



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

## TENSIÓN SUPERFICIAL DEL CLORO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

PRESENTA:

**VÍCTOR MÁRQUEZ CHAMORRO**



ASESORES:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2020

## RESUMEN

Mediante simulaciones moleculares se calculó la tensión superficial del cloro en un ensamble canónico. Se modificó el campo de fuerza 2CLJQ propuesto para la molécula diatómica de cloro con la intención de reproducir la tensión superficial experimental y posteriormente hacer predicciones en temperaturas donde no hay datos experimentales disponibles o no existen. Hasta donde sabemos, no hay un campo de fuerza en la literatura capaz de reproducir la evidencia experimental acerca de la tensión superficial en un amplio rango de temperaturas. Se modeló la molécula de cloro como una molécula rígida de tres sitios donde se asignó las cargas parciales y sólo los átomos de cloro tienen parámetros de cohesión y de tamaño. Las contribuciones cinética y virial de la presión fueron tomadas en cuenta para estimar la propiedad interfacial de interés y se hizo la comparación con aquella expresión matemática para la tensión superficial usada en publicaciones científicas donde la parte cinética es omitida con el argumento que la tensión superficial de la parte cinética es nula por la propiedad de isotropía. Se hizo un análisis a la variación de la temperatura como función de la temperatura.

## ÍNDICE

1. <i>Antecedentes</i> . . . . .	9
2. <i>Molécula de cloro</i> . . . . .	11
2.1 Moléculas homonucleares diatómicas . . . . .	12
3. <i>Metodología: Dinámica molecular</i> . . . . .	14
3.1 Algoritmo de integración . . . . .	19
3.2 Condiciones de frontera periódicas . . . . .	20
3.3 Energía potencial . . . . .	23
3.3.1 Van der Waals . . . . .	24
3.3.2 Lennard Jones . . . . .	27
3.3.3 Coulomb . . . . .	27
3.4 Cuadrupolos . . . . .	28
3.5 Método de sumas de Ewald . . . . .	30
3.5.1 Particle Mesh Ewald . . . . .	31
4. <i>Modelo de la molécula</i> . . . . .	33
4.1 MEP . . . . .	35
4.1.1 Sitio virtual . . . . .	36
5. <i>Calculo de la propiedades termodinámicas</i> . . . . .	37
5.1 Densidades del equilibrio líquido-vapor . . . . .	37
5.2 Presión . . . . .	38
5.3 Tensión superficial . . . . .	40

---

6. *Resultados y discusión* . . . . . 42

## INTRODUCCIÓN

En la literatura podemos ver que hay solo 7 moléculas diatómicas compuestas de dos átomos de una misma naturaleza y que son llamadas moléculas homonucleares. Por el contrario, si la naturaleza de los átomos que constituyen a las moléculas diatómicas es diferente, entonces a dichas moléculas se les conoce como heteronucleares. En el primer grupo de moléculas diatómicas podemos hallar al oxígeno ( $O_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), flúor ( $F_2$ ), bromo ( $Br_2$ ), hidrógeno ( $H_2$ ), yodo ( $I_2$ ) y cloro ( $Cl_2$ ) [1, 2, 3]. Por otra parte, en el segundo grupo de moléculas diatómicas podemos encontrar al fluoruro de hidrógeno ( $HF$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ) y el óxido nítrico ( $NO$ ), entre otras moléculas. Particularmente, el cloro se encuentra ubicada en el grupo de los halógenos en la tabla periódica de los elementos, esto quiere decir que puede formar sales. En condiciones termodinámicas de temperatura ambiente y una atmósfera de presión, el cloro se encuentra en fase gaseosa con un color amarillo-verdoso. Dicho gas es más pesado que el aire y es sumamente perjudicial para la salud (neurotóxico) [1, 2, 3].

La molécula de cloro no se encuentra en la naturaleza en estado puro, debido principalmente, a que ésta reacciona con rapidez con muchos elementos y compuestos químicos. A menudo, se halla a la molécula de cloro formando parte de compuestos tales como los cloruros y cloratos. Por ejemplo: el cloruro de sodio que es la sal común, también se encuentra disuelto en el agua que es el caso de mares y océanos. Un uso común es como un agente blanqueador (de la pulpa para producir papel), un agente oxidante y como desinfectante. También se usa para potabilizar el agua disolviendo esta molécula en la misma, aunque sólo es parcialmente soluble en agua (aproximadamente 6.5 g de cloro por litro de agua a  $T = 25^\circ C$ ), ya que en parte reacciona químicamente formando ácido hipocloroso ( $HClO$ ) [1, 2, 3].

---

Con la intención de contar modelos confiables de moléculas diatómicas, nos planteamos el reto de obtener un modelo del cloro que reproduzca la tensión superficial experimental en un amplio rango de temperatura para posteriormente usar dicho modelo y analizar mezclas con otras moléculas, tales como el  $Br - Cl$ , o sus compuestos cristalinos en forma de clatratos. De manera particular nos interesa estimar y analizar la tensión superficial como función de la temperatura del fluido puro de cloro. Desde el punto de vista de simulación molecular, es posible modelar de manera adecuada una molécula diatómica siempre y cuando su función de interacción tenga en cuenta su geometría y algunas propiedades físicas, tales como el dipolo eléctrico y/o el cuadrupolo eléctrico. En la literatura encontramos modelos atómicos del cloro que toman en cuenta un cuadrupolo eléctrico 2CLJQ [4], y modelos que toman en cuenta sólo la interacción de Van der Waals [6]. Dichos modelos reproducen datos experimentales de la tensión superficial a temperaturas relativamente altas. Por lo que es necesario determinar un nuevo campo de fuerza que permita reproducir datos experimentales tanto en temperaturas relativamente bajas como altas. Queremos determinar un campo de fuerza para el cloro que nos permita reproducir la tensión superficial experimental en un amplio rango de temperaturas, como fluido puro. A diferencia de modelos ya propuestos en la literatura, en este trabajo usaremos un modelo de tres sitios: dos átomos de cloro y un sitio virtual ubicado en el centro de masas de la molécula. Donde a cada átomo de cloro se le asigna una carga parcial  $q$  y al centro de masas  $-2q$ .

## 1. ANTECEDENTES

La molécula de cloro es relevante en procesos químicos y físico-químicos. La tensión superficial de dicho fluido ha sido objeto de estudio de manera teórica, experimental y de simulación por computadora. Desde el punto de vista de la simulación molecular, podemos ver en la literatura que hay más de un modelo, pero no todos ellos reproducen la tensión superficial experimental.

En la literatura podemos ver el campo de fuerza del cloro propuesto por Alejandro y colaboradores [6] que arroja una tensión superficial cercana al experimento a temperaturas de 150 a 350 K. Dicho modelo de molécula es rígido y usa dos sitios de interacción. Además, no incluye interacción de largo alcance debido a cargas parciales vía el potencial de Coulomb; en cambio solo usa interacciones de Van der Waals mediante el potencial de Lennard-Jones. Por otro lado, encontramos también el modelo llamado 2CLJQ [4] propuesto por Vrabc y colaboradores, dicho modelo consiste en tres sitios de interacción, uno de los cuales es un sitio virtual donde está alojada una carga parcial que hace que la molécula sea electroneutra, es decir, la suma total de las cargas parciales es cero. Este último modelo arroja datos de la tensión superficial muy alejados de los experimentales.

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

**Hipótesis** La interacción efectiva de Van der Waals y de carga eléctrica es suficiente para reproducir datos experimentales de la tensión superficial del cloro. La elección de los parámetros del potencial Lennard-Jones es relevante pues nos permitirá reproducir la tensión superficial experimental en un amplio rango de temperaturas a través de la dinámica molecular. Es fundamental la determinación de las cargas parciales a partir del dato experimental del cuadrupolo eléctrico de la molécula.

**Objetivo general** Calcular la tensión superficial del cloro para un amplio rango de temperaturas.

### **Objetivos particulares**

Modificar campos de fuerza existentes para el cloro.

Buscar datos experimentales confiables del cuadrupolo eléctrico permanente.

Calcular la tensión superficial del cloro.

Determinar si es posible reproducir los datos experimentales de la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor a la vez, reajustando los parámetros del potencial de Lennard-Jones sin modificar las cargas parciales.



simulaciones [1].

El cloro es uno de los cuatro elementos químicos estrechamente relacionados que han sido llamados halógenos, por su afinidad con el sodio que les permite formar sales con características muy semejantes a la sal común.

### 2.1 Moléculas homonucleares diatómicas

Una molécula diatómica es aquella formada únicamente por dos átomos, ya sea del mismo elemento (homonucleares) o distinto elemento químico (heteronucleares). Las moléculas diatómicas homonucleares forman enlaces apolares y covalentes, esto es, que ambos átomos poseen igual electronegatividad (es decir, no existen cargas en los extremos de la molécula), por lo tanto, las moléculas diatómicas homonucleares no tienen dipolo, sin embargo, tienen un cuadrupolo eléctrico permanente. Una molécula diatómica tiene 6 grados de libertad: 3 de traslación, 2 de rotación y 1 de vibración (Fig. 2.2)

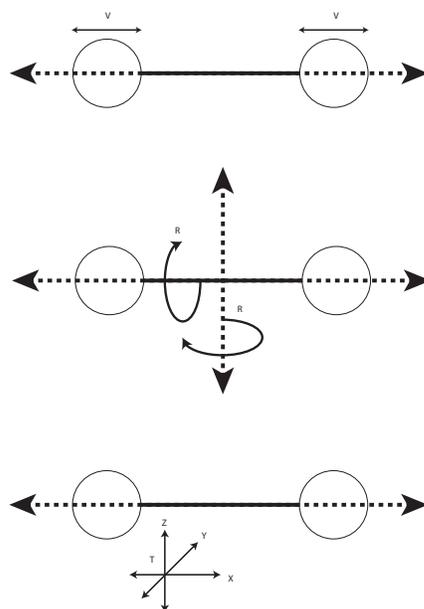


Fig. 2.2: Diferentes formas de visualizar los tres grados de libertad de una molécula diatómica.  
T=Movimiento Traslacional, R = Movimiento Rotacional, V = Movimiento Vibracional

A los movimientos vibratorios los consideramos como un resorte, pero para este trabajo no consideramos todos los grados de libertad, ya que cada uno de ellos agrega mas variables y por ende mayor complejidad a la simulación, es cierto que al ignorar estos movimientos perdemos información del sistema, pero la aportación de este movimiento a los resultados es mínima es por ello que nos podemos permitir prescindir de ellos, es decir, que estamos usamos un modelo de “molécula rígida”.

Los grados de libertad resultan ser muy importantes ya que a través de ellos se aplica el *teorema de equipartición*. En mecánica estadística y física clásica, el teorema de equipartición es una fórmula general que relaciona la temperatura de un sistema con su energía media. La idea central de la equipartición es que, en equilibrio térmico, la energía se reparte en partes iguales entre sus varias formas, y para nosotros es de vital importancia calcular correctamente la energía del sistema, ya que debemos corroborar que el principio de la conservación de la energía se conserve en todo momento.

### 3. METODOLOGÍA: DINÁMICA MOLECULAR

La dinámica molecular, es una técnica de simulación por computadora en la que se permite que átomos y moléculas interactúen por un período. El espectacular desarrollo de los ordenadores y de las técnicas computacionales ha permitido el uso de modelos teóricos para el estudio de todos aquellos problemas relacionados con la geometría y la energía de las moléculas. De hecho, se podría llegar a modelar con exactitud cualquier sistema biológico con suficiente poder de cálculo y un alto nivel de teoría.

La descripción mas rigurosa de un sistema viene definida por la *mecánica cuántica* que toma en cuenta a los electrones en sus cálculos, las propiedades dependen de la distribución electrónica y la reactividad química (ruptura y formación de enlaces). Sin embargo, su uso se limita a simular centenares de moléculas como máximo. Por otro lado la *mecánica molecular* ignora a los electrones y calcula la energía de las moléculas en función de la disposición de los núcleos atómicos. La *dinámica molecular* se basa en los principios de la mecánica clásica para generar trayectorias de puntos que evolucionan con el tiempo siguiendo la segunda ecuación de Newton. Este es método determinista, el estado de un punto de la trayectoria permite predecir el estado del siguiente, a esto se le conoce como *algoritmo de integración* [31].

Cuando hacemos simulaciones siempre nos encontramos con ciertas limitantes, como la cantidad de átomos que podemos incluir dentro de la simulación, además de que siempre va a existir una superficie o fronteras dentro del sistema, y que debemos considerar. Una primera alternativa muy sencilla es suponer que nuestro sistema esta rodeado por un vacío. Seguir esta suposición genera un gran error, ya que nosotros deseamos calcular las propiedades dentro del bulto, y nuestros átomos o moléculas en la superficie generarán un desbalance de

---

las fuerzas, y esto distorsionará la estructura que generalmente nos encontraríamos dentro del bulto, es decir, si nosotros nos encontramos interesados en sistemas macroscópicos, entonces los efectos producidos en la superficie no son los deseados, por lo tanto debemos eliminar estas interacciones dentro de nuestra simulación. Para lograr esto nuestra segunda alternativa es usar las condiciones de frontera periódicas, esto nos permite reducir los fenómenos superficiales, pero en un sistema infinitamente periódico es imposible calcular la interacción entre todas nuestras partículas e imágenes periódicas utilizando de manera directa la ley de Coulomb. Para tratar este problema solo consideramos las interacciones que se dan dentro de cierto radio de corte. Para poder incluir todas las interacciones del sistema periódico, se aplica de forma diferente la ley de Coulomb, esta se divide en dos funciones, la primera parte decae muy rápido y es de corto alcance, y la segunda en una función de largo alcance pero atenuada y que es adecuada para resolver a través de métodos de Fourier. De todos esos métodos el más utilizado es el método de las sumas de Ewald. Todos estos problemas son las bases de la dinámica molecular y cada uno de ellos serán tratados a detalle dentro de este capítulo.

Por otra parte los datos de la tensión superficial se generan a través de la dinámica molecular. Dicha técnica consiste en estimar posiciones y velocidades finales de sistemas moleculares a partir de posiciones y velocidades iniciales, usando como ecuación de movimiento a la solución de la segunda ley de Newton.

La dinámica molecular es un método sencillo, rápido, y es capaz de usar sistemas muy grandes incluyendo enzimas. Es capaz de dar energías muy aproximadas, si los parámetros son los correctos. Una desventaja es que en la Dinámica Molecular los parámetros se derivan de sistemas en su estado base, así que es incapaz de simular formación de enlaces o rompimientos de estos. Los cálculos empleados usan la Aproximación de Born Oppenheimer, que básicamente describe las energías de la molécula en términos de su posición nuclear. Esto es mejor conocido como Superficie de Energía Potencial [13].

La mecánica molecular implica los siguientes pasos:

- **Construir un modelo.**

Quizás el paso mas importante, ya que elegir correctamente un modelo determinara drásticamente los resultados, como mas adelante se mencionara se optó por un modelo de tres sitios donde uno de ellos es un sitio virtual, esto nos facilitara tratar correctamente con las cargas de la molécula.

- **Configuración inicial.**

Se asignan las velocidades y posiciones de cada molécula, esto se hace al reproducir la posiciona y velocidad de una molécula de cloro, que se encuentran en el archivo *Cl2.gro*, esto nos creara el archivo *file.gro*. Después asignamos los valores de temperatura, radio de corte y numero de moléculas, estos valores se incluirán en el archivo *file.mdp*, aquí también incluimos que tipo de termostato, barostato y algoritmo de integración deseamos usar. Las velocidades son ajustadas para que el momento total del sistema sea cero [9].

- **Minimizar la energía de la molécula a través de variar los grados internos de libertad.**

Después de comenzar la simulación dejamos que el sistema alcance el equilibrio, y caracterizar el equilibrio no es una tarea fácil, el sistema a lo largo de los pasos de simulación comenzara a relajarse. Los parámetros que usamos para monitorear el sistema y observar cuando este se a estabilizado son: la energía cinética, la energía potencial, las velocidades, la temperatura y la presión. Debemos tomar en cuenta que cada uno de estos parámetros alcanzan su equilibrio a diferentes velocidades, y si no tenemos esto en consideración, podemos llevarnos gran parte de la simulación en esperar a que el sistema encuentre este equilibrio, y es que es de suma importancia llegar al equilibrio de forma rápida porque es allí donde obtenemos los cálculos de las propiedades que nos interesan. Podemos acelerar la llegada del equilibrio a nuestro sistema si le damos una temperatura elevada de inicio a nuestro sistema, y posteriormente enfriarlo a través de reescalar las velocidades, tenemos que tener precaución debido a que a muy altas temperaturas podemos tener inestabilidad

numérica.

- **Ajustar las coordenadas internas, y volver a minimizar la energía para encontrar otros estados de energía.**

Como ya sabemos de Física Estadística, un sistema siempre tiende al equilibrio y a su estado de mínima energía, y ese es el principio en el que se basa la dinámica molecular para saber cual de todos los posibles estados del sistema seguir, esto lo hace como ya lo mencionamos, a través de reescalar velocidades.

- **Resultados.**

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio se deja evolucionar al sistema un cierto tiempo adicional, guardando la información que se obtiene en cada paso para luego ser analizada. A esta etapa se le conoce como etapa de producción de resultados.

La dinámica molecular no es perfecta para simular todo tipo de fenómenos, su simpleza implica ciertas limitaciones y a continuación enunciamos algunas de estas limitantes de este método:

- La simulación es clásica

Debido a que el software usa las ecuaciones de movimiento de Newton implica que usamos la mecánica clásica para describir el movimiento de nuestras partículas, es una forma de estudiar casi cualquier sistema a temperaturas normales, pero existen fenómenos que escapan del estudio de la mecánica clásica. Por ejemplo, el movimiento de los protones del hidrógeno, es en muchos casos parte de la mecánica cuántica ( Efecto túnel) , casos como este no pueden ser explicados mediante la mecánica clásica, el helio líquido a bajas temperaturas es un caso más donde la mecánica clásica falla.

- Los electrones están en estado base

Dentro de la dinámica molecular se usan campos conservativos, es decir, está en función únicamente de la posición de los átomos, esto significa que el movimiento de los electrones no

---

es considerado, así que suponemos que los electrones cambian su dinámica instantáneamente cuando las posiciones atómicas cambian (Aproximación de Born-Oppenheimer, esta aproximación parte del hecho de que la masa del electrón es alrededor de 2000 veces más pequeña que los nucleidos, esta gran diferencia de masas permite al electrón responder inmediatamente al movimiento de los nucleidos, lo que nos permite separar los hamiltonianos de los electrones y nucleidos).

- Los campos de fuerza son aproximados.

El campo de fuerzas es modificado a través de sus parámetros, que son propuestos por el usuario según las necesidades, el estado termodinámico o el conocimiento del sistema que se tenga. Es por ello que los resultados dependen en su mayoría por el campo de fuerzas propuesto.

- El campo de fuerzas es un par aditivo.

Por lo regular solo se utiliza el termino por pares del potencial de interacción intermolecular (entre moléculas), que es un potencial efectivo. El siguiente termino del potencial involucra una interacción entre tres átomos que involucra mas tiempo de computo, pero a cambio se mejora la precisión.

- Las interacciones de largo alcance son truncados.

Generalmente se trunca la interacción de largo alcance del potencial de interacción debido a que entre mas grande es el radio de corte mas preciso es el calculo pero el tiempo de computo que se requiere crece de manera no lineal y es mas parecido a una función exponencial. Sin embargo existen métodos que nos permiten calcular la interacción de largo alcance completa usando un radio de corte pequeño en el espacio real y otro radio de corte un poco largo en el espacio de Fourier. Precisamente esta ultima parte es la que consume mas tiempo de computo, ya se ha acertado dicho tiempo de computo aplicando la transformada rápida de Fourier. Un ejemplo es el Método de Sumas de Ewald que es muy útil al calcular la tensión superficial.

- Las condiciones de frontera no son naturales

Al usar las condiciones periódicas de frontera, la idea es simular un sistema infinito tratando de emular un sistema real, aunque está la limitante del efecto de tamaño finito, pues se puede obtener valores termodinámicos imprecisos si se usa un número de moléculas pequeño.

### 3.1 Algoritmo de integración

Los algoritmos numéricos utilizados en la integración de las ecuaciones dinámicas deben cumplir una serie de requisitos, entre los cuales podemos destacar: ser rápidos, dado que van a ser utilizados iterativamente, proporcionar estabilidad al sistema con incrementos temporales  $\Delta t$  relativamente grandes, dar lugar a una buena conservación energética, y ser fáciles de programar.

En general, el tiempo de cálculo requerido para la determinación de la fuerza resultante sobre cada partícula del sistema es muy superior al tiempo empleado por cualquiera de los algoritmos de integración para determinar las velocidades y las posiciones. Por tanto, la rapidez de cálculo es un factor poco determinante a la hora de su elección. Por el contrario, los algoritmos que proporcionen una buena conservación energética con incrementos temporales relativamente grandes son muy útiles, pues permiten estudiar procesos físicos muy lentos con un número relativamente pequeño de integraciones.

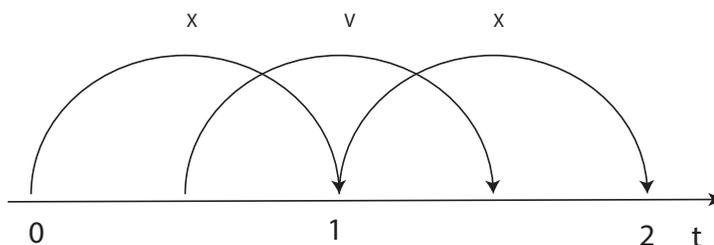


Fig. 3.1: Método de integración Leap-Frog. El algoritmo es llamado Leap-Frog porque las posiciones ( $x$ ) y velocidades ( $v$ ) están saltando como una rana, una detrás de otra.

Existen varios métodos, para este trabajo se usó el algoritmo de **leap-frog** [7], que es el método que el software que utilizamos para la simulación (Gromacs) emplea por defecto.

Como observamos en la figura 3.1 la velocidad se calcula en pasos intermedios, es decir, mientras que la posición se calcula en el tiempo  $t$ , las velocidades se calculan en un tiempo  $t - \frac{1}{2}\delta t$

$$v(t + \frac{1}{2}\delta t) = v(t - \frac{1}{2}\delta t) + \frac{\delta t}{m}\mathbf{F}(t), \quad (3.1)$$

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t + \frac{1}{2}\delta t). \quad (3.2)$$

Este algoritmo realiza los siguientes pasos: primero calcula la velocidad en el tiempo  $t - \frac{1}{2}\delta t$  y la fuerza en un tiempo  $t$ , para así obtener la velocidad en el tiempo  $t + \frac{1}{2}\delta t$  (eq. 3.1) y a continuación usar esta velocidad junto con la posición en el tiempo  $t$  para finalmente encontrar la nueva posición  $r(t + \delta t)$ , esto se convierte en un ciclo que se repetirá durante el tiempo de simulación que el usuario indique. De forma adicional se van guardando datos sobre posiciones, velocidades, presiones, fuerzas, temperaturas, etc. Una vez terminado el ciclo se calculan los diferentes promedios.

### 3.2 Condiciones de frontera periódicas

Al intentar simular un sistema debemos tener en cuenta que no es lo mismo simular un sistema finito a un sistema infinito, y es bastante claro, que no somos capaces de simular un sistema tan grande, así que, ¿Que tan grande tiene que ser un sistema para reproducir el comportamiento de un sistema infinito?. Una de las posibles soluciones es implementar condiciones de frontera periódicas, un truco matemático (líneas de código) que se usa para simular un sistema infinito, aquí nuestra caja de simulación se replica a lo largo de todo el espacio.

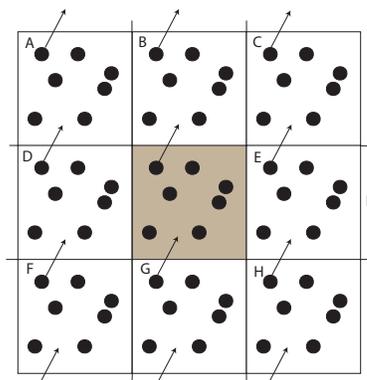


Fig. 3.2: Representación de Condiciones de Frontera periódicas en 2 dimensiones. Cuando una partícula abandona la caja central (caja original), una partícula imagen la reemplazará. Las cajas imagen están etiquetadas con letras.

Durante la simulación, cuando una molécula se mueve en nuestra caja original (figura 3.2), su imagen periódica se mueve exactamente de la misma forma [8]. En el momento en que una molécula deja su caja otra molécula de las cajas vecinas entrará, por lo tanto cuando en nuestra caja original sale una molécula por una cara, otra molécula entrará por la cara opuesta. Debemos recalcar que no es necesario almacenar las coordenadas de todas las moléculas imagen, solo nos ocupamos de las moléculas en la caja original.

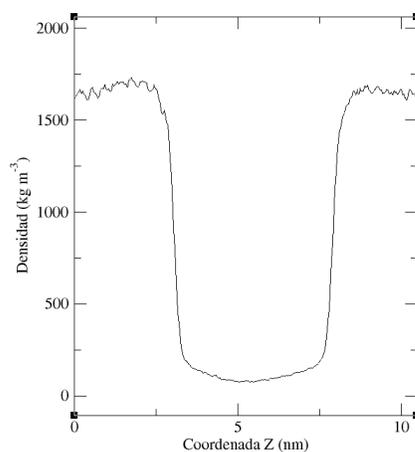


Fig. 3.3: Perfil de densidad

Así que ahora las paredes de nuestra caja original prácticamente desaparecen y tenemos

un sistema aparentemente infinito, esto nos permite crear un “bulto”, en el seno de este bulto podemos calcular de mejor manera ciertas propiedades. En particular cuando hacemos simulaciones líquido - vapor, tenemos líquido (*densidad grande*) y una región mas vacía donde se genera el vapor (*densidad baja*), la figura 3.3 muestra una gráfica de perfil de densidad, si a lo largo de nuestras simulaciones encontramos gráficas de perfil de densidad con esta misma forma, quiere decir que estamos en el arreglo correcto para poder calcular la tensión superficial, ya que de lo contrario podría representar que nos encontramos en fase líquida o gaseosa, y dado que la tensión superficial es un fenómeno intersticial necesitamos ambas fases.

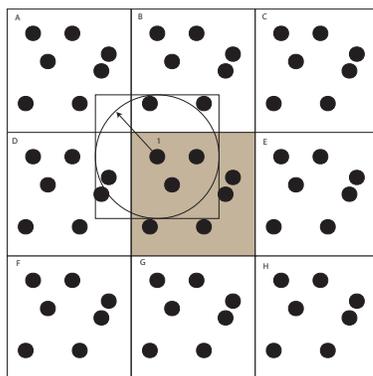


Fig. 3.4: Convención de mínima imagen en un sistema bidimensional.

En dinámica molecular necesitamos la fuerza que ejerce el sistema sobre cada partícula, es decir consideramos la interacción de la  $i$ -ésima partícula con las  $N - 1$  partículas restantes, pero al implementar las condiciones de frontera periódicas, haremos que la  $i$ -ésima partícula interactúe también con las partículas imagen, de este modo nos encontramos con una cantidad de interacciones infinita. Para evitar estas interacciones extras se usa una aproximación llamada *convención de mínima imagen*. Esta aproximación funciona de la siguiente manera, tomando cualquier partícula de nuestra caja original (central), imaginamos una caja con las mismas dimensiones de la caja original alrededor de nuestra partícula 1 y esta se debe encontrar justo en el centro. Esta nueva aproximación nos dice que cada partícula va a interactuar solo con las  $N - 1$  partículas o imágenes, que se encuentren mas cercanas a ella,

es decir, retomando de nuevo nuestra partícula 1, esta solo interactuará con las partículas que se encuentren dentro de la nueva caja que construimos. Además cuando incluimos un radio de corte ( $r_c$ ) la cantidad de interacciones será menor, porque ahora solo interactuará con las partículas que se encuentren dentro del círculo, es por eso que el radio de corte debe ser siempre menor a la mitad de la longitud de nuestra caja  $r_c < \frac{L_x}{2}$ .

El precio a pagar por aplicar un radio de corte es que las propiedades del modelo no serán exactamente las mismas que un sistema no truncado.

### 3.3 Energía potencial

Modelar la materia a nivel microscópico se basa en la comprensiva descripción sobre cómo esta constituida la materia [12]. Y en principio esta basada en la mecánica cuántica, pero al hacer simulaciones en Dinámica Molecular se adopta un punto de vista clásico, representando los átomos o moléculas como masas puntuales o esferas continuamente interactuando, y siguiendo las leyes de Newton. Pero esto no es suficiente ya que el movimiento de los átomos es mucho más complejo, para ello le agregamos potenciales.

Para aproximar los resultados del punto de vista clásico a lo que nos dice la mecánica cuántica se deben hacer muchos ciclos de “ensayo y error”, es decir, se propone un modelo y un campo de fuerzas, después se simulan y posteriormente se comparan con una variedad de diferentes tipos de información (resultados de cálculos de mecánica cuántica de la energía, datos experimentales obtenidos a través de termodinámica y diferentes tipos de espectroscopia, la estructura del estado cristalino, medidas de las propiedades de transporte, etc.), después de comparar podemos ir adaptando tanto nuestro campo de fuerzas como nuestro modelo o por otro lado descartarlo por completo. Todos los modelos se van refinando cada vez que se compara la simulación con los datos experimentales.

La dinámica molecular se lleva a cabo mediante la resolución de la ecuación de movimiento de Newton (3.3) para un sistema de  $N$  átomos interactuando.

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.3)$$

Donde  $F_i$  es la fuerza sobre la  $i$  ésima partícula, y  $m_i$  representa la masa de cada molécula.

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial t_i} \quad (3.4)$$

Aquí  $U$  representa el potencial. De esta manera la evolución del sistema esta determinado por la solución de la ecuación diferencial de segundo orden de la ecuación (3.3). Estas ecuaciones son calculadas simultáneamente cada pequeño paso de tiempo para cada partícula del sistema [8]. Teniendo la influencia de un potencial continuo, los movimientos de todas las partículas se unen, dando lugar a un problema de muchos cuerpos que no podemos resolver por medio de métodos analíticos. Para poder solucionar este problema el método de diferencia finita es aplicado, este método propone que el tiempo puede dividirse en una serie de pasos discretos  $\delta t$ . Dada las posiciones moleculares y las velocidades en un momento  $t$ , intentamos encontrarlas en un momento posterior  $t + \delta t$  con buena precisión. Con estas nuevas posiciones velocidades podemos calcular posiciones y velocidades en el tiempo  $t + 2\delta t$ . Así, podemos decir que las ecuaciones de movimiento se resuelven paso a paso, se hablará mas de este tema en el capítulo 5.4.

El sistema es seguido por algún tiempo, cuidando que la temperatura y la presión se mantengan en los parámetros requeridos y las coordenadas son guardadas en un archivo de salida cada ciertos intervalos, estas coordenadas como función del tiempo representan la trayectoria del sistema. Después de cierto tiempo de simulación, el sistema llegara a un "estado de equilibrio", en este punto muchas propiedades macroscópicas pueden ser calculadas.

### 3.3.1 Van der Waals

Como se acaba de mencionar en la ecuación (3.4) aparece el potencial, representado por la letra  $V$ , en este trabajo se usa un potencial de Lennard Jones más Coulomb, para explicar que es un potencial debemos comenzar con Van der Waals.

Podemos comenzar definiendo al potencial como, la energía que resulta de la posición de un objeto, es decir que nos encontramos en un campo conservativo, en nuestro sistema contamos con nuestras moléculas diatómicas y estas tienen dos tipos de interacciones: las fuerzas intramoleculares y las fuerzas intermoleculares. Las primeras son las encargadas de mantener a nuestra molécula unida, en este caso es el enlace covalente y esta fuerza determina las propiedades químicas de nuestra sustancia. Y las segundas las interacciones intermoleculares que se dan entre distintas moléculas, estas determinan las propiedades físicas como lo es la tensión superficial.

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas débiles de corto alcance que tienen su origen en la interacción entre:

- Fuerzas dipolo - dipolo.

Una molécula es un dipolo cuando existe una distribución asimétrica de los electrones debido a que la molécula está formada por átomos de distinta electronegatividad (la capacidad que tiene un átomo de atraer los electrones que corresponden a otro átomo cuando ambos conforman un enlace químico), de esta manera se crean dos regiones en la molécula, una con carga parcial positiva y otra con carga parcial negativa.

Cuando dos moléculas polares o dipolares se aproximan, se produce una atracción entre el polo positivo de una de ellas y el polo negativo de la otra. Estas fuerzas son más intensas cuanto mayor sea la polarización de las moléculas, es decir entre más grande sea la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados.

- Fuerzas dipolo - dipolo inducido.

Este tipo de fuerza se da cuando una molécula polar atrae o aleja los electrones de una molécula apolar convirtiéndola en un dipolo. En este momento se crea una fuerza de atracción entre las moléculas.

- Fuerzas dipolo instantáneo - dipolo inducido.

Estas fuerzas son llamadas fuerzas de dispersión o fuerzas de London. Este tipo de fuerzas son atractivas débiles que se establecen fundamentalmente entre sustancias no polares. Se deben a las irregularidades que se generan en la nube electrónica de los átomos de las moléculas por efecto de la proximidad mutua. La formación de un dipolo instantáneo (en general, la distribución de cargas en torno a una molécula apolar es simétrica y no hay momento dipolar, sin embargo, a tiempos cortos la nube electrónica puede fluctuar, creando momentos dipolares instantáneos) en una molécula origina la formación de un dipolo inducido en una molécula cercana de forma que se genera una fuerza débil de atracción entre ellas. [35]

En general, el potencial de Lennard-Jones toma en cuenta la interacción de Van der Waals, la figura 3.5 muestra la representación del potencial Lennard Jones frente a la distancia, el potencial es el resultado de la suma de dos fuerzas, una fuerza repulsiva y otra fuerza atractiva, cada una domina dependiendo la distancia y a una distancia muy grande se anulan, como se puede apreciar , para distancias menores a el diámetro del átomo el potencial aumenta exponencialmente, es decir la fuerza de repulsión es muy intensa, esto debido al principio de exclusión de Pauli donde dos electrones no pueden ocupar la misma posición.

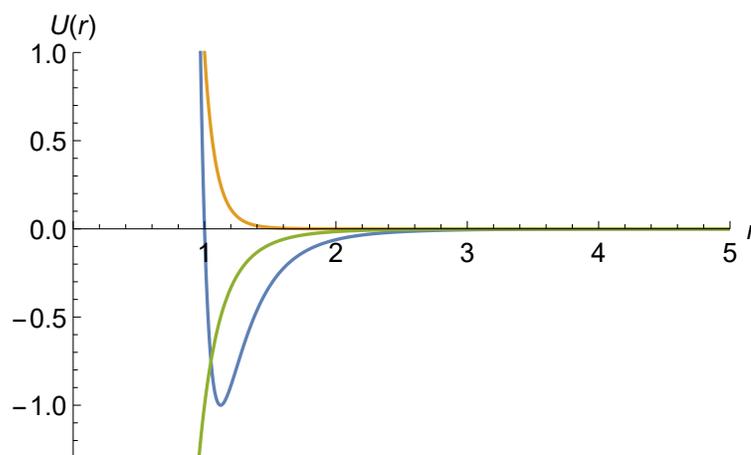


Fig. 3.5: Potencial de Lennard-Jones (verde) con  $\epsilon = 1$  y  $\sigma = 1$ . Como se puede apreciar si se utiliza un radio de corte aproximado a  $2.5\sigma$  el potencial es prácticamente cero.

Usando la figura 3.5 podemos suponer dos partículas que están muy alejadas, tanto que no interactúan, pero si comenzamos a acercaras estas se atraerán cada vez con mayor fuerza, este

potencial esta descrito por la línea verde, esta atracción es debido a las fuerzas de London. Por otra parte a distancias muy pequeñas las partículas experimentan una gran fuerza de repulsión, esto debido a las fuerzas de Van der Waals, la repulsión se debe a la cercanía de las nubes electrónicas que se repelen fuertemente por tener carga negativa. La competencia de estas dos fuerzas da como resultado un equilibrio, y este está marcado con la línea azul, como ya se había anticipado esta representa el potencial de Lennard Jones.

### 3.3.2 Lennard Jones

El potencial de Lennard Jones es un subconjunto del potencial de Mie. El potencial LJ consiste en dos partes como lo mencionamos en el capítulo anterior, una parte repulsiva y una atractiva, aunque la forma del término que describe la repulsión no tiene ninguna justificación teórica, pero se hace debido a la facilidad y eficiencia de calcular  $r^{12}$  como el cuadrado de  $r^6$ . El potencial de Lennard Jones depende de dos parámetros podemos ajustar, el diámetro de colisión  $\sigma$  y la profundidad del pozo  $\epsilon$  y una de sus formas más comunes es

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

Aquí  $\epsilon$  mide que tan fuerte se sienten atraídas las moléculas unas con otras,  $\sigma$  es la distancia donde el potencial entre las moléculas es cero, y es igual a la mitad del radio de cualquiera de nuestras partículas.

### 3.3.3 Coulomb

Si usamos partículas cargadas entonces el potencial de Lennard Jones no es suficiente, para esto nos auxiliamos del potencial de Coulomb, que es un potencial de interacción carga - carga y es de largo alcance

$$U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.6)$$

donde  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de las partículas  $i$  y  $j$ , y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío (importante no confundir con  $\epsilon$  de la ecuación (3.5), aunque nuestra molécula de Cloro es electroneutra, cuando las nubes de electrones de dos moléculas interactúan se inducen un cuadrupolo, pero estos al no ser un par aditivo es muy difícil de simular, para ello se calcula su potencial electrostático molecular (MEP) para conocer como se distribuyen las cargas debido a las interacciones de las nubes electrónicas, la forma en como implementamos el potencial de Coulomb al MEP es sencillo, fijamos un punto (o varios dependiendo la necesidad de la molécula en nuestro trabajo fue suficiente con colocar solo uno) en la molécula llamado sitio virtual, y parte de la carga de la molécula es localizada en este punto y el resto en los núcleos de los átomos de Cloro, por lo general al sitio virtual se le da una carga negativa pues representa la nube de electrones. De esta manera podemos calcular la interacción con el potencial de coulomb como la suma de la interacción entre: sitio virtual - sitio virtual, núcleo - núcleo, y núcleo - sitio virtual. El sitio virtual no tiene masa y dependiendo la molécula puede tener parámetros de Lennard Jones o no. Su posición es relativa las posiciones de los átomos, mas adelante se explica el proceso para poder calcular y definir su posición.

### 3.4 Cuadrupolos

Como se menciono anteriormente en el capítulo 2 la molécula de cloro tiene un cuadrupolo, la razón es debido a que existe una pequeña vibración entre átomos que componen la misma molécula diatómica (En cualquier instante, durante un intervalo de tiempo infinitesimal, por vibraciones de las masas electrónicas, la distribución de cargas de la molécula puede variar, transformándose esta en un dipolo instantáneo; al instante siguiente estos dipolos dejan de existir), y además de que su nube electrónica está desplazada del centro de masas de cada átomo, es decir, cada átomo no se encuentra en el centro de la nube electrónica y eso hace que se aprecie un cuadrupolo, en resumen, cuando deja de existir una simetría en las nubes electrónicas se producirá un cuadrupolo. Estos cuadrupolos junto con las fuerzas de Van der Waals, en específico las fuerzas de London, conforman el campo de fuerzas. También se pueden encontrar octopolos pero son tan pequeños que no son tomados en cuenta.

Partiendo de la ecuación

$$\Theta = \frac{q_i}{2} \sum_i \begin{pmatrix} 3x_i'^2 - r_i'^2 & 3x_i'x_j' & 3x_i'x_k' \\ 3x_i'x_j' & 3x_i'^2 - r_i'^2 & 3x_j'x_k' \\ 3x_i'x_k' & 3x_j'x_k' & 3x_i'^2 - r_i'^2 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Donde  $\bar{r} = (x_i, x_j, x_k)$  y  $\bar{r}' = (x_i', x_j', x_k')$ , en donde el primer vector es un punto fuera de la distribución de carga y el segundo es un punto asociado con alguna carga al interior de la distribución. El desarrollo anterior hace más eficiente el cálculo de las interacciones electrostáticas entre moléculas, en particular cuando consideramos moléculas lineales.

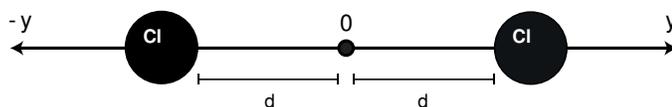


Fig. 3.6: Diagrama de la molécula de cloro. En medio de los átomos de cloro se encuentra el sitio virtual, a una distancia “d” de ambos átomos.

Al colocar la molécula sobre alguno de los ejes coordenados y el sitio virtual en el origen de coordenadas los elementos que están fuera de la diagonal son igual a cero. Si consideramos el caso cuando el enlace de la molécula se encuentra sobre el eje y tenemos:

$$\Theta_{yy} = \frac{q}{2} [3y_1^2 - r_1^2 + 3y_2^2 - r_2^2 + 3y_3^2 - r_3^2] \quad (3.8)$$

$$= \frac{q}{2} [3d^2 - d^2 + 3(0) - (0) + 3d^2 - d^2] \quad (3.9)$$

$$= \frac{q}{2} [2d^2 + 2d] \quad (3.10)$$

$$= 2qd^2 \quad (3.11)$$

$$= 2q \left( \frac{l}{2} \right)^2 \quad (3.12)$$

Donde  $L$  es la distancia de separación entre átomos de la molécula de cloro,  $\Theta$  es el momento cuadrupolar experimental y  $q_i$  es la carga del átomo  $i$ ,  $d = \frac{l}{2}$  y  $l$  representa la distancia de separación entre las moléculas diatómicas. Esta relación nos permite obtener cargas parciales a partir de datos experimentales de momentos cuadrupolares [23]. En este trabajo deseamos tener cargas pequeñas pues esto nos evitara un apantallamiento sobre el potencial de Lennard Jones, es por ello que además de elegir un Cuadrupolo grande también elegimos una distancia  $l$  grande.

### 3.5 Método de sumas de Ewald

Como sabemos las interacciones de largo alcance por definición, no son truncados, y por lo tanto se extienden por todo el sistema, y esto requiere de un esfuerzo muy grande por parte de la computadora y esto se traduce a un tiempo computacional muy grande. Para poder abordar el problema de manera eficiente, debemos evitar truncar las fuerzas de largo alcance, ya que hacer esto comúnmente terminan modificando la física del problema. Para esto se desarrollaron métodos como el de sumas de Ewald [8], el cual es una técnica que se usa para sumar de manera eficiente las interacciones entre partículas con carga y todas sus imágenes periódicas.

Primero tenemos la energía electrostática de  $N$  partículas y sus imágenes periódicas:

$$U = \frac{f}{2} \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{r_{ij,n}} \quad (3.13)$$

Donde  $\mathbf{n}$  es el vector índice de la caja, el asterisco indica que los términos con  $i = j$  deben ser omitidos cuando. La distancia  $r_{ij,n}$  representa una distancia real entre partículas de la caja principal. Como se puede observar a grandes distancias la energía electrostática es cero, es decir, converge a cero pero lo hace muy lentamente, lo que significa que para tomar todo este potencial de largo alcance debemos hacer simulaciones con una cantidad de partículas muy enorme. Entonces la idea es convertir esta suma (eq. 3.13) que converge muy lento, a dos sumas que converjan muy rápido y un término constante:

$$U = U_{real} + U_{Fourier} + U_{autocorreccion} \quad (3.14)$$

$$U_{real} = \frac{f}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \frac{q_i q_j}{r_{ij,n}} \operatorname{erfc}(\beta r_{ij,n}) \quad (3.15)$$

$$U_{Fourier} = \frac{f}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{m_x} \sum_{m_y} \sum_{m_z} \frac{\exp(-(\pi m/\beta)^2 + 2\pi i m \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{\mathbf{m}^2} \quad (3.16)$$

$$U_{autocorreccion} = -\frac{f\beta}{\sqrt{(\pi)}} \sum_i^N q_i^2 \quad (3.17)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (3.18)$$

Donde es  $\beta$  un parámetro que determina los pesos relativos de las sumas directas y recíprocas  $m = (m_x, m_y, m_z)$ , y  $\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x)$  es la función error. Aquí  $U_{real}$  (3.15) es la contribución real,  $U_{Fourier}$  (3.16) es la contribución recíproca del espacio, y  $U_{autocorreccion}$  (3.17) es cuando las moléculas interactúan consigo mismas, por esa misma razón aparece el signo negativo, debemos quitar esas interacciones que no deben ser tomadas en cuenta. En la práctica, las sumas para  $U_{real}$  y  $U_{Fourier}$  se evalúan realizando cortes dados por  $r_{cut}$  y  $k_{cut}$ .

### 3.5.1 Particle Mesh Ewald

La ecuación 3.16 incrementa el tiempo computacional como  $N^2$ , donde  $N$  es el número de partículas. Lo que implica que para sistemas compuestos por más de 10 mil moléculas no es conveniente usarlo. Hay diversas metodologías para reducir el orden cuadrático a  $N \cdot \log |N|$ , se puede utilizar ya sea el método *Fast Fourier Poisson*, o *Particle Mesh Ewald*. El segundo método de manera general se sustenta en la interpolación de las sumas de Ewald en el espacio recíproco y la evaluación de las convoluciones resultantes de las fuerzas y energías usando *Fast Fourier Transforms* (FFTs). GROMACS implementa PME, este método asigna las

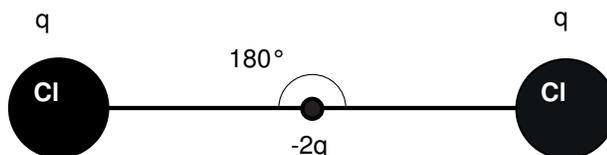
cargas en cada punto de una red utilizando interpolación (el parámetro en GROMACS que crea esta red dentro de la caja es la opción `grid`), dicha red es transformada al espacio de Fourier con FFTs, se calcula el potencial en cada punto de la red por transformaciones inversas y utilizando el factor de interpolación se obtienen las fuerzas sobre cada átomo. El parámetro *fourierspacing* determina el espacio máximo para FFT y *pme-order* controla el orden de interpolación [7, 26]

```
coulombtype      = PME
rvdw             = 0.9
rlist            = 0.9
rcoulomb         = 0.9
fourierspacing  = 0.12
pme - order      = 4
ewald-rtol       = 1e-5
```

Es posible calcular la contribución electrostática a la energía potencial en el espacio real. Esto implica que se pueden colocar en cualquier posición dentro del espacio disponible las cargas eléctricas (el tiempo de computo es muy grande). Al aplicar sumas de Ewald se crea una red dentro de la caja de simulación colocando en determinadas posiciones las cargas y disminuyendo el número de cálculos al orden de  $N^2$ , por ultimo al implementar PME se reduce el termino de segundo doren a  $N \cdot \log |N|$

## 4. MODELO DE LA MOLÉCULA

Un modelo puede ser visto como un intermediario entre la abstracción de la teoría y las acciones concretas del experimento [10]. Un buen modelo nos ayuda a hacernos preguntas más allá del fenómeno inicial y formularnos nuevas hipótesis que puedan ser examinadas de manera experimental, pero también debe ser una representación simplificada del sistema real, por ejemplo, para estudiar una molécula diatómica, la podemos ver como dos masas unidas y en el medio de ambas masas agregamos un sitio virtual donde puede alojarse un momento cuadrupolar puntual, este sitio virtual nos ayudará a mantener algunas propiedades de la molécula real (Fig.4.1).



*Fig. 4.1:* Modelo rígido de la molécula de cloro de tres sitios de interacción. Consiste en dos sitios Lennard-Jones y con carga en los extremos, y un sitio ficticio con carga justo a la mitad de la distancia entre los cloros.

El modelo es rígido, lo que quiere decir que la distancia entre las dos masas y el sitio virtual será siempre constante [11], esta aproximación es solo válida para moléculas pequeñas, moléculas relativamente compactas. Además nuestra molécula es lineal, es decir, cuenta con cinco grados de libertad. En la literatura encontramos tres modelos de molécula del cloro que han sido usadas para calcular propiedades interfaciales del líquido-vapor, los parámetros de dichos modelos se muestran en la tabla 4.1. Dos modelos (2CLJQ y 2CLJQ-I) usan como función de interacción al potencial de Lennard-Jones mas un termino que involucra al

momento cuadrupolar  $\Theta$ , dicho potencial de interacción se escribe como

$$U = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{3\Theta^2}{4r_{ij}^5} f(\omega_i, \omega_j) \quad (4.1)$$

donde  $f(\omega_i, \omega_j)$  es una función que depende de las orientaciones  $\omega_i$  y  $\omega_j$  de las moléculas  $i$  y  $j$  y cuyas expresiones se encuentran en la referencia [24]. El tercer modelo (2LJ-II) solo usa como ley de interacción entre moléculas al potencial de Lennard-Jones.

Modelo	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$	$\Theta(10^{-39}\text{Cm}^2)$	$q(e)$	L(nm)	Ref.
2CLJQ	0.34016	1.3375	1.41284	0.4490	0.19819	[4]
2CLJQ-I	0.34111	1.3373	1.20083	0.4065	0.19203	[5]
2LJ-II	0.33894	1.4107	0	0	0.20056	[5]

Tab. 4.1: Modelos de la molécula de cloro.

En este trabajo de tesis usaremos un modelo de la molécula de cloro donde el potencial de interacción sea la superposición del modelo de Lennard-Jones mas el potencial de Coulomb [8]:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.2)$$

Usando la ecuación 3.12 podemos pasar de un modelo donde usamos el termino proporcional al cuadrupolo puntual a un modelo donde usamos cargas parciales. Así mismo usaremos un modelo con cargas parciales, de manera que cada átomo tiene asociada una carga parcial  $q$  y debemos colocar una carga  $-2q$  en el sitio virtual localizado en el centro de masas para garantizar que la molécula sea electroneutra. Además debemos hacer uso del potencial electrostático molecular (MEP) para averiguar cual es el signo de la carga que debemos asociar a cada átomo de cloro.

### 4.1 MEP

El potencial electrostático molecular (MEP), representa de manera visual en tres dimensiones la distribución de carga de las moléculas. Este mapa nos permite visualizar como la carga se distribuye a lo largo de la molécula. Conocer la distribución de carga nos permite predecir como nuestra molécula interactuará con otras. Entre el grupo de cargas positivas y negativas se desarrolla un potencial electrostático MEP [32]



Fig. 4.2: Potencial electrostático molecular de la molécula de Cloro.

Para crear el MEP, primero es necesario obtener la energía potencial electrostática (potencial que resulta de la fuerza de Coulomb y está asociada a la configuración particular de un conjunto de cargas puntuales en un sistema definido). El MEP en un punto dado  $p(x, y, z)$  en la vecindad de una molécula es la fuerza que actúa sobre una carga de prueba positiva (carga de prueba) ubicada en  $p$  a través de la nube de carga eléctrica generada a través de las moléculas electrones y núcleos. Para hacer el MEP fácil de interpretar, un espectro de color, donde el rojo denota un exceso de carga positiva, mientras que el color azul indica un exceso de carga negativa.

En la figura 4.1 podemos ver en color rojo el exceso de carga positiva y en color azul el exceso de carga negativa, de manera que nos damos cuenta que debemos asociar una carga positiva a cada átomo de cloro y una carga negativa al centro virtual. El MEP tiene su origen en la distribución de carga estática de la molécula de interés que se puede calcular utilizando la siguiente ecuación

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{A=1}^{N_{atoms}} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.3)$$

Donde  $Z_A$  es la carga del átomo localizada a una distancia  $R_A$  y  $\rho$  es la densidad de electrones. El MEP en un átomo particular  $A$  en la molécula ubicada a la distancia  $R_A$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.4)$$

es el potencial electrostático debido a la densidad de electrones [34]. Se calcula el MEP a través del software libre NWChem [33] usando el método de funcionales de la densidad en la aproximación 6-311G\* con el funcional B3LYP.

#### 4.1.1 Sitio virtual

Los sitios virtuales son comúnmente usados como sitios de interacción dentro de los campo de fuerza (estos sitios de interacción son construidos a partir de la posición de otras partículas). Para esta simulación el sitio virtual lleva asociada una carga (como ya se mencionó, un sitio virtual nunca puede llevar una masa)

El sitio virtual es colocado en el centro de la molécula, exactamente en medio de los dos centros de masa. Por lo tanto en su topología, definimos este sitio virtual con un valor de  $a = 0.5$ .

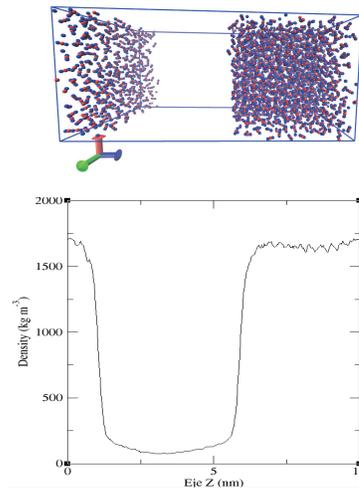
## 5. CALCULO DE LA PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

### 5.1 Densidades del equilibrio líquido-vapor

La densidad es un parámetro que se debe monitoreo constantemente, tratando de mantenerlo en los valores deseados, los valores son aquellos que permiten tener un “bulto”, como la densidad esta dada por

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{A\Delta z} \quad (5.1)$$

Donde  $\rho(z)$  es la densidad de moléculas a lo largo del eje  $z$ ,  $\langle N(z) \rangle$  es el numero de moléculas en la dirección  $z$  en un promedio de tiempo, y  $V$  representa el volumen de sección transversal  $A$  y grosor  $\Delta z$  donde se mide la densidad.



*Fig. 5.1:* Comparación del perfil de densidad con la caja de simulación, se puede apreciar que cuando el perfil de densidad indica una densidad grande significa que hay una gran acumulación de moléculas en esa zona en la caja

Como se muestra en la figura 5.1, donde podemos apreciar en la parte superior una caja de simulación, la cual nos muestra una alta concentración de moléculas en los extremos y esto nos indica una densidad alta y por lo tanto una fase líquida, para la parte central donde se encuentra pocas moléculas decimos que tiene una densidad baja y por lo tanto una fase gaseosa, cabe mencionar que entre las regiones encontramos zonas con una densidad muy variante, a esta zona la definimos como la interfaz líquido vapor. De esta gráfica obtenemos un promedio de varios puntos de ambas fases y con esto hemos obtenido la densidad de líquido y vapor que más adelante se mostrara en los resultados.

La forma en que analizamos el perfil de densidad es en función de la temperatura, para poder determinar como cambia el perfil respecto a la temperatura y como reacciona a los cambios en el campo de fuerzas.

La presión de vapor, es la presión que ejerce la fase gaseosa sobre la fase líquida. A una temperatura dada, una sustancia tiene una presión tal que la presión en el vapor esta en equilibrio con su forma sólida o líquida. Una sustancia con una presión de vapor alta a temperaturas normales se denomina volátil. Entre más alta sea la presión de vapor, más bajo se encontrará el punto de fusión.

## 5.2 Presión

La presión  $P$  se calcula de acuerdo a su definición mecánica a través del teorema del virial clásico, y es representado por la suma de dos componentes, una se debe al momento lineal y otra debida a la interacción entre moléculas

$$P = \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \quad (5.2)$$

Donde  $V$  es el volumen de la caja, y  $F$  es la fuerza entre las partículas  $i$  y  $j$

$$\sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (5.3)$$

Con  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  es la distancia entre los centros de las moléculas. Aunque se considera a la presión como una cantidad escalar, no lo es de manera general. La presión es un tensor [29]. En el caso de fluidos no homogéneos la presión ( $\mathbf{P}$ ) depende de la dirección espacial y de la posición.

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^K(r) + \mathbf{P}^U(r) \quad (5.4)$$

Este es el tensor simétrico de segundo orden, donde  $\mathbf{P}^K(r)$  es la parte cinética y  $\mathbf{P}^U(r)$  es la parte potencial. Entonces el tensor esta definido como

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

La única manera en que un fluido pueda ejercer un componente de la presión en el plano en un área de prueba, es mediante un arrastre viscoso, estos esfuerzos son llamados esfuerzos cortantes y pueden ser diferentes de cero únicamente para medios viscosos. En un caso especial para medios no viscosos, los elementos fuera de la diagonal son cero, entonces [30]

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$P = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (5.7)$$

Y cuando se tiene un sistema en equilibrio se cumple que estas componentes son iguales,  $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$ . Para este trabajo la componente de interés esta en el eje  $z$  ya que allí se representa el equilibrio dinámico entre la fase líquida y de vapor. De esta manera podemos clasificar la presión tangencial  $P_T$  y presión normal  $P_N$  a la interfase.

$$P_T(z) = \frac{1}{2}[P_{zz} + P_{yy}] \quad (5.8)$$

$$P_N(z) = P_{zz}(z) \quad (5.9)$$

### 5.3 Tensión superficial

La tensión superficial es un fenómeno que tiene origen en la interfase líquido - vapor y es generado por las fuerzas cohesivas, que son las responsables de mantener unidas las moléculas de la misma especie. Una molécula que se encuentra dentro del seno líquido experimenta múltiples fuerzas que en promedio se cancelan, pero una molécula que se encuentra en la superficie (interfase) ya no está completamente rodeada de otras moléculas que la atraigan, de esta manera las moléculas en la superficie son atraídas con más fuerza hacia sus moléculas vecinas en la superficie, a este aumento en las fuerzas intermoleculares se le llama tensión superficial.

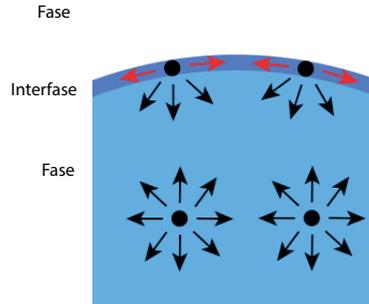


Fig. 5.2: Diagrama de las fuerzas cohesivas en las moléculas de un líquido .

Desde el punto de vista microscópico, la tensión superficial se define en términos de los perfiles de presión normal y tangencial a la interfase mediante la relación

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (5.10)$$

Donde el factor 1/2 toma en cuenta que tenemos dos interfases en la simulación. De una manera alternativa podemos calcular la tensión superficial usando los promedios de la presión.

$$\gamma = \frac{L_z}{2} [\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle] \quad (5.11)$$

Donde los Brackets  $\langle \dots \rangle$  denota el promedio sobre el ensamble. La ecuación (5.11) será la ecuación que se usara dentro del software para llevar a cabo el calculo de la tensión superficial.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo mostramos los resultados relevantes obtenidos a través de simulaciones por computadora a nivel molecular del cloro. Dichas simulaciones fueron hechas en un ensamble canónico variando la temperatura.

Como primer paso calculamos la tensión superficial, la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor del cloro usando los modelos que encontramos en la literatura, a saber: modelo 2CLJQ [4], 2CLJQ-I [5] y 2LJ-II [5]. En la figura 6.1 se muestran a) las densidades del equilibrio líquido-vapor, b) la presión de vapor y c) la tensión superficial. Observamos claramente que el modelo de Vrabec (2CLJQ) y colaboradores [4] muestra una buena concordancia con el experimento cuando se comparan las densidades de equilibrio y la presión de vapor, pero la tensión superficial muestra una desviación importante a temperaturas relativamente bajas. Un resultado equivalente se observa con los datos que obtuvimos de los modelos 2CLJQ-I y 2LJ-II, ambos modelos arrojan resultados buenos para las densidades del líquido-vapor y para la presión pero fallan al tratar de reproducir la curva experimental de la tensión superficial.

Los tres modelos 2CLJQ, 2CLJQ-I y 2LJ-II muestran desviaciones importantes en la tensión superficial especialmente a temperaturas bajas, tal parece que la pendiente de la curva de la tensión superficial en función de la temperatura esta desviada, con respecto a la curva experimental.

Como siguiente paso, lo que hacemos es usar un dato del cuadrupolo eléctrico del cloro [27] obtenido con cálculos cuánticos y que es relativamente pequeño, y luego calcular las cargas parciales asociadas a los átomos de cloro, usando para ello la ecuación 3.12. Con

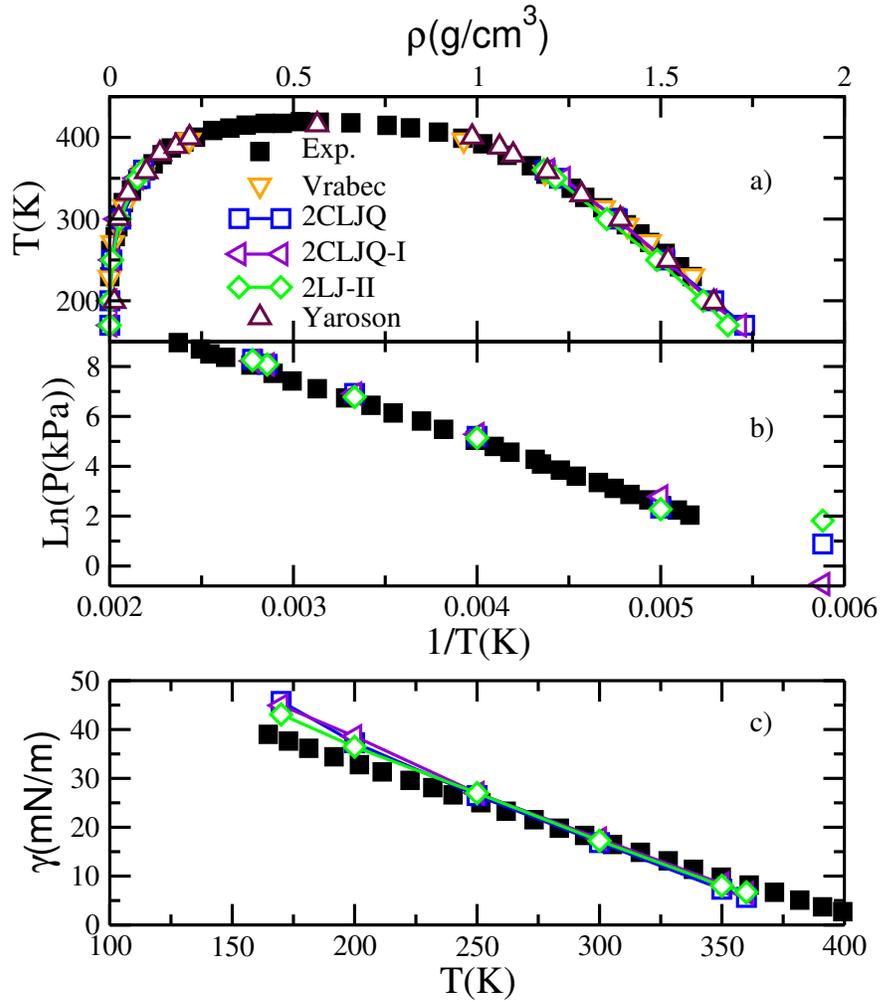


Fig. 6.1: a) Densidades del equilibrio líquido-vapor, b) Logaritmo natural de la presión de vapor como función del inverso de la temperatura, c) Tensión superficial como función de la temperatura. Los cuadros llenos representan los datos experimentales tomados de la referencia [22]. Los cuadros vacíos son resultados del modelo 2CLJQ [4], los triángulos que apuntan a la izquierda son resultados del modelo 2CLJQ-I [5], los diamantes vacíos son datos obtenidos con el modelo 2LJ-II [5] y los triángulos apuntando hacia arriba fueron obtenidos con el modelo de Yaroson y colaboradores [22].

ello obtuvimos cargas parciales menores que aquellas correspondientes a los tres modelos mencionados anteriormente. Esto nos da la oportunidad de modificar los parámetros de Lennard-Jones en un rango de valores mas amplio. Posteriormente, modificamos el diámetro efectivo  $\sigma$  de los átomos de cloro, con ello conseguimos modificar la pendiente de la curva de la tensión superficial de manera que ahora es paralela a la curva experimental, sin embargo, ambas curvas paralelas están separadas una de la otra. Para lograr que coincidan dichas curvas lo que hacemos es modificar el parámetro energético del potencial de Lennard-Jones  $\epsilon$  con ello logramos que ambas curvas que ya eran paralelas ahora coincidan una sobre la otra. En la tabla 6.1 mostramos los parámetros del potencial de interacción usados en este trabajo.

Tab. 6.1: Modelo de la molécula del cloro propuesto en este trabajo.

Modelo	$\sigma(\text{nm})$	$\epsilon(\text{kJ/mol})$	$\Theta(10^{-39}\text{Cm}^2)$	$q(e)$	L(nm)	Ref.
3sitios	0.39816	1.3918	1.007	0.3161	0.1994	este trabajo

En la figura 6.2 se muestra el resultado de la tensión superficial calculado en este trabajo y se observa un excelente acuerdo con los datos experimentales, la pendiente de nuestra curva y la experimental son idénticas y además ambas curvas coinciden aun a temperaturas relativamente bajas. La clave de este resultado fue el usar un dato del momento cuadrupolar [27] mas bajo comparado con el usado por los modelos 2CLJQ y 2CLJQ-I, con ello obtuvimos cargas mas bajas lo que nos permitió mover en un rango mas amplio los parámetros de Lennard-Jones.

En la figura 6.3 se muestra el logaritmo natural de la presión de vapor como función del inverso de la temperatura, es en forma de Claussius-Clapeyron. Se observa que nuestro modelo de la molécula del cloro se aleja de los datos experimentales quedando ligeramente por debajo de estos. Los modelos que usan un cuadrupolo puntual arrojan resultados mas cercanos al experimento. Esto quiere decir que nuestro ajuste no sirve de manera precisa para reproducir la presión de vapor del cloro.

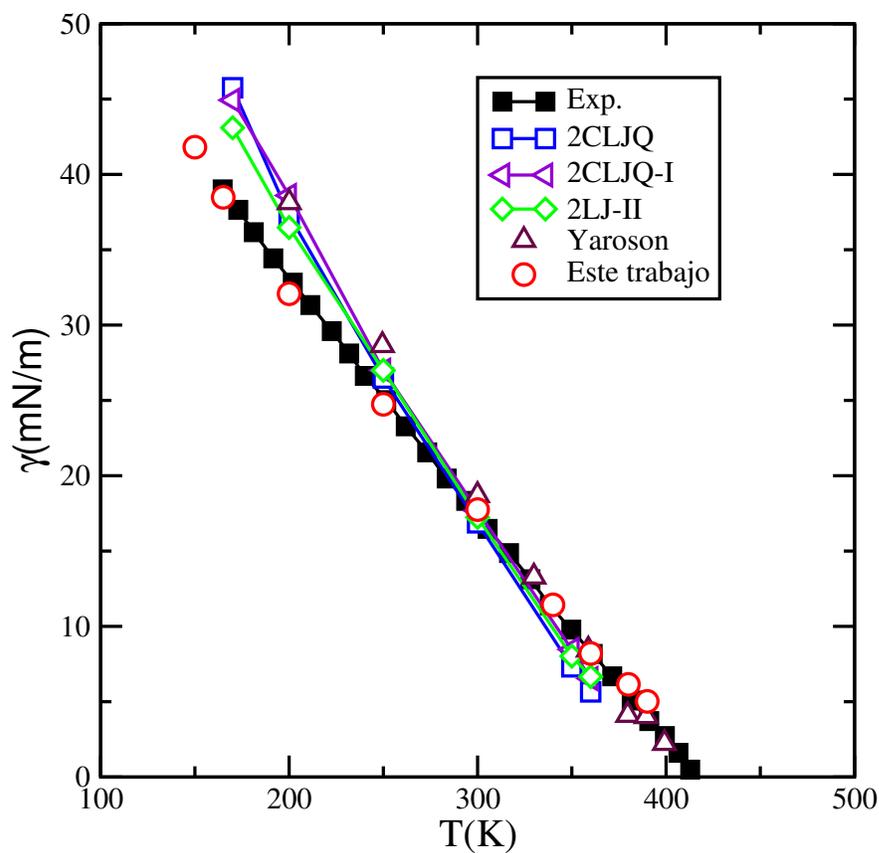


Fig. 6.2: Tensión superficial del cloro como función de la temperatura. Los cuadros llenos son datos experimentales y fueron tomados de la Ref.[22]. Los triángulos vacíos que apuntan hacia abajo, los cuadros vacíos y los diamantes vacíos son resultados obtenidos usando los modelos del cloro mostrados en las referencias [4], [5] y [5], respectivamente. Los triángulos vacíos que apuntan hacia arriba son resultados tomados de la referencia [22]. Los círculos vacíos son resultados de este trabajo.

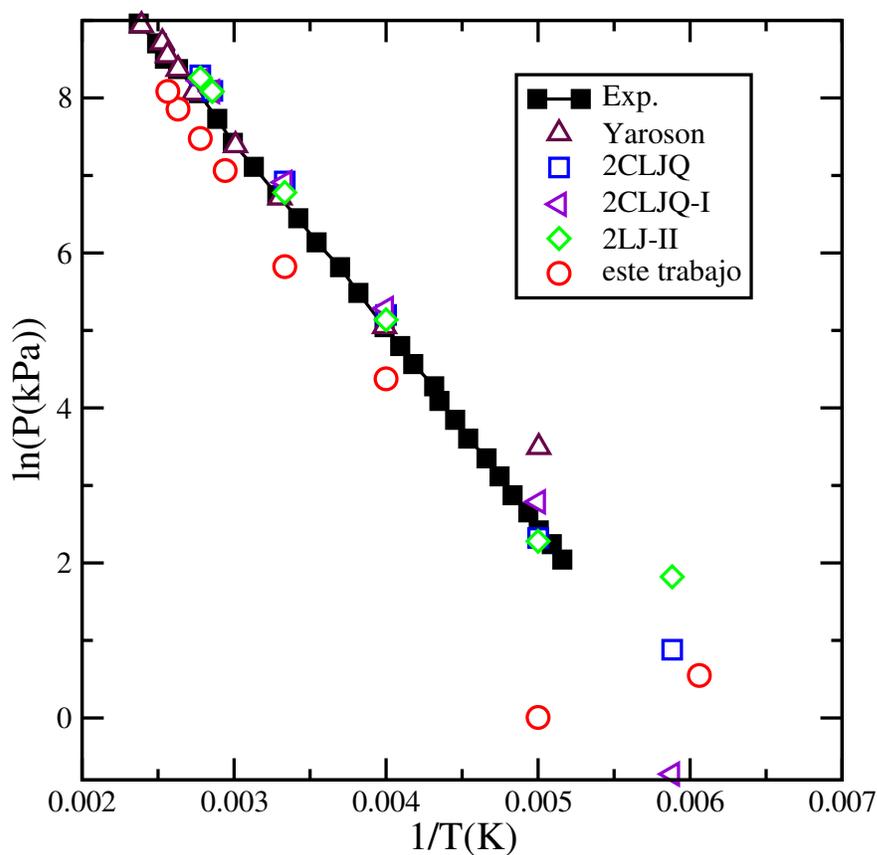


Fig. 6.3: Logaritmo natural de la presión de vapor como función del inverso de la temperatura. Los cuadros llenos son datos experimentales y fueron tomados de la Ref.[22]. Los cuadros vacíos, los triángulos hacia la izquierda y los diamantes vacíos son resultados obtenidos usando los modelos del cloro mostrados en las referencias [4], [5] y [5], respectivamente. Los triángulos vacíos que apuntan hacia arriba son resultados tomados de la referencia [22]. Los círculos vacíos son resultados de este trabajo.

Por otro lado, cuando calculamos las densidades del equilibrio-líquido vapor vemos que nuestro modelo no reproduce los datos experimentales y de hecho arroja datos muy alejados de los experimentales. (Ver figura 6.4)

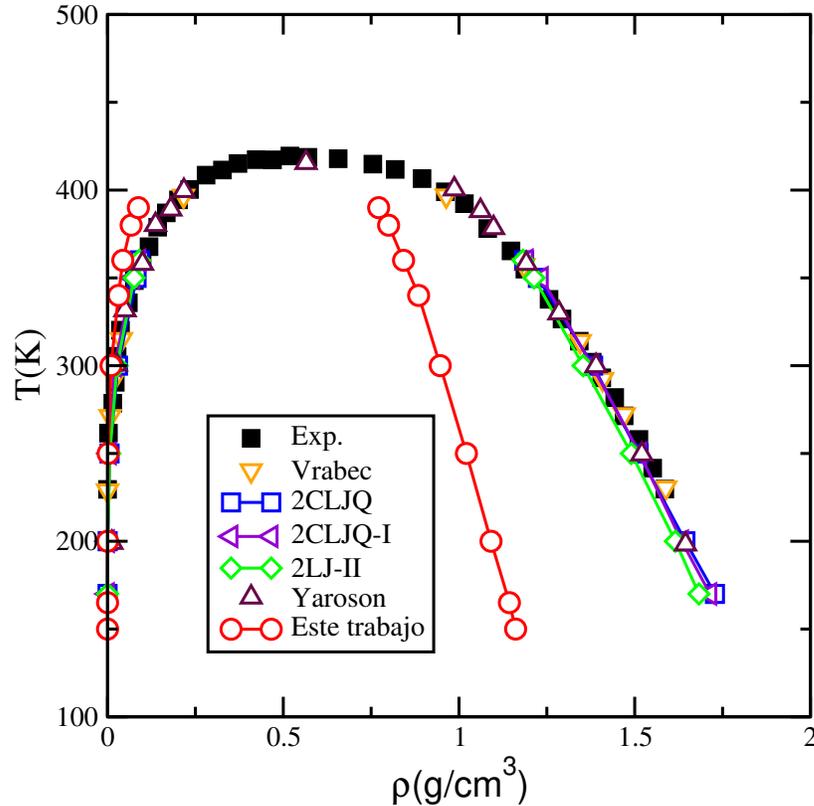


Fig. 6.4: Densidades del equilibrio líquido-vapor en función de la temperatura. Los datos experimentales fueron tomados de la referencia [4]. Los cuadros vacíos, los triángulos hacia la izquierda y los diamantes vacíos son resultados obtenidos usando los modelos del cloro mostrados en las referencias [4], [5] y [5], respectivamente. Los triángulos vacíos que apuntan hacia arriba son resultados tomados de la referencia [22]. Los círculos vacíos son resultados de este trabajo

Este resultado nos indica que el ajuste hecho en el modelo de cloro mejora los datos de la tensión superficial pero no es capaz de reproducir datos experimental de la presión de vapor, tensión superficial y densidades del equilibrio líquido-vapor de forma simultanea, un resultado equivalente fue hallado por García-Martínez [25] y colaboradores para el oxígeno y el nitrógeno.

## CONCLUSIONES

La tensión superficial del cloro fue calculada con un modelo de tres sitios cuyos parámetros fueron propuesto en este trabajo de tesis. Con el modelo propuesto fuimos capaces de reproducir la curva experimental de la tensión superficial del cloro como función de la temperatura en un amplio rango de  $[150 - 290]$ K. Elegimos un valor numérico del momento cuadrupolar experimental lo que nos arrojó cargas parciales pequeñas, posteriormente modificamos el diámetro de los átomos para hacer paralelas ambas curvas, la generada en este trabajo y la experimental. Finalmente, modificamos el parámetro energético para hacer coincidir ambas curvas de la tensión superficial.

El procedimiento que seguimos es empírico, prueba-error, pero es efectivo y funciona bien. Aun debemos seguir trabajando en la geometría de los modelos de la molécula de cloro. Otro aspecto importante es buscar el valor experimental del cuadrupolo mas reciente y mas confiable porque encontramos mas de un valor experimental y no eran muy parecidos. El ajustar los parámetros del potencial de interacción para reproducir una propiedades termodinámica no garantiza que otras propiedades termodinámicas experimentales puedan ser reproducidas con éxito, este problema aun no ha sido resuelto.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Emsley (2003). *Nature's Building Blocks*. Oxford University Press.
- [2] N.N. Greenwood and A. Earnshaw (1997). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- [3] EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Recuperado de <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.029.053>
- [4] Vrabec J, Stoll J, Hasse H., (2001). *A Set of Molecular Models for Symmetric Quadrupolar Fluids*. J Phys Chem B, vol. 105 pag. 12126.
- [5] K. Stöbener, P. Klein, M. Horsch, K. Küfer and H. Hasse,(2016) *Parametrization of two-center Lennard-Jones plus pintquadrupole force field models by multicriteria optimization. Fluid Phase Equilib.*
- [6] José Alejandro, Dominic J. Tildesley & Gustavo A. Chapela (1995) *Fluid phase equilibria using molecular dynamics: the surface tension of chlorine and hexane, Molecular Physics*, 85:3, 651-663, DOI: 10.1080/00268979500101361
- [7] *GROMACS Documentation* (2020). Recuperado de [www.gromacs.com](http://www.gromacs.com)
- [8] Allen, M.P. and Tildesley, D.J.(1987).*Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford.
- [9] Andrea Ruiz Millán (2015) *Estudio de Simulación Molecular del Agua* (Tesis). Recuperado de [cfm.buap.mx/assets/docs/docencia/tesis/fisica/2015/RuizMillanAndrea.pdf](http://cfm.buap.mx/assets/docs/docencia/tesis/fisica/2015/RuizMillanAndrea.pdf)
- [10] D. Frenkel and B. Smit. (2002) *Understanding Molecular Simulations From Algorithms to Applications*, San Diego: Academic Press.

- 
- [11] Dori, Y. J., & Barak, M. (2001). *Virtual and physical molecular modeling: Fostering model perception and spatial understanding*. Journal of Educational Technology & Society, 4(1), 61-74.
- [12] Rapaport, D. (2004). *Rigid molecules*. In *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (pp.199-244). Cambridge: Cambridge University Press.
- [13] A. Campa, T. Dauxois, D. Fanelli, y S. Ruffo. (2014) *Physics of Long-Range Interacting Systems*. Oxford Scholarship Online.
- [14] N. Claude Cohen.(1996) *Guidebook on Molecular Modeling in Drug Design*. Academic Press.
- [15] John Emsley. (2001) *Las piezas de construcción de la naturaleza (Nature's Building Blocks)*. Oxford University Press.
- [16] John Wright. (2003) *Química medioambiental (Environmental Chemistry)*. Routledge.
- [17] Berendsen, H. J. C., van Gunsteren. (1984) *W. F. Molecular dynamics simulations: Techniques and approaches*. In: *Molecular Liquids-Dynamics and Interactions*. (475–500) Reidel Dordrecht, The Netherlands.
- [18] D.M Heyes. (1998) *THE LIQUID STATE: Applications of molecular simulations*, University of Surrey,UK.
- [19] B. Hess, H. Bekker, H.J.C. Berendsen, J.G.E.M. Fraaije. (1997) *A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations*. J. Comput. Chem. 18, 1463-1472.
- [20] University of Basel, *Molecular Model*. Recuperado de <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIpdfs/Kapitel-1.pdf>
- [21] A.R. Leach (2001) *Molecular modelling*. Prentice Hall.

- 
- [22] Omolara Hauwa Elizabeth Yaroson. (2014) *Force field parameters from the SAFT equation of state for the molecular simulation of fused molecules* (Tesis doctoral). Department of Chemical Engineering, Imperial College London.
- [23] University of Basel, *Quadrupole Moment*. Recuperado de <http://www.chemie.unibas.ch/epc/huber/PCIpdfs/Kapitel-1.pdf>
- [24] C.G. Gray, K.E. Gubbins. (1984) Fundamentals. En *Theory of molecular fluids*. (pp 76–85.) Clarendon Press: Oxford.
- [25] M. García-Martínez, B. Ibarra-Tandi, D.P. Luis-Jimenez y J. López-Lemus. (2019) *Surface tension of oxygen–nitrogen mixture: molecular simulation* Mol. Sim. 45 958-966.
- [26] Darden, T., York, D., and Pedersen, L. (1993). *Particle mesh Ewald: An  $N\log(N)$  method for Ewald sums in large systems*. The Journal of Chemical Physics, 98(12), 10089–10092
- [27] Dato tomado de: H. Dureckova, T.K. Woo, S. Alavi, J.A. Ripmeester, Molecular dynamics simulation of halogen bonding in Cl<sub>2</sub>, BrCl, and mixed Cl<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub> clathrate hydrates, Canadian J. Chem. 93 (2015) 864–873, referencia original: J.M. Junquera-Hernández, J. Sánchez-Maria, V. Pérez-Mondéjar, A. Sánchez de Merás, Size-consistent ab initio calculation of the electric quadrupole moment of Cl<sub>2</sub>, Chem. Phys. Letters 378 (2003) 211–217
- [28] Edgardo Ugalde (2009) *Introducción a la Mecánica Estadística*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [29] D. A. McQuarrie (2000) *Statistical Mechanics*. University Science Books.
- [30] Edith Nadir de Jesus Gonzalez. (2014) *Análisis molecular de fluidos simples bajo el efecto de tamaño finito* (Tesis) Universidad Autónoma del estado de México.
- [31] Sebastián, A. y Pascual-García, A. (2014) *Bioinformática con Ñ* . ISBN:978-84-617-1976-X. Recuperado de <https://zenodo.org/communities/bioinfconn/>

- 
- [32] J.S. Murray, P. Politzer (2011) *The electrostatic potential: an overview*. WIREs Comput. Mol. Sci. 1 153
- [33] *NWChem: Open Source High-Performance Computational Chemistry* (2020) Recuperado de [http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main\\_Page](http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page)
- [34] Bijina, P.V., Suresh, C.H. (2016) *Molecular electrostatic potential analysis of non-covalent complexes*. J Chem Sci 128, 1677–1686. doi.org/10.1007/s12039-016-1162-5
- [35] Juan Manuel González Mañas(2020), *Curso de biomoléculas*. Recuperado de <http://www.ehu.eus/biomoleculas/index.htm>
- [36] Juan Andrés y Juan Beltrán. (2000) *Química teórica y computacional*. Universitat Jaume I.
- [37] Ignacio Garcia Quirce (2016) *Calculo de propiedades macroscópicas mediante dinámica molecular* (Tesis) Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Sevilla.
- [38] Sebastián Bruzzone (2011) *LFN10, LFN10-OMP y el Metodo de Leapfrog en el Problema de N Cuerpos*. Universidad de la República, Uruguay.
- [39] Alberte Pullman y Bernard Pullman. (1981) *Molecular electrostatic potential of the nucleic acids*. Quarterly Reviews of Biophysics 14, 3.
- [40] Juana Guadalupe Bringas Gonzalez. (2008) *Propiedades termodinámicas y de transporte de fluidos simples mediante el potencial amortiguado de Lennard-Jones*(Tesis) Universidad Autónoma del Estado de México.
- [41] Gustavo Torres García. (2015) *Análisis termodinámico de clatratos de etano*. (Tesis de maestría) Universidad Autónoma del Estado de México.