapor pressure, but not the surface tension. In contrast, other works report only vapor pressure and surface tension results. Few investigations present a unique and adequate parameterization to reproduce these three same interfacial properties with sufficient precision.

In order to clarify the discussion of the problem posed in this paper, this subsection discusses some efforts that have been dedicated to investigating the interfacial properties mentioned above for the case of argon. It is well known that the main contribution to the energy in molecular interactions falls on the contribution by pairs, however, the influence of three or more bodies can be relevant when the dense phases are studied. In this sense, Sadus *et al.*^{1,2} developed molecular simulations to determine the coexistence of LV phases and vapor pressure. In their work, they reported results using the Lennard-Jones 12/6 (LJ) potential plus the Axilrod-Teller-Muto (ATM) term^{3,4} that incorporates the contribution of three bodies, showing that the saturation curve of the liquid is substantially decreased with respect to the experimental data when this term is not considered, on the other hand, the saturation curve for the vapor pressure is barely affected by the same contribution.

Other attributes that play a relevant role in obtaining adequate results in the calculation of the interfacial properties discussed here include the cut-off distance and the finite-size effects of the system. In this direction, Baidakov *et al.*⁵ presented numerical results for the LV interface using the LJ molecular model. The predictions that best fit the experimental data were when the authors used a cut-off radius $r_c^* = 6.78$ and 4096 molecules. Baidakov's contribution is one of the few works in the literature that reports a single parameterization capable of reproducing the three interfacial properties

discussed in this research with sufficient precision. In a different contribution, Haye and Bruin⁶ simulated 12432 molecules using a cut-off distance $r_c^* = 2.5$. Their results for the surface tension remained systematically underestimated with respect to the experimental data, while the orthobaric densities kept serious differences when these were compared with the experimental vapor curve. In another work published by Semirani and Azimian⁷, non-equilibrium molecular dynamics results estimated from a modified LJ potential were presented. The reported predictions were in good agreement with respect to the experimental orthobaric densities, while the surface tension kept slight differences with its experimental counterpart at high temperatures.

In a more recent contribution, Goujon *et al.*⁸ presented numerical simulation results using different molecular models to estimate the LV interface including explicitly in some cases the ATM term. Two- and three-body terms as well as their corresponding long-range corrections to surface tension using the Kirkwood-Buff approximation^{9,10} were also included. In that work, the predictions developed from the LJ model showed differences of only 1% concerning the experimental data for the orthobaric densities and slight discrepancies at low and high temperatures for the vapor pressure, however, the surface tension exhibited relative deviations to up to 33%. When the Barker-Fisher-Watts potential¹¹ was used as a pairwise interaction and the three-body term was included, the differences between the simulation results and the experimental ones were less than 3% for the LV coexistence curve and up to 18% in the case of surface tension. Finally, when the contribution of ATM was added into the molecular model proposed by Nasrabad, Laghaei and Deiters (NLD), developed from *ab-initio* calculations¹², the obtained results showed deviations, less than 5%, when they were compared with the experimental data.

In a subsequent work, Al-Matar *et al.*¹³ reported simulation results using the LJ molecular model whose interaction parameters depend on the thermodynamic state through temperature. The predictions obtained for the coexistence curve remained underestimated for the vapor branch and overestimated in the liquid branch. Consequently, differences of 3.3% and 7.6% for the temperature and critical density, respectively, were observed. In the case of vapor pressure, the simulation results considerably underestimated the experimental data. In a different contribution, Holcomb *et al.*^{14,15}, using the LJ potential, focused their attention on the effects of the finite size of the system, the width of the interface, the interfacial area, as well as the tail corrections on the surface tension calculations. Additionally, the authors studied the role that cut-off radius and long-range corrections play on the same interfacial property. This and other works in the literature^{16–18} clearly show the disagreement that has existed regarding the results and methodologies reported to estimate surface tension. The reader should not lose sight of the fact that the discussion up to this point has only focused on argon.

Convenient parameterizations for determining orthobaric densities and vapor pressure.

Other works such as those of Deiters *et al.* and Huber *et al.*^{19,20} report numerical results to estimate LV equilibrium properties of argon and neon, calculated from *ab-initio* potentials. In Deiters' work two potentials are explored, one originally proposed by Hloucha for Ar^{21,22} and another developed by the same authors for Ne, which is supported by a coupled cluster method for a set of different bases. The best predictions for the LV coexistence curve and the vapor pressure are obtained when the ATM term is included in the model proposed by the authors. In the case of Ne, including or not the ternary contribution does not make a difference regarding the results obtained. Furthermore, Hubert explored different models of *ab-initio* potential where interactions by triples were also included. In the case of Ar, the reported results overestimated the experimental data. While for Ne, including the ATM term considerably improved the prediction of orthobaric densities when the explored temperatures are 20% lower than the critical temperature. In the same direction, simulation results presented by Nasrabad *et al.*¹² for argon, krypton, and neon were generated from *ab-initio* potentials where the interactions by triples were also included. The results presented in their work improved the Slaman-Aziz^{23,24} potential predictions for the LV coexistence curve and the vapor pressure of Ar and Kr. However, the predictions for Ne kept serious differences with respect to the experimental data on both thermophysical properties.

In another extensive work published by Sadus *et al.*²⁵, molecular simulation results were presented to estimate LV equilibrium and structural properties of neon using different potentials: *ab-initio*, empirical, and semiclassical. In the same contribution, when the explored systems exhibited moderate quantum behaviors, the Feynman-Hibbs contribution²⁶ was added to the classical molecular models. The best predictions for the coexistence curve were obtained when the potentials derived from first principles were used, nevertheless, no interaction model was able to predict the experimental evidence of vapor pressure. Other authors such as Fischer *et al.*²⁷ modeled the molecular interactions through the family of Mie potentials (n,6) and two-center LJ (2CLJ), when the molecules are spherical - quasi-spherical and linear, respectively. In a different contribution, Mick *et al.*²⁸ reported results for noble gases including methane and ethane based also on Mie potentials. Their predictions exhibited relative percentage differences of around 1% and 4% for the saturated liquid densities and vapor pressure, respectively. In a recent work, Gong *et al.*²⁹, developed parameterizations for all-atom force fields. In general, the relative percentage differences shown by their results were less than approximately 6% and 11.9% for CH₄ and CO₂, respectively. It is also pertinent to mention the work published by Vrabec *et al.*³⁰ who presented a set of highly precise parameterizations to reproduce the LV equilibrium densities and the vapor pressure of 25 pure fluids. Their estimated results from a molecular model of 2CLJ plus a point quadrupole moment exhibited percentage differences with respect to the experimental data of less than 1% for the

case of the saturation densities of the liquid and 5% for the vapor pressure.

Convenient parameterizations for determining orthobaric densities and surface tension.

On the other hand, among the set of research works focused on the study of the LV coexistence curve and surface tension, the contribution of Benet *et al.*³¹ can be mentioned, which force fields such as TraPPE and OPLS for the case of ethane are tested. That work shows that when long-range dispersive interactions are not considered, the predictions differ from the experimental data by up to 40%. In general, the TraPPE model produces better predictions than OPLS. In another relatively recent work, Orea *et al.*³² adjusted the range of triangular well-type interactions for the case of Ar and Xe. For both types of molecules, the reported results for surface tension are in reasonable agreement with the experimental ones, while the predictions for the saturation densities in the liquid branch underestimate and overestimate the experimental data at high and low temperatures, respectively. In a contribution published by Jackson *et al.*³³, the authors examined the interfacial properties of a set of diatomic molecules modeled through a 2CLJ model. The predictions for the coexistence curve and the surface tension agree excellently for the first case and generally overestimate the experimental data for the second one. The molecules explored included CO₂, F₂, N₂, and C₂H₆. In another work focused solely on the calculation of surface tension, Bembek³⁴ used a modified LJ model as an interaction law, in which the free parameters for the molecular size and the attractive energy depend on time. His results exhibited differences within 1% experimental error. Finally, the authors of this manuscript cannot fail to cite the works published by Stöbener *et al.* and Werth *et al.*^{35,36} who presented a multi-criteria optimization^{37,38} which minimizes the relative differences between the results of the molecular model to be explored and the experimental data of the thermodynamic property of interest. Once the minimum of the objective function is found, a set of specific parameters of the molecular model can be identified, which is optimal for determining and predicting the thermophysical property of the study. In these contributions authors applied this methodology to the LJ 12/6 potential of argon and methane and later to a model of Mie(n,6) for carbon dioxide. In the case of methane, Stöbener *et al.*, obtained very good results for the set of thermophysical properties they explored. In particular, for the liquid densities, vapor pressure and surface tension, relative differences with respect to the experimental data of 0.4%, 1.5% and 3.2%, respectively, were reported. These works clearly show that, although the methodology can achieve excellent results for the prediction of some particular thermodynamic property, in general, when it is applied to several objective functions, the different parameterizations obtained are in conflict since they cannot be minimized simultaneously. The basic idea presented by Stöbener *et al.* y Werth *et al.* consists in identifying a Pareto optimal set that

represents those solutions for which the objective function can only be improved by having to accept a decline in at least one other objective function.

The diversity of the results exhibited so far shows that the problem posed in this work is not only limited to the parameterization of the molecular model to be used. There are different factors that have historically played a relevant role, and are even crucial, to obtain adequate representativeness and transferability of different thermodynamic properties. These factors are well highlighted in their works by Trokhymchuk *et al.*³⁹, Orea *et al.*⁴⁰, Goujon *et al.*⁸ and Ghoufi *et al.*⁴¹ include: size effects finite, truncation procedures, long-range corrections, the contribution of 2- and 3-body interaction to the surface tension as well as their corresponding tail corrections.

Taking the aforementioned lines as a context, in this manuscript, new parameterizations are presented for a model of LJ 12/6 capable of reproducing the vapor pressure and surface tension with sufficient precision, but not the orthobaric densities for a set of molecules that include noble gases and methane. In counterpart, the parameterizations reported by Mick *et al.*²⁸ for the set of potentials Mie(n,6) were used to calculate in this contribution the surface tension of the same fluids, which was not reported in the original reference. As mentioned before, such parameterizations exhibited excellent predictions for the LV coexistence curve and vapor pressure. The authors of this manuscript also present a detailed analysis of different parameterizations developed in the last decades for the case of argon, including those of the present work, which clearly exhibits the problem mentioned here. Then, in order to show the predictive capability of the parameterizations presented for the LJ model, the results of binary mixtures made up of the explored molecules are reported. In these calculations, no empirical modifications were added to the combination rules that somehow led to reproducing the experimental evidence. Finally, a particular family of interaction potentials is tested to reproduce the experimental evidence for the aforementioned interfacial properties using a single parameterization. Such molecular models that differ in shape from each other allow us to independently separate their repulsive and attractive contributions by keeping the position of the potential minimum fixed. This flexibility of the molecular model gives one more degree of freedom, so that, at least for argon and methane, it was possible to reproduce with good precision the experimental coexistence curve of the LV, the vapor pressure, and the surface tension from a single parameterization. Effects such as the truncation interaction using a certain cut-off distance has been considered in the present work indirectly through the Zubillaga criterion *et al.*⁴², that takes into account long-range interactions in an acceptable manner. Other effects such as the oscillations present in the system due to the size of the interfacial area for the simulation box, and also, the size of the system have been overcome as will be discussed later, so that the representativeness and transferability of our results lies and focuses on the role played by the parameterizations of the explored molecular models.

The present work is organized as follows: In section II the explored interaction models are presented, as well as the relevant equations to estimate the interfacial properties of interest. Section III describes the methodology and details of the simulations carried out. Sections IV and V give an account of the results and conclusions of the present investigation, respectively.

II. INTERACTION MODELS

The first simulation results of the present manuscript were estimated from the Lennard-Jones 12/6 potential⁴³ to reproduce the experimental data for vapor pressure and surface tension. The LJ potential function is written as

$$u_{LJ}(r, \sigma, \varepsilon) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

where σ y ε are the molecular size and depth of the attractive well, respectively. On the other hand, parameterizations for the Mie family of interactions⁴⁴, that were able to adequately reproduce the LV coexistence curve and the vapor pressure for a set of spherical and quasi-spherical molecules²⁸, were taken up with the objective of examining their predictive capacity to estimate surface tension. The analytical expression to represent the set of interactions of Mie (n , 6) is given as follows:

$$u_{Mie}(r, n, \sigma, \varepsilon) = C_n \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

where σ and ε represent the scale and energy parameters mentioned above. The constant C_n is a normalization factor given by

$$C_n = \left(\frac{n}{n-6} \right) \left(\frac{n}{6} \right)^{\frac{6}{n-6}}, \quad (3)$$

when $n = 12$, the Mie potential function reduces to the molecular model of LJ 12/6.

The Ewald sum method (ESM) or lattice sums⁴⁵, which is a procedure to estimate the long-range interaction during simulations, is used here to calculate the surface tension for a particular thermodynamic state. The data generated with ESM are compared with those obtained by means of the spherically-truncated LJ potential using a cutoff distance of 2.5 nm, to show the reliability of our results. The ESM is applied on the dispersive term of the LJ potential, the original potential energy is developed in terms of infinite series using the complementary error function as a weight function to ensure convergence. This same contribution of the LJ function shows two mathematical terms, one of them is a contribution in real space and the second is written in Fourier

space.

$$\begin{aligned} u_6 &= -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \\ u_6 &= u_{real} + u_{Fourier} \end{aligned} \quad (4)$$

It is necessary to include a particular cut-off distance for each space. From the mathematical expression of the potential energy in the terms of ESM the interaction forces and the pressure components can be calculated. All the mathematical expressions and further details related with the ESM can be found in different contributions^{46,47}.

Finally, a family of interactions is presented, which has recently been proposed from a theory called ANC (Approximate non-conformal theory)^{48,49}, whose predictive capacity allowed us to reproduce the LV coexistence densities, vapor pressure, and the surface tension of argon and methane from a single parameterization. This family of potentials also depends on the classical parameters for the molecular size, δ_0 , which fixes the distance to the minimum of the potential, its depth, ε , and introduces an extra parameter, called softness. In an early version of the theory, called ANC1s, softness systematically and simultaneously modulates the shape of the potential in its repulsive and attractive branches by fixing the position of the minimum. Then, in an extended version of the same theory, called ANC2s,⁵⁰⁻⁵² the softness parameter modulates the repulsive and attractive contributions of the interaction independently through the s_R and s_A parameters. The family of ANC2s potentials is represented by the function

$$u_{ANC2s}(r, \delta_0, \varepsilon, s_R, s_A) = \varepsilon \begin{cases} u_{ANC}(r^*, s_R) & r^* \leq 1 \\ u_{ANC}(r^*, s_A) & r^* > 1 \end{cases} \quad (5)$$

where $r^* = r/\delta_0$ is the intermolecular separation in reduced units and r is the center-center distance between two interacting molecules. In turn $u_{ANC}^*(r^*, s) = u_{ANC}(r^*, s)/\varepsilon$ is a modified Lennard-Jones potential,

$$u_{ANC}^*(r^*, s) = \left\{ \left[\frac{1}{(1 + (r^{*3} - 1)/s)^{1/3}} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1}{(1 + (r^{*3} - 1)/s)^{1/3}} \right]^6 \right\} \quad (6)$$

when $s_R = s_A = 1$ and $\delta_0 = 2^{1/6}\sigma$ the potential ANC2s has the same shape as the potential of LJ 12/6 and then it can be mentioned that they are conformal. Figure 1 shows the change of the repulsive and attractive regions when the softness parameter is modified. When the attractive softness remains constant, the repulsive barrier becomes more pronounced as s_R decreases numerically. In contrast, when the repulsive softness is fixed, the range of the interaction increases as s_A increases numerically. In fact, in the limit when s_R y $s_A \rightarrow 0$, the ANC2s interactions become conformal with the hard-sphere potential. For further reference on the ANC theory, a brief description of the predictive capacity that these interactions have shown in the study of different

thermodynamic properties is presented in the appendix of this work.

III. THEORY AND SIMULATION DETAILS

The numerical simulations carried out in the present manuscript were developed from configurations with $N = 10,000$ molecules initially located in a face-centered cubic (FCC) lattice. The liquid slab was surrounded by vacuum conforming to a parallelepiped cell. The Leap-Frog algorithm was used to evolve the trajectories of the molecules together with the periodic boundary conditions and the minima image convention in three dimensions to simulate an infinite system. The thermostat used was the Nose-Hoover one, while the timestep was $1fs$. The used cut-off distance was $2.5nm$, which according to the discussion made by Zubillaga *et al.*⁴² includes long-range interactions so that the surface tension is estimated with good precision. In Figure 2(a), we show that as the cut-off distance increases, the numerical value of surface tension for argon converges to an average value after $2.5nm$. Although the average value of the surface tension does not coincide exactly with the value obtained when the ESM is considered in the simulations, the size of the uncertainties of both results overlap. The typical dimensions of the simulation cell were $L_x = L_y = 5nm$ and $L_z \approx 50nm$, when the high temperatures were explored, the dimension of L_z was increased so that the system remained heterogeneous. In order to guarantee good representativeness of the surface tension, due to the characteristic oscillations it presents when the size of the interfacial area varies, Figure 2(b) shows that the average value of the surface tension of argon varies by 4%, even when oscillations for $L_x = 5nm$ are bigger compared to the case when interfacial area is larger, which gives reliability to our results.

To reach equilibrium, 4×10^6 simulation steps were performed and then 16×10^6 extra steps were performed to determine the statistics of the thermodynamic properties of interest. Simulations were performed using the GROMACS-2018 software⁵³. To make use of the interaction potentials of Mie and ANC2s, these same functions were tabulated, and the information generated was stored in external files which were read by the software used.

For each system and temperature explored, the liquid-vapor equilibrium densities ρ_{liq} and ρ_{vap} were determined by fitting the calculated average-density profiles $\rho(z)$ to the tangent-hyperbolic form proposed by Chapela *et al.*¹⁷

$$\rho(z) = \frac{1}{2} (\rho_{liq} + \rho_{vap}) - \frac{1}{2} (\rho_{liq} - \rho_{vap}) \tanh\left(2 \frac{z - z_0}{\delta}\right), \quad (7)$$

where z_0 is the position of the equimolar Gibbs surface and δ is a measure of the width of the interface^{54,55}.

On the other hand, the surface tension was estimated through its mechanical definition.

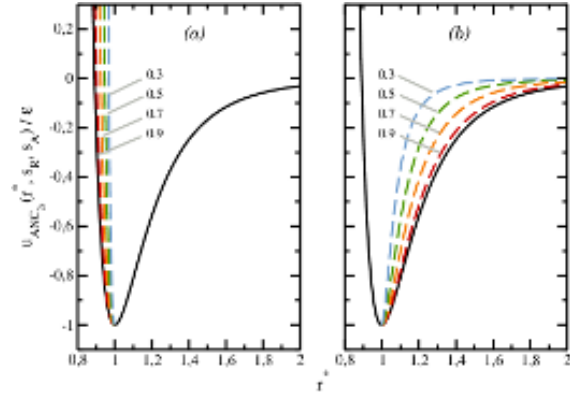


FIG. 1. Non-conformal interactions ANC2s. (a) As the numerical value of repulsive softness decreases, the slope of the repulsive barrier becomes steeper. (b) As the numerical value of attractive softness increases, the intermolecular range becomes larger. In both figures, the continuous line represents the case $s_R = s_A = 1$, which is conformal to the Lennard-Jones 12/6 potential that corresponds to the reference interaction in the ANC theory in its 2s version (ANC2s).

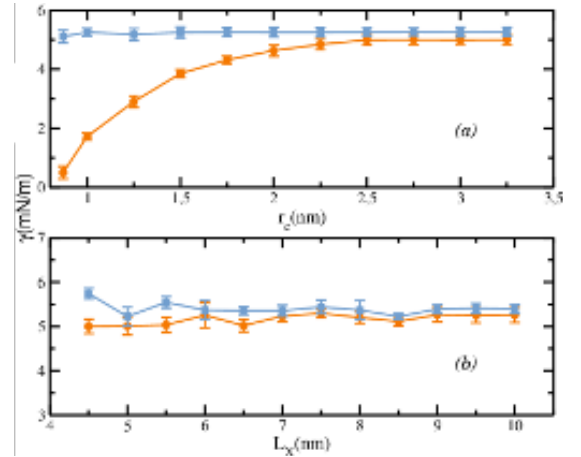


FIG. 2. Surface tension of argon as a function of (a) the cut-off distance and (b) the interfacial area of the simulation box, at $T = 120K$. Both figures show results using the ESM (■) and the conditions considered in this work (●). As can be seen in both figures, as the cut-off distance and the interfacial area increase, the value of the surface tension between both methodologies converges in a good approximation.

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle \right], \quad (8)$$

where L_z is the side perpendicular to the interfacial area $A = L_x \times L_y$. The factor, $1/2$, considers the presence of the two interfaces in the slab. The components of the pressure tensor $P_{\alpha\alpha}$ were estimated through the virial expression.

$$P_{\alpha\beta}V = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta}, \quad (9)$$

where N is the number of molecules, m_i and r_i are the mass and position of the i -th particle^{56,57}.

The vapor pressure, at a liquid-vapor interface, in a state of hydrostatic equilibrium is usually identified with the component normal to the interface^{8,47}, P_{zz} , which is calculated from the virial equation (9). It is worth mentioning that the vapor pressure can also be obtained by calculating the pressure profile using the definition of Irving and Kirkwood^{18,39,58,59}, which is normal to the interface and it is determined by averaging the numerical values of such profile in the vapor phase. Recently, Smith⁶⁰ analyzed the scope of this pressure tensor and showed some improvements to ensure mechanical equilibrium during simulations, which leads to better precision in pressure calculations.

In order to take into account, the cross interactions between different species for the case of the explored binary mixtures, the Lorentz-Bethelot combining rules were used^{61,62}.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (10)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (11)$$

Other combination rules can be found in the literature⁶³⁻⁶⁷, however, these have traditionally been shown to be adequate for reproducing experimental evidence.

Finally, the methodology reported by García-Martínez *et al.*⁶⁸ was followed to reproduce the experimental evidence of surface tension of the pure fluids using the LJ potential, which is inspired by the so-called 3spp and 4spp methods, reported by the same group^{69,70}. Particularly, the surface tension as a function of temperature was calculated and compared with the experimental one. The σ parameter was tuned to modify the slope of the calculated curve in order to obtain two parallel curves, monitoring the vapor pressure at the same time, then the parameter ϵ was modified until both curves collapsed into one. In case of ANC function, the procedure was the same but also it was extended when the softness parameters were included. The repulsive softness allows to improve the densities at the liquid branch, and the attractive softness allows to correct the variations on surface tension, which arise as a result of including the repulsive softness in the interaction potential. This procedure is repeated until satisfactory curves are reached.

IV. RESULTS

The most relevant results of this work are shown below. In the first subsection, a new set of parameterizations for the LJ 12/6

model is presented, which, although capable of reasonably reproducing the vapor pressure and surface tension, exhibited clear deficiencies in reproducing the LV coexistence curve. These results are compared with another set of parameterizations that were adjusted for the family of Mie potentials (n,6), which proved to be adequate to reproduce the vapor pressure and orthobaric densities with sufficient precision, but not so, the surface tension. In the second subsection, a detailed analysis is made of different parameterizations and methodologies that have been developed in recent decades, including those presented in this paper, to estimate the interfacial properties discussed here for the case of argon. In the third subsection, the new set of parameterizations proposed for the LJ model applied to the case of binary mixtures is tested. Finally, the last subsection shows predictions estimated from a set of molecular interactions, called ANC2s, whose flexibility allowed reproducing experimental data for liquid-vapor equilibrium densities, vapor pressure, and surface tension for the argon and methane using only one parameterization.

A. Optimization of LJ parameters

Figure 3 shows molecular simulation results for the LV coexistence densities and vapor pressure estimated from the LJ 12/6 potential model and the set of Mie (n,6) interactions reported by Mick *et al.*²⁸. In the figure, it can be seen that both models, in principle, reproduce the vapor pressure with sufficient accuracy when their predictions are compared with the adjustment made to the data collected from the NIST Chemistry WebBook⁷¹ as a measure of the experimental data. The results estimated from the LJ 12/6 molecular interactions of the present work exhibited average percentage relative differences between 2.36% and 10.68% for krypton and methane, respectively, while the results reported for the Mie model showed differences between 0.77% and 9.11% for neon and methane, respectively. The relative percentage differences were calculated in the traditional way: $\Delta x\% = (|x_{calc} - x_{exp}| / x_{exp}) \times 100\%$.

The same figure shows the LV coexistence curves estimated from both molecular models. The differences between the saturation curves for the vapor estimated through the simulation and the NIST data are apparently almost indistinguishable. However, when the average-percentage relative differences are compared, the parameterizations of the LJ model exhibit differences of up to 11.89%, for the case of neon. In contrast, the results reported by Mick *et al.* exhibited differences, in accordance with the original work of 3.6%. In the case of the liquid saturation curve, the differences between the orthobaric densities estimated from the LJ interactions with respect to those calculated with the Mie model are clear. The results obtained with this last interaction function show differences with respect to the NIST data of less than 0.6%.

Figure 4 shows the results of the LJ and Mie model for the case of surface tension, where clearly, the parameterizations of the present work match very well with the data reported by NIST. The estimated average-relative percentage differences

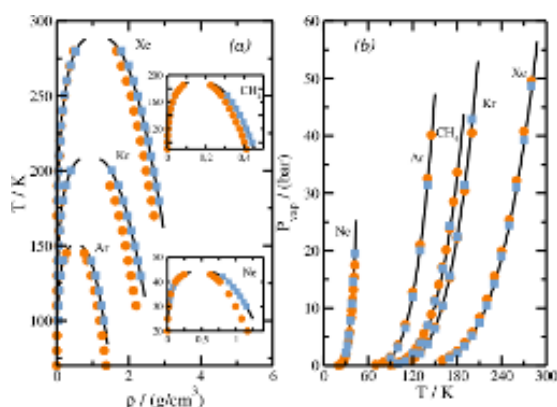


FIG. 3. (a) Orthobaric densities, and (b) vapor pressure estimated from the parameterizations developed in this work for the LJ model (●) compared with the results published by Mick *et al.*²⁸ calculated from the Mie potential (■) and the data reported by NIST (continuous line). Molecules explored include Ar, Kr, Xe, Ne, and CH₄.

for the LJ model ranged from 1.5% to 3.63% for the argon and xenon cases, respectively. In contrast, the simulation results calculated from the parameterizations for the Mie model showed differences between 6.72% and 19.17% for krypton and neon, respectively. In all cases, the predictions estimated with this last molecular model overestimated the data reported by NIST, this fact being more noticeable at low temperatures.

Table I summarizes the average-percentage relative differences exhibited by the explored interfacial properties. In the case of the Mie model, these percentage differences were estimated from the data reported in the original article, which were digitized from their figures. To the vapor branch of coexisting densities, the corresponding differences are very small, so the table reports the differences that Mick *et al.* mentions in his work. The value of the parameters for the LJ potential used for the molecules explored in this work are reported in Table II.

B. Optimized LJ parameters in the context of the problem of molecular thermodynamics of fluids: argon case

In Figure 5, a count of the average-percentage relative differences estimated in the present work is made from results reported by different authors for the vapor pressure and surface tension of argon. Figure 5(a) groups the estimated dispersion from results obtained from different classical molecular models including LJ 12/6, Mie (13,6), Slaman-Aziz and BFW, originally proposed by Barke-Fisher-Watts¹¹ for the vapor pressure. As it can be seen in this figure, the percentage differences varied between 32.44% and 1.99%, which correspond to the parameterizations reported by Al-Matar *et*

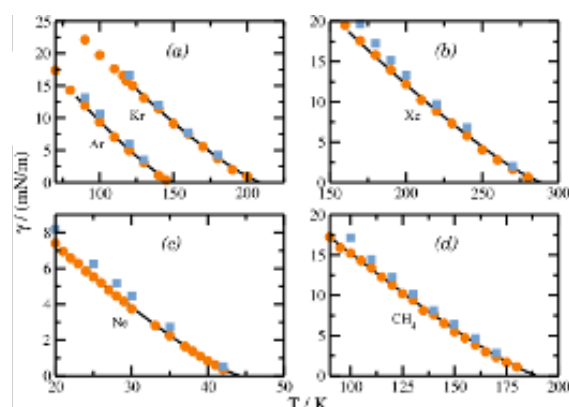


FIG. 4. Surface tension as a function of temperature estimated from the parameterizations developed in the present work for the LJ model (●) compared with the results published by Mick *et al.*²⁸ calculated from the Mie potential (■) and the data reported by NIST (continuous line). The figure includes the predictions for (a) Ar and Kr, (b) Xe, (c) Ne, and (d) CH₄.

TABLE I. Percentage-relative differences for orthobaric densities, vapor pressure, and surface tension estimated from the parameterizations presented in this paper for the LJ model and the results reported by Mick *et al.*²⁸ using the family of Mie potentials.

Molecule	Mie (n,6)				LJ 12/6			
	$\Delta\rho_V\%$	$\Delta\rho_L\%$	$\Delta P_V\%$	$\Delta\gamma\%$	$\Delta\rho_V\%$	$\Delta\rho_L\%$	$\Delta P_V\%$	$\Delta\gamma\%$
Ar	3.60	0.59	2.32	14.05	7.87	9.42	5.89	1.50
Kr	3.60	0.39	1.81	6.72	8.43	12.05	2.37	1.73
Xe	3.60	0.61	1.78	10.58	5.51	7.65	9.56	3.63
Ne	3.60	0.67	0.77	19.17	11.89	14.88	9.87	2.10
CH ₄	3.60	0.24	9.11	10.33	8.83	9.27	10.68	2.85

al. and Nasrabadi *et al.*^{12,13} for the LJ and Slaman-Aziz + ATM models, respectively. In the same figure, it is observed in a qualitative way that the relative percentage differences in vapor pressure are modified when it is estimated through the Slaman-Aziz potential without including the ATM term^{12,72}. These differences are 1.99% and 27.9% when the contribution by triples to the molecular model is included and not, respectively. In turn, Al-Matar reported parameterizations for the LJ model that are a function of temperature. These results exhibited relative differences of up to 32.75% when compared to NIST data. Table III summarizes the parameterizations associated with the set of classical interactions explored and reports the corresponding estimated percentage differences for vapor pressure.

Figure 5(b) shows the dispersion from the simulation data reported by different authors when *ab-initio* potentials were used to estimate the vapor pressure. These models included the bases: PBE, rVV10, av45^{12,73}, as well as the Hloucha and V ∞ Z interactions developed by Leonhard and Deiters¹⁹. In general, the quantum models exhibited larger relative

TABLE II. Scale and energy parameters, σ and ϵ , for the set of molecules explored in this work through interaction LJ 12/6.

	LJ	12/6
Molecule	atomic weight (g/mol)	$\sigma(\text{\AA})$ $\epsilon(K)$
Ar	39.948	3.484 114.933
Kr	83.794	3.765 160.938
Xe	131.293	4.031 222.387
Ne	20.180	2.949 33.809
CH ₄	16.040	3.827 146.108

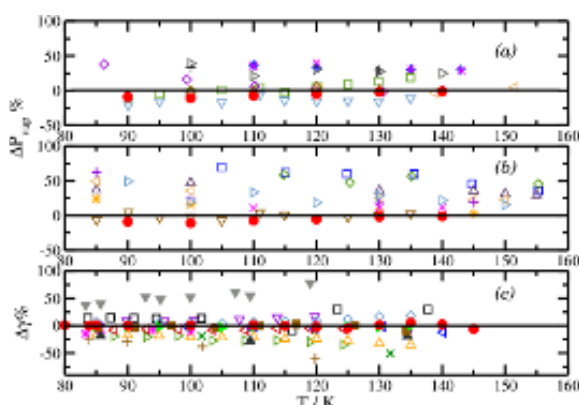


FIG. 5. Relative-percentage differences are estimated in the present work from results reported by different authors in the literature for the vapor pressure and surface tension of argon. (a) The upper panel refers to relative differences resulting from classical and semi-empirical molecular potentials; (b) the middle panel refers to relative differences resulting from *ab-initio* potentials, both for vapor pressure, and (c) the lower panel refers to estimated relative differences for surface tension. The corresponding symbols are related to the different sources consulted in Tables III-V.

percentage differences from the classical potentials. Their relative differences varied between 56.45% and 3.3% for the data reported by Neeraj Rai *et al.*⁷³ (PBE-D3) and Goujon *et al.*⁸ (av45z-ATM), respectively. In Neeraj Rai's original work, the calculations were performed using the non-local van der Waals functional PBE and rVV10, together with the Møller-Plesset perturbation theory⁷⁴⁻⁷⁶. Goujon in his work utilized the *ab-initio* potential developed by Nasrabad, Laghaei and Deiters (NLD)¹². In their calculations, they included the av45z base, which, when used without the ATM term, exhibits percentage differences of 26.8%.

On the other hand, when non-additivity effects of three bodies are considered in the Aziz potential as a result of *ab-initio* researches⁷⁷ in which the three-body potential is separated into short- and long-range components (SAPT), the estimated relative percentage differences were 11.29%. As it can be seen, adding this term instead of ATM in the Aziz potential does not improve the predictions for the vapor pressure. Table IV summarizes the relative percentage differences associated with the different *ab-initio* interaction models examined. In

TABLE III. Parameterizations and relative percentage differences for vapor pressure estimated from classical and semi-empirical molecular models reported by different sources in the literature and this work for the argon case.

Model	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(K)$	$\Delta P_V\%$	Source	Symbol
LJ 12/6	3.405	125.200	32.44	Al-matar <i>et al.</i> ¹³	*
LJ 12/6	$\sigma(T)$ $\epsilon(T)$	32.75		Al-matar <i>et al.</i> ¹³	×
LJ 12/6	3.395	116.790	8.26	Goujon <i>et al.</i> ⁸	□
LJ 12/6	3.420	124.030	23.69	Leonhard & Deiters ¹⁹	+
LJ 12/6	3.405	119.750	9.83	Baidakov <i>et al.</i> ⁵	◇
Mie(13,6)	3.405	122.100	2.32	Mick <i>et al.</i> ²⁸	◁
BFW-ATM	3.361	142.095	15.31	Goujon <i>et al.</i> ⁸	▷
Aziz	3.350	143.235	27.91	Nasrabad <i>et al.</i> ¹²	▽
Aziz-Slaman-ATM	3.356	143.250	1.99	Nasrabad <i>et al.</i> ^{12,72}	△
This work	3.484	114.933	5.89	-	●

both Figures, 5(a) and (b), the relative percentage differences estimated for the simulation results generated in this research work are also included. It is worth mentioning that the parameterizations presented here substantially improve the predictions for the vapor pressure reported by the different authors considered in this analysis.

Figure 5(c) shows the relative percentage differences estimated in this work for the surface tension of argon from results reported in the literature by different authors. The same Figure groups the dispersion estimated from molecular models including LJ 12/6, triangular well, BFW, and the av45z base. These relative differences varied between 53.03% and 1.5%, which correspond to the parameterizations presented by Nijmeijer *et al.* - Chapela *et al.*^{16,17} and the present work. Two data set generated by Baidakov *et al.*⁵ were also included in the Figure 5(c), these results are shown using the open triangles in blue and red for a cut-off distance of 2.6 and 6.78, respectively.

The disparity among the different results reported in the literature is, in some cases, due to, the methodology used to estimate surface tension. For example, Haye and Bruin⁶ estimated the surface tension by integrating over the excess pressure⁷⁸. Authors such as Winkelmann *et al.*⁷⁹, in addition to investigating the influence of the cut-off distance on this interfacial property, included in their study a tail correction term originally proposed by Blokhuis⁸⁰, which allows to estimate the surface tension for the full LJ potential. Other authors, such as Goujon *et al.*⁸, explicitly included the 3-body contribution (ATM) to the interaction potential in their calculations. In addition, from the Kirkwood-Buff approximation^{9,10} the 2- and 3-body contributions to the surface tension were included, $\gamma^{(2B)}$ and $\gamma^{(3B)}$. Finally, they added the corresponding long range corrections, $\gamma_{LRC}^{(2B)}$ and $\gamma_{LRC}^{(3B)}$, respectively. In turn, Holcomb and co-authors used the tail term originally proposed by Chapela *et al.*¹⁷. In contrast, several authors, including this work, estimated the surface tension through the mechanical definition proposed by Irving-Kirkwood⁸¹. Table V summarizes the relative percentage differences associated with the different interaction models

TABLE IV. Parameterizations and relative percentage differences for the vapor pressure estimated from molecular models *ab-initio* reported by different sources in the literature and the present work for the argon case.

Model	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(K)$	$\Delta P_v\%$	Source	Symbol
PBE-D3	3.870	169.835	56.45	Rai <i>et al.</i> ⁷³	□
rVV10	3.770	145.538	55.69	Rai <i>et al.</i> ⁷³	◇
Hloucha	3.810	142.742	34.87	Hloucha ²¹	△
Hloucha-ATM	3.810	145.538	27.9	Hloucha ²¹	+
V ∞ Z	3.740	131.240	29.69	Leonhard & Deiters ¹⁹	◁
V ∞ Z-ATM	3.740	131.240	11.45	Leonhard & Deiters ¹⁹	*
Aziz-SAPT	3.760	143.239	11.29	Bukowski & Szalewics ⁸²	×
av45z	3.770	142.731	26.80	Nasrabad <i>et al.</i> ¹²	▷
av45z-ATM	3.830	114.939	3.30	Goujon <i>et al.</i> ⁸	▽
This work	3.484	114.933	5.89	-	●

examined to estimate surface tension.

As can be appreciated up to this point of the discussion, there are many variants that can be considered for the calculation of surface tension and even for vapor pressure, which gives us an idea of the complexity of the problem posed here. Again, the reader should note that the analysis developed in this subsection has only been performed for argon.

C. Binary mixtures, vapor pressure, and surface tension

To show the scope and predictive capacity of the parameterizations presented in this work for the LJ model, the vapor pressure and surface tension are calculated for specific binary mixtures. Figure 6 shows the behavior of P_{vap} vs T for mixtures of Ar-Kr and Ar-CH₄ at different concentrations, which in turn are compared with respect to their pure components. Although the authors of this manuscript did not find experimental data in this thermodynamic representation with which to compare, it is clear from the figures that the trend of the curves obtained with simulations are correct, and in correspondence with the explored concentrations: $x_{Ar} = 0.2, 0.5$ and 0.8 .

Figure 7 shows the vapor pressure for the Ar-Kr mixture by varying the mole fraction of the second species. The results presented were estimated over a temperature range from 120.49K to 150.99K from bottom to top in the figure. The continuous line in the figure is the result of a fit made on the data obtained with molecular simulation which are identified with empty symbols. Such a line is a guide and allows us to identify the data trend. The lower inset of the figure shows simulation results for the same mixture estimated at $T=115.77$ K, which are slightly underestimated when compared to the experimental data reported by Chiu and Canfield⁸⁷.

The estimated relative percentage differences of the simulation data with respect to the experimental ones were 4.87%.

TABLE V. Parameterizations and relative percentage differences for surface tension estimated by different sources in the literature and the present work for the argon case.

Model	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(K)$	$\Delta\gamma\%$	Source	Symbol
LJ 12/6	3.405	119.750	4.20	Baidakov <i>et al.</i> ⁵	◁
LJ 12/6	-	-	10.93	Haye & Bruin ⁶	▽
LJ 12/6	-	-	34.78	Winkelmann <i>et al.</i> ⁷⁹	×
LJ 12/6	3.395	113.790	25.21	Malfreyt <i>et al.</i> ⁸³	▷
LJ 12/6	-	-	17.08	Vrabec <i>et al.</i> ⁸⁴	□
LJ 12/6	-	-	6.60	Hasse <i>et al.</i> ⁸⁵	◀
LJ 12/6	3.395	116.790	23.20	Goujon <i>et al.</i> ⁸	△
LJ 12/6	3.405	119.000	53.03	Nijmeijer - Chapela ^{16,17}	▼
LJ 12/6	3.405	119.000	4.47	Nijmeijer <i>et al.</i> ¹⁶	◆
LJ 12/6	3.405	119.000	11.21	Chapela <i>et al.</i> ¹⁷	*
LJ 12/6	-	119.800	38.18	Lee <i>et al.</i> ⁸⁶	+
LJ 12/6	3.405	119.000	21.33	Holcomb <i>et al.</i> ¹⁵	▲
PT $\lambda = 2.04$	3.395	116.790	2.98	Orea <i>et al.</i> ³²	■
BFW-ATM	3.361	142.095	8.93	Goujon <i>et al.</i> ⁸	◇
av45-ATM	3.830	114.939	1.63	Goujon <i>et al.</i> ⁸	►
This work	3.484	114.933	1.50	-	●

The upper inset of the same figure shows predictions for the vapor pressure as a function of the second species for the Xe-Kr mixture estimated at $T=161.36$ K. The average relative differences that these results exhibited when compared with the experimental data reported by the same authors were 2.76%.

Figure 8 accounts for the surface tension as a function of temperature for the Ar-Kr and Ar-CH₄ mixtures. Although no experimental data were found for these mixtures with which to compare the simulation results in this representation, they obey the natural tendency regarding the location of the pure species. Concentrations explored include $x_{Ar} = 0.2, 0.5$ and 0.8 . The inset in Figure 8(a) shows predictions for the surface tension of the Ar-Kr mixture as a function of the concentration of the first species, which are compared with data generated by Lee *et al.*⁸⁸ from an average field theory at $T=115.74$ K. The average percentage relative differences estimated for this case were only 1.43%. On the other hand, Figure 8(b) shows simulation data of surface tension as a function of temperature for the Ar-CH₄ mixture compared with experimental data reported by Fuks and Bellemans, estimated at $x_{CH_4} = 0.1734$ and 0.6251 , represented by triangles and crosses, respectively⁸⁹. As it can be seen in the same figure, the simulation data have a very good agreement with respect to the experimental data. The estimated average relative differences were 0.42% and 0.19%, for the smallest and largest concentrations, respectively.

Figure 9 shows the behavior of the surface tension of the Ar-Kr mixture as a function of the concentration of the second species estimated at different temperatures which varied from 120.49K to 150.66K, from top to bottom in the figure. The filled symbols correspond to the results of the simulation of the present work, which are in turn compared with experimental data reported by Wu and Yan⁹⁰ represented by

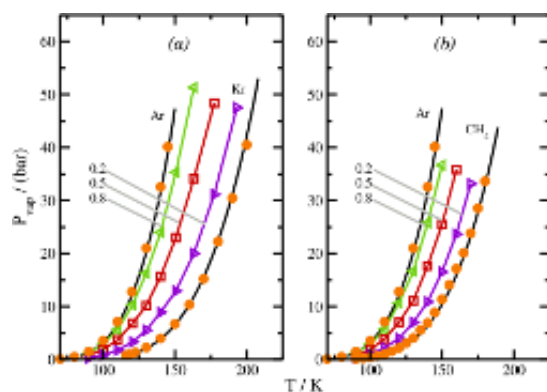


FIG. 6. Vapor pressure as a function of the estimated temperature at different concentrations for the mixture of (a) Ar-Kr, (b) Ar-CH₄. The filled circles and the continuous line refer to the pure components that make up the mixture.

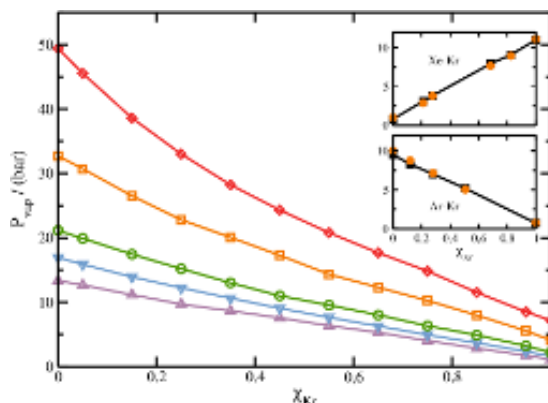


FIG. 7. Vapor pressure as a function of krypton concentration for the Ar-Kr mixture estimated at different temperatures: 120.49K, 125.18K, 129.98K, 140.16K, and 150.99K, from bottom to top in the figure. The bottom and top insets compare simulation results, filled circles, with experimental data reported by Chiu and Canfield⁸⁷, filled squares fitted to a continuous line, for Ar-Kr and Xe-Kr mixtures as a function of second estimated species at $T=115.77K$ and $161.36K$, respectively.

the continuous line that results from the adjustment made to the experimental data. As it can be seen, the agreement of the simulation data with respect to the experimental data is very good. The relative percentage differences varied between 1.47% and 3.73%. The inset of the same figure now shows the behavior of the surface tension of the Ar-CH₄ mixture as a function of the methane concentration. Again, the symbols represent the simulation results of the present work, and the continuous lines are an adjustment to the experimental data reported by Wu and Yan. When the comparison is made at $T = 150.99K$, it is generally observed that the simulation data ($\times$), are slightly underestimated with respect to the experi-

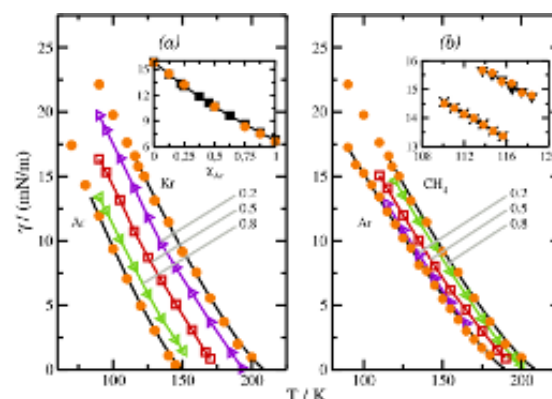


FIG. 8. Surface tension as a function of the estimated temperature at different concentrations for the mixture of (a) Ar-Kr and (b) Ar-CH₄. The filled circles and continuous lines refer to the pure components that make up the mixture. The inset of Figure (a) compares simulation results of the Ar-Kr mixture as a function of the concentration of the first species with respect to experimental data reported by Lee *et al.*⁸⁸, filled squares. The inset of the figure (b) compares simulation data of the Ar-CH₄ mixture as a function of temperature with respect to experimental data reported by Fuks and Bellemans⁸⁹ estimated at $\chi_{CH_4}=0.1734$ and 0.6251 , represented by the triangles and crosses, respectively.

mental data. In contrast, when $T = 179.30K$, the estimated results here (+), slightly overestimated the experimental data. The estimated average relative differences were 1.75% and 8.67%, respectively. As it can be seen, the predictive capacity for the parameterizations optimized in the present work for the LJ molecular model gave satisfactory results for the explored mixtures, without the need to introduce any external parameter in the combination rules used during the simulation that, somehow, forced us to get good results.

D. Optimization of ANC2s parameters

Figure 10 shows results generated from the family of ANC2s potentials for (a) orthobaric densities, (b) vapor pressure, and (c) surface tension of argon. The predictions are compared with results generated with the parameterizations proposed by Baidakov *et al.* for the LJ 12/6 molecular model, and also that the one proposed by Goujon *et al.* for the NLD-*ab-initio*^{5,8}. Furthermore, the results of the different parameterizations are compared with respect to the data collected from NIST.

To show the sensitivity that some thermodynamic properties can exhibit with respect to the molecular parameters of the molecular model to be used, this section reports results for two sets of parameterizations of the ANC2s model for argon, which differ only by the value of the depth of the potential: $\epsilon_1 = 112.05K$ and $\epsilon_2 = 113.25K$. The rest of the free parameters in the potential were kept constant for both parameterizations: $\delta = 3.911\text{\AA}$, $s_R = 1.21$ and $s_A = 0.90$.

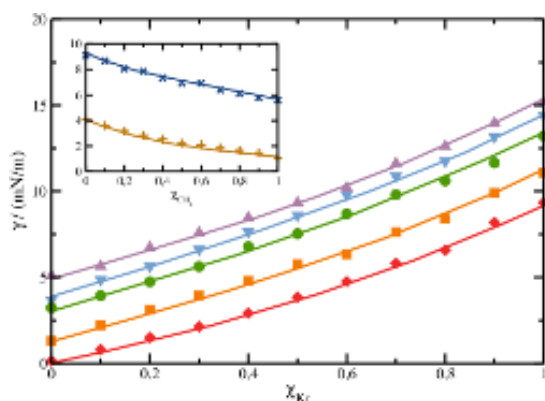


FIG. 9. Surface tension as a function of the concentration of the second species for the Ar-Kr mixture estimated at different temperatures: 120.49K, 125.18K, 129.98K, 140.16K, and 150.66K, from top to bottom in the figure. Filled symbols represent simulation data. The panel of the figure shows predictions of the surface tension for the Ar-CH₄ mixture as a function of the second species estimated at T=150.99K and 179.30K. The continuous lines included in the figure and the panel fit the experimental data reported by Wu and Yan⁹⁰.

In Figure 10(a) the predictions of both parameterizations for liquid-vapor equilibrium densities are shown. The filled circles and the crosses correspond to the first and second parameterizations, respectively. As it can be seen in the figure, both ANC2s parameterizations fit very well with the data reported by NIST (continuous line) and it can even be seen that Baidakov's results slightly overestimate the saturation curves when $T > 135K$, a thermodynamic range that does not explore Goujon. The results estimated in the present work for the orthobaric vapor densities exhibited relative percentage differences with respect to the data collected from NIST of 12.67% and 9.51%, for the first and second parameterization, respectively. Although these differences may be numerically large compared to those curves and symbols shown in the figure, one must not lose sight of the fact that these differences are estimated between quantities that are numerically very small. Perhaps a more representative measure for this purpose can be done through the root mean square deviation (r.m.s) as a measure of the dispersion of the simulation results with respect to the data reported by NIST. When the r.m.s was estimated, it corresponded to 0.17% and 0.11% for the first and second parameterization, respectively. In the case of orthobaric densities of the liquid, the estimated percentage relative differences were 0.85% and 1.47%, for the first and second parameterization, respectively.

The results generated here for vapor pressure are shown in Figure 10(b). Although the results of both parameterizations show good agreement with respect to the NIST data, the results generated from the first parameterization overestimate the vapor pressure in almost the entire range of temperatures analyzed. The estimated relative differences for the first and second ANC2s parameterization were 14.68% and 10.10%,

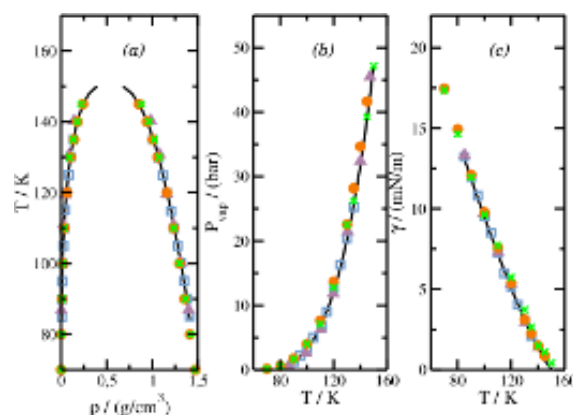


FIG. 10. (a) Orthobaric densities, (b) vapor pressure, and (c) surface tension for argon, estimated from the ANC2s interactions for the explored parameterizations: $\epsilon_1 = 112.05K$ (●) and $\epsilon_2 = 113.25K$ (×) compared with the data reported by Baidakov *et al.* (▲) and Goujon *et al.* (□). The continuous line refers to data collected from NIST.

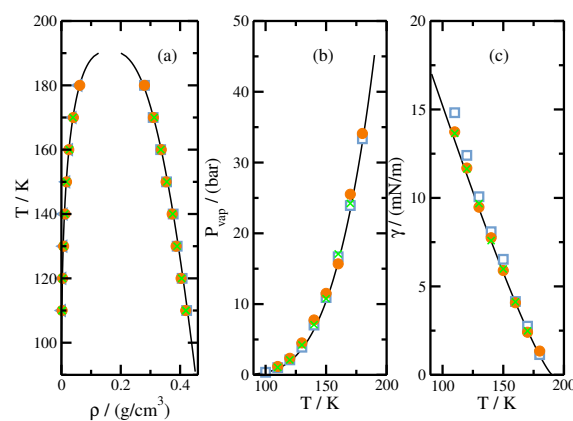


FIG. 11. (a) Orthobaric densities, (b) vapor pressure, and (c) surface tension for methane, estimated from the ANC2s interactions for the explored parameterizations: ANC2s(1) (●) and ANC2s(2) (×) compared with the results obtained in this work using the parameterization proposed by Stöbener *et al.* (□). The continuous line refers to data collected from NIST.

respectively. Again, these relatively large values are due to the relative differences observed at low temperatures when the vapor pressure values are small, contributing considerably to the reported average. When the r.m.s is estimated in the sense discussed above, it corresponded to 0.16% and 0.12% for the first and second parameterization, respectively.

Figure 10(c) shows surface tension as a function of temperature. It can be noticed that the second parameterization of the ANC2s model slightly overestimates the data reported by NIST. For this case, the average percentage relative dif-

ferences exhibited by the first and second parameterizations were 4.06% and 10.34%, respectively. As it can be seen, a difference of approximately 1% in the numerical value of the energy parameter ϵ , for the ANC2s model, leads to small percentage differences with respect to the data reported by NIST for surface tension and simultaneously generates large percentage differences for vapor pressure. This result is natural since the surface tension is calculated in this work through the mechanical definition developed by Irving-Kirkwood using the difference between normal and tangential components of the pressure tensor.

Figure 11 shows the results generated from the ANC2s interactions for (a) the orthobaric densities, (b) the vapor pressure, and (c) the surface tension for the case of methane. These data are compared with simulation results generated using the parameterization proposed by Stöbener *et al.*³⁵ from his minimization method: $\sigma = 3.73\text{\AA}$ and $\epsilon = 149K$. The results of the different parameterizations are compared with respect to the data collected from NIST. Again, for the ANC2s model we report results for two sets of parameterizations. ANC2s(1): $\delta_1 = 3.82\text{\AA}$, $\epsilon_1 = 147.49K$, $s_{1R} = 1.19$ and $s_{1A} = 0.87$ and ANC2s(2): $\delta_2 = 3.81\text{\AA}$, $\epsilon_2 = 149.02K$, $s_{2R} = 1.17$ and $s_{2A} = 0.88$. In Figure 11(a) and (b) the predictions of the orthobaric densities and vapor pressure, using three parameterizations are shown. The filled circles and crosses correspond to the first and second parameterization of the ANC2s model, respectively, while the squares were calculated using the parameterization proposed by Stöbener. As can be seen in both figures, the simulation results match the NIST data very well, which are represented by the solid line. However, when we estimate the relative percentage differences of the simulation data with respect to those collected from NIST, considerable percentage differences can be noted for both vapor densities and vapor pressure, as mentioned before. The explanation of this result is because we are estimating differences between very small quantities, mostly at low temperatures, which contributes considerably to the reported value. Figure 11(c) shows the simulation results for surface tension using the same set of parameterizations, where it can be clearly seen that the Stöbener *et al.* parameterization overestimates the data from NIST in almost the entire temperature range considered.

Table VI summarizes the relative percentage differences exhibited by the results reported by Baidakov, Goujon, and the present work with respect to the NIST data for the interfacial properties of argon discussed here. In the case of the orthobaric densities in the vapor branch estimated by Goujon, the table reports the average difference that the author points out in a general way with respect to the experimental data, for the set of molecules that he explores. Because Baidakov did not report relative differences in the vapor branch for the saturation densities, these were estimated from the digitized data of the original figures generated in his work. The same Table shows the relative percentage differences exhibited by the data generated with the different parameterizations explored here, for the case of methane, and compared with the data taken from NIST.

TABLE VI. Relative percentage differences for orthobaric densities, vapor pressure, and surface tension estimated from the ANC2s interactions, the results reported by Baidakov *et al.*⁵ and Goujon *et al.*⁸ for the argon case. The relative percentage differences estimated from the ANC2s model are analyzed. Additionally, the results obtained here with the parameterization reported by Stöbener *et al.*³⁵ for the LJ potential are analyzed, and also the differences percentages resulting from the minimization methodology, applied to the methane case, Stöbener (1) and (2), respectively.

Ar	Baidakov	Goujon	ANC2s(1)	ANC2s(2)
$\Delta\rho_{vap}\%$	25.17	9.53	12.67	9.51
$\Delta\rho_{liq}\%$	2.53	0.20	0.85	1.47
$\Delta P_{vap}\%$	9.83	3.30	14.68	10.10
$\Delta\gamma\%$	4.20	1.63	4.06	10.34
CH ₄	Stöbener(1)	Stöbener(2)	ANC2s(1)	ANC2s(2)
$\Delta\rho_{vap}\%$	-	7.00	9.20	9.28
$\Delta\rho_{liq}\%$	0.4	0.86	1.18	1.05
$\Delta P_{vap}\%$	1.5	5.63	11.88	10.22
$\Delta\gamma\%$	3.2	7.47	4.56	3.30

V. CONCLUSIONS

New parameterizations for the LJ 12/6 potential capable of reproducing the vapor pressure and surface tension of pure fluids and some of their binary mixtures with sufficient precision are presented in this paper. The reported simulation results were in turn compared with predictions estimated from the set of Mie(n,6) potentials. It was shown that parameter set used in Mie molecular model reproduces the orthobaric densities of the LV and the vapor pressure with very good precision, but it does not reproduce the experimental surface tension, exhibiting differences of up to 19.17% when compared with data collected from NIST. On the other hand, the results derived from the present work were capable of reproducing the vapor pressure and the surface tension with sufficient precision, but not the LV saturation curves; the estimated percentage differences for this case were up to 14.88% when compared with data collected from NIST. Molecules explored included Ar, Kr, Xe, Ne, and CH₄.

To show the complexity of the problem posed in the present research, an exhaustive analysis was made to examine many works published in the literature that estimated the vapor pressure and surface tension of argon from different methodologies and potential models. A great discrepancy between the different results that have been published in recent decades was revealed. The molecular models considered in this study included the interactions of LJ, Mie, Slaman-Aziz, BFW, NDL, Hloucha, as well as different bases used in *ab-initio* potentials. The analysis was quantified through the relative percentage differences estimated through the original results and often not reported by the different authors. In the case of vapor pressure, the percentage differences varied between 1.99% and 56.45% when it was estimated using the Slaman-Aziz models that included the Axildrod-Teller-Muto

term and the rVV10 base, respectively. Particularly, surface tension exhibited differences between 53.03% and 1.50% for parameterizations used together with the LJ model developed by Nijmeijer *et al.* - Chapela *et al.*^{16,17} and the present work, respectively.

In general, it was shown that the parameterizations developed in this work for argon using the LJ model exhibited a very good agreement with respect to the data reported by NIST and the rest of the works analyzed. These relative differences were estimated at 5.89% for vapor pressure and 1.50% for surface tension, as was already mentioned. The results presented here for surface tension were developed without resorting to two- and three-body tail corrections, as well as their corresponding long-range corrections.

On the other hand, and to show the performance of the parameterizations developed in this work for the LJ model, these were tested for the case of binary mixtures, where the well-known Lorentz-Berthelot combination rules were used, without the need to use external artifices in them that somehow lead to good predictions. The mixtures studied included Ar-Kr, Ar-CH₄, and Xe-Kr. The results obtained for the vapor pressure of the Ar-Kr and Xe-Kr mixtures as a function of the second species showed relative differences with respect to the experimental data of 4.87% and 2.76%, respectively. The surface tension of Ar-Kr showed percentage differences of up to 3.73% when its behavior was analyzed as a function of the second species and compared with experimental data. In turn, results for the surface tension of the Ar-CH₄ mixture exhibited differences of 1.75% and 8.67% when it was analyzed as a function of methane concentration at T=150K and 179.30K, respectively.

Finally, and as an alternative solution to the problem mentioned in this manuscript, simulation results estimated from a single parameterization for the ANC2s molecular model were presented, which was capable of adequately reproducing the LV coexistence curve, the vapor pressure, and the surface tension for argon and methane. The generated simulation data for the argon case was compared with results from Baidakov *et al.* and Goujon *et al.*^{5,8} which are a sample of the few works in the literature that estimate the thermodynamic properties discussed here from a single parameterization. For the case of methane, the simulation data generated with the ANC2s function were compared with those also calculated in this work by means of the LJ function and using the parameterization reported by Stöbener *et al.*³⁵. Furthermore, the percentage differences resulting from the minimization methodology that the author reports in his work were included here. All the results reported in the present research work were generated without explicitly including the 3-body interaction for the molecular models explored.

Given the encouraging results obtained through this molecular model, the authors of the present manuscript continue working on the development of different parameterizations for this set of molecular models, such that they are capable of reproducing with sufficient precision at least the interfacial properties discussed here for a large set of molecules. In this way, it is clear that the problem raised in this work and framed in the context of molecular thermodynamics of

fluids continues to represent a challenge for the scientific community that has dedicated efforts to the development of new force fields.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thankfully acknowledge computer resources, technical advice and support provided by Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), a member of the CONACYT national laboratories, with project No. 202303055N. The authors also thank the computer resources and technical support provided by Laboratorio Nacional de Cómputo de Alto Desempeño (LANCAD) through the YOLTLA cluster, grant: 2-2023.

DISCLOSURE STATEMENT

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this paper.

Appendix A: ANC interaction potential

At the end of the 1990s an Approximate non-conformal Theory (ANC) was developed which introduces a family of potentials that depend on the classical parameters of scale and energy more a new shape parameter called softness, which simultaneously modulates the repulsive barrier and the interaction reach. The ANC potentials are represented by the following functional form,

$$u_{ANC}^*(r^*, s) = \left\{ \left[\frac{1-a}{(1+(r^{*3}-1)/s)^{1/3}-a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{(1+(r^{*3}-1)/s)^{1/3}-a} \right]^6 \right\} \quad (A1)$$

where $r^* = r/\delta$ and δ are the position of the minimum, such that $u_{ANC}(r=\delta) = \epsilon$. When $s=1$ the ANC interactions, in their 1s version, are reduced to the Kihara spherical potential with a hard-core diameter $a = 0.09574$ that makes it conformal with the pairwise potential of argon⁹¹. On the other hand, $s=1.13$ results in a potential nearly conformal to the LJ potential 12/6⁴⁸. While in the limit when $s \rightarrow 0$, $u_{ANC}(z, s)$ tends to the hard-sphere potential. The predictive capacity of ANC1s interactions have managed to reproduce within experimental error thermodynamic properties for more than 90 substances and some of their mixtures⁹¹⁻⁹⁹.

In an extended version of this theory, called ANC2s, the softness parameter is considered separately, s_R and s_A , so that the repulsive contributions and attractiveness of the interaction are discriminated independently. This variant of the theory

has been used to study critical and interfacial properties of simple two and three dimensional fluids^{50,51}. On the other hand, the ANC2s interactions also achieved reproduce, within experimental error, the coefficient of shear viscosity for a large set of spherical and quasiperpherical molecules. These estimates were carried out through molecular simulations and the kinetic theory of gases in the Chapman-Enskog approximation⁵². For simplicity, in the ANC2s version of the theory the hard-core appearing in the original ANC potential function is considered zero, such that when $s_R = s_A = 1$ the reference interaction is now the LJ potential 12/6.

- ¹R.J. Sadus, and J.M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.* **104**, 4784 (1996).
- ²R.J. Sadus, *Fluid Phase Equilib.* **144**, 351 (1998).
- ³B.M. Axilrod, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
- ⁴Y. Muto, *Proceed. Phys.-Math. Soc. Japan*, **17**, 629 (1943).
- ⁵V.G. Baidakov, G.G. Chernykh, and S.P. Protsenko, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 315 (2000).
- ⁶M.J. Haye, and C. Bruin, *J. Chem. Phys.* **200**, 556 (1994).
- ⁷D.T. Semironi, and A.R. Azimian, *Heat Mass Trans.* **46**, 287 (2010).
- ⁸F. Goujon, P. Malfreyt, and D.J. Tildesley, *J. Chem. Phys.* **140**, 244710 (2014).
- ⁹S. Toxvaerd, *Prog. Surf. Sci.* **3**, 189 (1972).
- ¹⁰M. Grant, and R.C. Desai, *J. Chem. Phys.* **72**, 1482 (1980).
- ¹¹J. Barker, R. Fischer, and R. Watts, *Mol. Phys.* **21**, 657 (1971).
- ¹²A.E. Nasrabad, R. Laghaei, and U.K. Deiters, *J. Chem. Phys.* **121**, 6423 (2004).
- ¹³A.K. Al-Matar, A.H. Tobgy, and I.A. Suleiman, *Mol. Sim.* **34**, 289 (2008).
- ¹⁴C.D. Holcomb, P. Clancy, S.M. Thompson, and A. Zollweg, *Fluid Phase Equilib.* **75**, 185 (1992).
- ¹⁵C.D. Holcomb, P. Clancy, and J.A. Zollweg, *Mol. Phys.* **78**, 437 (1993).
- ¹⁶M.J.P. Nijmeijer, A.F. Baker, and C. Bruin, *J. Chem. Phys.* **89**, 3789 (1988).
- ¹⁷G.A. Chapela, G. Saville, S.M. Thompson, and J.S. Rowlinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: Mol. Chem. Phys.* **73**, 1133 (1977).
- ¹⁸J.P.R.B. Walton, D.J. Tildesley, and J.S. Rowlinson, *Mol. Phys.* **48**, 1357 (1983).
- ¹⁹K. Leonhard, and U.K. Deiters, *Mol. Phys.* **98**, 1603 (2003).
- ²⁰P.S. Vogt, R. Liapine, B. Kirchner, A.J. Dyson, H. Huber, G. Marcelli, and R.J. Sadus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1297 (2001).
- ²¹M. Hloucha, *Monte-Carlo-Simulationen an polarisierbaren Flüssigkeitsmodellen von Fluormethanen*, Ph.D. thesis, (Universität zu Köln(Aachen: Shaker-Verlag 1998).
- ²²U.K. Deiters, M. Hloucha, and K. Leonhard, *Chemical Thermodynamics, a Chemistry for the 21st Century Monograph, IUPAC Monograph Series*, (Oxford: Blackwell Science, 1999).
- ²³R.A. Aziz, and M.J. Slaman, *Chem. Phys.* **130**, 187 (1989).
- ²⁴R.A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **99**, 4518 (1993).
- ²⁵M. Vlasjuk, F. Frascoli, and R.J. Sadus, *J. Chem. Phys.* **145**, 104501 (2016).
- ²⁶R.P. Feynman, and A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, (Dover, Mineola, NY, 2005).
- ²⁷J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske, and W. Lemming, *Mol. Phys.* **52**, 485 (1984).
- ²⁸J.R. Mick, M.S. Barhaghi, B. Jackman, K. Rushaidant, L. Schwiebert, and J.J. Potoff, *J. Chem. Phys.* **143**, 114504 (2015).
- ²⁹Z. Yang, M.Q. Gong, Y. Zhou, X.Q. Dong, X.D. Li, H.Y. Li, and J.F. Wu, *Sci. China Tech. Sci.* **58**, 650 (2015).
- ³⁰J. Vrabeć, J. Stoll, and H. Hasse, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12126 (2001).
- ³¹J. Benet, L.G. MacDowell, and C. Mendiña, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 5465 (2010).
- ³²M. Bárcenas, Y. Reyes, A. Romero-Martínez, G. Ordiozola, and P. Orea, *J. Chem. Phys.* **142**, 074706 (2015).
- ³³J.G. Sampayo, F.J. Blas, E. de Miguel, E.A. Müller, and G. Jackson, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 4306 (2010).
- ³⁴S.D. Bembek, *J. Chem. Phys.* **124**, 014709 (2006).
- ³⁵K. Stöbener, P. Klein, S. Reiser, M. Horsch, K.-H. Küfer and H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **373**, 100 (2014).
- ³⁶S. Werth, K. Stöbener, M. Horsch, and H. Hasse, *Mol. Phys.* **115**, 1017 (2017).
- ³⁷J.I. Hernández, *Multi-objective Optimization in Mixed Integer Problems: With Application to the Beam Selection Optimization Problem in IMRT*, in: *International Series in Operations Research and Management Science*, (Mensch und Buch Verlag, 2012).
- ³⁸F. Logist, B. Houska, M. Diehl, and J.V. Impe, *Struct. Multidisc. Optim.* **42**, 591 (2010).
- ³⁹A. Trokhymchuk, and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.* **111**, 8510 (1999).
- ⁴⁰P. Orea, J. López-Lemus, and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.* **123**, 114702 (2005).
- ⁴¹A. Ghoufi, P. Malfrey, and D.J. Tildesley, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 1387 (2016).
- ⁴²R.A. Zubillaga, A. Labastida, B. Cruz, J.C. Martínez, E. Sánchez, and J. Alejandre, *J. Chem. Theor. Comp.* **9**, 1611 (2013).
- ⁴³J.E. Lennard-Jones, *Proceed. Roy. Soc. A* **106**, 463 (1924).
- ⁴⁴G. Mie, *Ann. Phys.* **11**, 657 (1903).
- ⁴⁵P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- ⁴⁶N. Karasawa and W. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **93**, 7320 (1989).
- ⁴⁷J. López-Lemus, and J. Alejandre, *Mol. Phys.* **100**, 2983-2992 (2002).
- ⁴⁸F. del Río, J.E. Ramos, and I.A. McLure, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10568 (1998).
- ⁴⁹J.E. Ramos, F. del Río, and I.A. McLure, *Struc. Multidisc. Optim.* **102**, 10576 (1998).
- ⁵⁰M. Fuentes-Herrera, J.A. Moreno-Razo, O. Guzmán, J. López-Lemus, and B. Ibarra-Tandi, *J. Chem. Phys.* **144**, 214502 (2016).
- ⁵¹B. Ibarra-Tandi, J.A. Moreno-Razo, J. Munguía-Valadez, J. López-Lemus, and M.A. Chávez-Rojas, *J. Mol. Liq.* **326**, 115234 (2021).
- ⁵²J.A. Moreno-Razo, J. Munguía-Valadez, E.J. Sambriski, J. López-Lemus, and B. Ibarra-Tandi, *J. Mol. Liq.* **383**, 122012 (2023).
- ⁵³S. Páll, A. Zhmurov, P. Bauer, M. Abraham, M. Lundborg, A. Gray, B. Hess, and E. Lindahl, *J. Chem. Phys.* **153**, 134110 (2020).
- ⁵⁴J.S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, (Dover, Oxford, 1982).
- ⁵⁵B. Ilan, *Chem. Rev.* **96**, 1449 (1996).
- ⁵⁶D. Frenkel, and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, (Academic Press, 2002).
- ⁵⁷M.P. Allen, and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, 2003).
- ⁵⁸B. Ibarra-Tandi, A. Lira, and J. López-Lemus, *J. Mol. Liq.* **185**, 62-69 (2013).
- ⁵⁹I.R. McDonald, and K. Singer, *Mol. Phys.* **23**, 29 (1972).
- ⁶⁰E.R. Smith, *Mol. Sim.* **48**, 57-72 (2022).
- ⁶¹H.A. Lorentz, *Ann. Phys.* **248**, 127, (1881).
- ⁶²D. Berthelot, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, **126**, 1703 (1898).
- ⁶³R.J. Good, and C.J. Hope, *J. Chem. Phys.* **55**, 111 (1971).
- ⁶⁴C.L. Kong, *J. Chem. Phys.* **59**, 2464 (1973).
- ⁶⁵M. Waldman, and A.T. Hagler, *J. Comp. Chem.* **14**, 1077 (1993).
- ⁶⁶J. Delhommelle, and P. Millié, *Mol. Phys.* **99**, 619 (2000).
- ⁶⁷D. Boda, and D. Henderson, *Mol. Phys.* **106**, 2367 (2008).
- ⁶⁸M. García-Martínez, B. Ibarra-Tandi, D.P. Luis-Jimenez, and J. López-Lemus, *Mol. Sim.* **45**, 958-966 (2019).
- ⁶⁹F.J. Salas, G.A. Mendez-Maldonado, E. Nuñez-Rojas, G.E. Aguilar-Pineda, H. Dominguez, and J. Alejandre, *J. Chem. Theor. Comput.* **11**, 683-693 (2015).
- ⁷⁰E. Nuñez-Rojas, V. García-Melgarejo, A. Pérez de la Luz, and J. Alejandre, *Fluid Phase Equilib.* **490**, 1-12 (2019).
- ⁷¹P.J. Linstrom, and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, available at <http://webbook.nist.gov> (retrieved on 2023).
- ⁷²A.E. Nasrabad, *Ph.D. dissertation, University of Köln*, (Köln, Germany, 2003).
- ⁷³H. Goel, S. Ling, B.N. Ellis, A. Taconi, B. Slater, and N. Rai, *J. Chem. Phys.* **148**, 224501 (2018).
- ⁷⁴J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ⁷⁵R. Sabatini, T. Gorni, and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **87**, 041108 (2013).
- ⁷⁶C. Möller, and M.S. Plesset, *Phys. Rev. J. Arch.* **46**, 618 (1934).
- ⁷⁷V.F. Lotrich and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 9668 (1997).
- ⁷⁸D. Boda, K.Y. Chan, and I. Szalai, *Mol. Phys.* **92**, 1067 (1997).
- ⁷⁹M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer, *J. Chem. Phys.* **107**, 9264 (1997).

- ⁸⁰E.M. Blokhuis, D. Bedeaux, C.D. Holcomb, and J.A. Zollweg, *Mol. Phys.* **85**, 665 (1995).
- ⁸¹J.H. Irving, and J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **18**, 817 (1950).
- ⁸²R. Bukowski, and K. Szalewics, *J. Chem. Phys.* **114**, 9518 (2001).
- ⁸³J.C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, and P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B* **115**, 9421 (2011).
- ⁸⁴J. Vrabec, G.K. Kedia, G. Fuchs, and H. Hasse, *Mol. Phys.* **104**, 1509 (2006).
- ⁸⁵S. Werth, S.V. Lishchuk, M. Horsch, and H. Hasse, *Physica A* **392**, 2359 (2013).
- ⁸⁶J.K. Lee, J.A. Barker, and G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* **60**, 1976 (1974).
- ⁸⁷C.-H. Chiu, and F.B. Canfield, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2933 (1971).
- ⁸⁸D.J. Lee, M.M. Telo da Gama, and K.E. Gubbins, *Mol. Phys.* **63**, 1113 (1984).
- ⁸⁹S. Fuks, and A. Bellemans, *Physica* **32**, 594 (1966).
- ⁹⁰S.-T. Wu, and G.-S. Yan, *J. Chem. Phys.* **77**, 5799 (1982).
- ⁹¹I.A. McLure, J.E. Ramos, and F. del Río, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7019 (1999).
- ⁹²F. del Río, J.E. Ramos, and I.A. McLure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4937 (1999).
- ⁹³J.E. Ramos, and F. del Río, and I.A. McLure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2731 (2000).
- ⁹⁴J.E. Ramos, F. del Río, and I.A. McLure, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2634 (2001).
- ⁹⁵F. del Río, B. Ibarra-Tandi, and L. Mier y Terán, *Mol. Phys.* **101**, 2997 (2003).
- ⁹⁶F. del Río, E. Díaz-Herrera, E. Ávalos, and J. Alejandro, *J. Chem. Phys.* **122**, 034504 (2005).
- ⁹⁷E. Ávalos, F. del Río, and S. Lago, *J. Chem. B* **109**, 508 (2005).
- ⁹⁸O. Guzmán, and F. del Río, *J. Phys. B* **40**, 3989 (2007).
- ⁹⁹T. Rodríguez-López, Y. Khalak, and M. Karttunen, *J. Chem. Phys.* **147**, 134108 (2017).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Curiosoando, *¿Qué son las moléculas diatómicas?*, Imagen tomada de: <https://curiosoando.com/que-son-las-moleculas-diatomicas>.
- [2] J. Flores, G. Pinto, National Geographic España, *La tabla periódica, la forma de ordenar los elementos químicos*, https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/tabla-periodica-forma-ordenar-elementos-quimicos_15988.
- [3] QUIMICA.ES, *Halógeno*, <https://www.quimica.es/enciclopedia/Hal%C3%B3geno.html>.
- [4] QUIMICA.ES, *Cloro*, <https://www.quimica.es/enciclopedia/Cloro.html>.
- [5] Barcelonesa, *¿Qué sería de la industria sin el Cloro (Cl)?*, Imagen tomada de: <https://www.barcelonesa.com/es/blog/que-seria-de-la-industria-sin-el-cloro-cl/>.
- [6] QUIMICA.ES, *Bromo*, <https://www.quimica.es/enciclopedia/Bromo.html>.
- [7] SlideServe, *HALÓGENOS GRUPO 17*, Imagen tomada de: <https://www.slideserve.com/nerice/halogenos-grupo-17>.
- [8] H. Rodríguez, National Geographic España, *Propiedades del argón (Ar)*, https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-argon-ar_18652.

-
- [9] LENNTECH, *Propiedades químicas del Kriptón-Efectos del Kriptón sobre la salud-Efectos ambientales del Kriptón*, <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/kr.htm>.
- [10] About us, *Usos del Elemento Químico y Curiosidades del Kriptón*, <https://kriptón.com/about-us/>.
- [11] E. H. Huerta, "*Principios de Termodinámica*", Imagen tomada de: <https://physorgchemblog.wordpress.com/wp-content/uploads/2017/11/unidad.3.pdf>, **2017**.
- [12] F. Q. Rosales, *Tensión superficial del acetonitrilo. C₂H₃N*, Imagen tomada de: Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, **2015**.
- [13] D. M. Heyes, *The Liquid State. Applications of Molecular Simulations*, Wiley series in Theoretical Chemistry, **1998**.
- [14] B. N. Apolinar, "*Propiedades Interfaciales del Ácido Sulfhídrico*", Imagen tomada de: Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, **2017**.
- [15] R. C. Reid, J. M. Praunitz y B. E. Poling, *The properties of Gases and Liquids*, 4^a Ed., New York: McGraw-Hill, **1987**.
- [16] Y. A. Cengel y J. M. Cimbala, *Mecánica de fluidos. Fundamentos y aplicaciones*, 1^a Ed., McGraw-Hill, **2006**.
- [17] Hyperphysics, *Tensión Superficial*, Imagen tomada de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/surten.html>.
- [18] LICEO AGB, *Líquidos y Sólidos. Propiedades de los Líquidos*, Imagen tomada de: <https://www.liceoagb.es/quimigen/liqu2.html>.
- [19] BYJU'S, *Vapour Pressure*, Imagen tomada de: <https://byjus.com/chemistry/liquid-state-vapour-pressure/>.
- [20] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*. Clarendon Press, Oxford, **1981**.
- [21] N. Metrópolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Telle, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087, **1953**.
- [22] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation, From Algorithms To Applications*, Academic Press, **2002**.
-

-
- [23] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, **2017**.
- [24] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2nd ed., Cambridge University Press, **2004**.
- [25] C. A. C. Sánchez, *Adsorción física de moléculas diatómicas*, Imagen tomada de: Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, **2014**.
- [26] G. Gutiérrez, *Elementos de Simulación Computacional*, Imagen tomada de: https://www.researchgate.net/profile/Gonzalo-Gutierrez-4/publication/233856573_ELEMENTOS_DE_SIMULACION_COMPUTACIONAL/links/0912f50c3381c3e985000000/ELEMENTOS-DE-SIMULACION-COMPUTACIONAL.pdf, **2001**.
- [27] L. Verlet, *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Physical Review, 159:98-103, **1967**.
- [28] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, Ney York, NY, USA: McGraw-Hill, **1965**.
- [29] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, **1987**.
- [30] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part 1*, 3rd ed. Oxford, U. K.: Butterworth-Heinemann, **1980**.
- [31] R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical Mechanics*, 3rd ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, **2011**.
- [32] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola and J. R. Haak. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. Chemical Physics 81:3684-3690, **1984**.
- [33] S. Nosé, *A molecular dynamics method for simulations on the canonical ensemble*, Mol. Phys., Vol. 52, pp. 255-268, **1984**.
- [34] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Phys Review. A, 31:1695-1697, **1985**.
- [35] H. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperture*, Chemical Physics 72:2384-2393, **1980**.
-

- [36] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 117:5179-5197, **1995**.
- [37] A. D. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack, J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus, [?]. 102:3586-3616, **1998**.
- [38] M. G. Martin and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B.*, 102:2569-2577, **1998**.
- [39] W. L. Jorgensen, D. D. Madura, C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106:6638-6646, **1984**.
- [40] G. Fernández, Fisicoquímica. Universitatis Chemia, *Oscilador armónico. Mecánica Cuántica*, Imagen tomada de: <https://www.quimicafisica.com/oscilador-armonico-mecanica-cuantica.html>, Editada por GIMP 2.0, **2012**.
- [41] A. I. Sotelo, Slideshare, *Estructura tridimensional de las proteínas*, Imagen tomada de: <https://es.slideshare.net/romypech/2-protenas-ii>, Editada por GIMP 2.0, **2014**.
- [42] J. P. Ryckaert and A. Bellemans, *Chem. Phys.*, 30, 123. **1975**.
- [43] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, Prentice Hall, 3ª Ed.; **1994**.
- [44] M. Born and J. E. Mayer, *Zur Gittertheorie der Ionenkristalle*, *Zeitschrift für Physik*, vol. 75, no. 1, pp.1-18, **1938**.
- [45] T. Kihara, *Reviews of Modern Physics*, 25:831-843, **1953**.
- [46] J. E. Lennard-Jones, *Proceeding of the Royal Society A*, 106:463-477, **1924**.
- [47] J. E. Lennard-Jones, *Cohesion. Proceedings of the Physical Society*, 43, 461-482. **1931**.

-
- [48] La Mecánica Cuántica, *El enlace molecular I*, Imagen tomada de: <http://la-mecanica-cuantica.blogspot.mx/2009/08/el-enlace-molecular.html>, Editada por GIMP 2.0, **2009**.
- [49] H. Lee and W. Cai, *Ewald Summation for Coulomb interaction in a periodic supercell*, Enero, **2009**.
- [50] J. N. Dean R. Wheeler, *A less expensive ewald lattice sum*, Chem. Phys. Letters, Vol. 366, pp. 537-543, **2002**.
- [51] N. Karasawa and W. A. Goddard. III, *Acceleration of convergence for lattice sums*, J. Chem. Phys., vol. 93, pp.7320-7327, **1989**.
- [52] T. Matthey, *Plain Ewald and pme*, Junio, **2005**.
- [53] G. Salin and J-M. Caillol, *Ewald Sums for Yukawa potentials*, J. Chem. Phys. 113-10459, **2000**.
- [54] M. Schoen and S. Klapp, *Reviews in computational chemistry*, Wiley-VCH, Vol. 14, **2007**.
- [55] J. Alejandro, D. Tildesley and G.A. Chapela, *J. Chem. Phys.*, 102-4574, **1995**.
- [56] J. López-Lemus and J. Alejandro, *Thermodynamic and transport properties of simple: fluids using lattice sums: bulk phases and liquid-vapour interfacem*, Mol. Phys. 100,2983-2992, **2001**.
- [57] H. W. Graben, R. D. Present, *Reviews of Modern Physics*. 36:1025-1033, **1964**.
- [58] W. Sutherland, *Philosophical Magazine*, 36:507-531, **1893**.
- [59] J. S. Rowlinson, *Physica A.*, 156:15-34, **1989**.
- [60] J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, J. Fischer, *Fluid Phase Equilibria*, 179:339-362, **2001**.
- [61] J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, J. Fischer, *Fluid Phase Equilibria*, 209:29-53, **2003**.
- [62] G. Gao, W. Wang, X. C. Zeng, *Fluid Phase Equilibria*, 137:87-98, **1997**.
- [63] C. Vega, B. Saager, J. Fischer, *Molecular Physics*, 68:1079-1093, **1989**.
-

-
- [64] F. Kohler, N. van Nhu, *Molecular Physics*, 80:795-800, **1993**.
- [65] C. Kriebel, M. Mecke, J. Winkelmann, J. Vrabec, J. Fischer, *Fluid Phase Equilibria*, 142:15-32, **1998**.
- [66] M. Lísal, R. Budinský, V. Vacek, K. Aim, *Int. J. Thermophys.*, 20:163-174, **1999**.
- [67] J. Vrabec, J. Stroll, H. Hasse, *J. Phys. Chem. B*, 105:12126-12133, **2001**.
- [68] S. Werth, K. Stöbener, P. Klein, K. H. Küfer, M. Horsch, H. Hasse, *Chemical Engineering Science*, 121:110-117, **2015**.
- [69] K. Stöbener, P. Klein, M. Horsch, K. H. Küfer, H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria*, 411:33-42, **2016**.
- [70] J. P. Nicolas, B. Smit, *Molecular Physics*, 15:2471-2475, **2002**.
- [71] J. I. Siepmann, S. Karaborni, B. Smit, *Nature*, 365:330-332, **1993**.
- [72] <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIPdfs/Kapitel-1.pdf>
- [73] F. del Río, J. E. Ramos, I. A. McLure, *J. Phys. Chem.*, B 102, 10568, **1998**.
- [74] J. E. Ramos, F. del Río, I. A. McLure, *Struc. Multidis. Optim.*, 102, 10576, **1998**.
- [75] J. E. Ramos, *Mol. Phys.*, 103, 2323-2334, **2005**.
- [76] M. Fuentes-Herrera, J. A. Moreno-Razo, O. Guzmán, J. López-Lemus, B. Ibarra-Tandi, *J. Chem. Phys.*, 144, 214502 **2016**.
- [77] B. Ibarra-Tandi, J. A. Moreno-Razo, J. Munguía-Valadez, J. López-Lemus, M. A. Chávez-Rajo, *J. Mol. Liq.*, 326, 115234 **2021**.
- [78] J. A. Moreno-Razo, J. Munguía-Valadez, E. J. Sambriski, J. López-Lemus, B. Ibarra-Tandi, *J. Mol. Liq.* 383, 122012 **2023**.
- [79] D. Kirin, S. Dukan, *A Simple Model For the Intermolecular Interactions in Halogene Crystals*, Croatia Chem. Acta 62, 855–859, **1989**.
- [80] K. Stöbener, P. Klein, M. Horsch, K. Küfer, H. Hasse, *Parametrization of two-center Lennard-Jones plus pointquadrupole force field models by multicriteria optimization*, Fluid Phase Equilibria, 411, 33-42, **2016**.
-

- [81] A. D. Buckingham, C. Graham, J. H. Williams, *Electric field-gradient-induced birefringence in N_2 , C_2H_6 , C_3H_6 , Cl_2 , N_2O and CH_3F* , Mol. Phys., 49, 3, 703-710, **1983**.
- [82] R. J. Emrich, W. Steele, *The quadrupole moment of chlorine*, Mol. Phys., 40, 2, 469-475, **1980**.
- [83] H. Dureckova, T.K. Woo, S. Alavi, J.A. Ripmeester, *Molecular dynamics simulation of halogen bonding in Cl_2 , $BrCl$, and mixed Cl_2/Br_2 clathrate hydrates*, Canadian Journal of Chemistry, 93, pp. 864-873, **2015**.
- [84] M. Lísal, K. Aim, *Vapor-liquid equilibrium, fluid state, and zero-pressure solid properties of chlorine from anisotropic interaction potential by molecular dynamics*, Fluid Phase Equilibria, 161, 241-256, **1999**.
- [85] P. A. Straub, A. D. McLean, *Electronic Structure of Linear Halogen Compounds*, Theoret. Chim. Acta., 32, 227-242, **1974**.
- [86] J. H. Williams, R. D. Amos, *An SCF and CI study of the properties of the HCl and Cl_2 molecules*, Chem. Phys. Lett., 70, 162, **1980**.
- [87] C. Graham, D. A. Imrie, R. E. Raab, *Measurement of electric quadrupole moments of CO_2 , CO , N_2 , Cl_2 and BF_3* , Mol. Phys., 93, 1, 49-56, **1998**.
- [88] A. D. King, *Estimates of Molecular Quadrupole Moments From Thermodynamic Properties*, J. Chem. Phys., 51, 1262-1264, **1969**.
- [89] D. E. Stogryn, A. P. Stogryn, *Molecular multipole moments*, Mol. Phys., 11, 4, 371-393, **1966**.
- [90] P. W. Fowler, S. A. Peebles, A. C. Legon, *A Sternheimer-like response property of the bromine molecule: electric field dependence of the Br field gradient*, University of Exeter, Academic Press, **1997**.
- [91] A. D. Buckingham, *Molecular quadrupole moments*, Quart. Rev. Chem. Soc., 13, 183-214, **1959**.
- [92] Molecular Interactions, Einführung in die Physikalische Chemie, <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIpdfs/Kapitel-1.pdf>

-
- [93] E. Y. Omolara Hauwa, *Force field parameters from the soft ϵ equation of state for the molecular simulation of fused molecules*, Ph.D. Thesis, Imperial College, **2014**.
- [94] F. Goujon, P. Malfreyt, D. J. Tildesley, *The gas-liquid surface tension of argon: A reconciliation between experiment and simulation*, J. Chem. Phys. 140, 244710, **2014**
- [95] V. G. Baidakov, G. G. Chernykh, S. P. Protsenko, *Chem. Phys. Lett.* 321, 315 **2000**.
- [96] J. C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B* 115, 9421, **2011**.
- [97] G. Mie, *Ann. Phys.* 11, 657, **1903**.
- [98] D. H. Bowman, R. A. Aziz, C. C. Lim, *Vapor pressure of liquid Argon, Krypton and Xenon*, Can. J. Phys. 47, 267-273, **1969**.
- [99] D. J. Lee, M. M. Telo da Gama, K. E. Gubbins, *The vapour-liquid interface for a Lennard-Jones model of argon-krypton mixtures*, Molec. Phys. 53, 1113-1130, **1984**.
- [100] S. W. Kim, H. Eyring, Y. T. Lee, *Significant Structure Theory Applied to Surface Tension of Binary Liquid Mixtures*, J. Chem. Phys. 51, 3967-3971, **1969**.
- [101] C. Fuks, A. Bellemans, *The surface tension of krypton, methane and their mixtures*, Physica 32, 594-602, **1996**.
- [102] E. W. Lemmon, S. G. Penoncello, *The surface tension of air component mixtures*, Adv. Cryog. Eng. 39, 1927, **1994**.
- [103] D. J. Lee, M. M. Telo da Gama, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 63, 1113, **1984**.
- [104] K. C. Nadler, J. A. Zollweg, W. B. Streett, I. A. McLure, *Surface Tension of Argon+Krypton from 120 to 200K*, J. Colloid. Interf. Sci. 122, 530-536, **1987**
- [105] I. A. McLure, J. E. Ramos, F. del Río, *J. Phys. Chem.*, B 103, 7019, **1999**.
- [106] F. del Río, J. E. Ramos, I. A. McLure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4937, **1999**.
-

-
- [107] J. E. Ramos, F. del Río, I.A. McLure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2731, **2000**.
- [108] J. E. Ramos, F. del Río, I.A. McLure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2634, **2001**.
- [109] F. del Río, B. Ibarra-Tandi, L. Mier y Terán, *Mol. Phys.* 101, 2997, **2003**.
- [110] F. del Río, E. Díaz-Herrera, E. Ávalos, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 122, 034504, **2005**.
- [111] E. Ávalos, F. del Río, S. Lago, *J. Chem. B* 109, 508, **2005**.
- [112] O. Guzmán, F. del Río, *J. Phys. B* 40, 3989, **2007**.
- [113] T. Rodríguez-López, Y. Khalak, M. Karttunen, *J. Chem. Phys.* 147,134108, **2017**.
- [114] National Institute Of Standars and Technology, Datos recabados de: <https://www.nist.gov/>
- [115] B. Nicolás-Apolinar, B. Ibarra-Tandi, J. López-Lemus, D. P. Luís-Jiménez, *Influence of molecular parameters on the representativeness of interfacial properties of simple fluids*, *J. Chem. Phys.* 161, 5, 054711, **2024**.