

Dinámica Orientacional y Rotacional del
Triclorobromometano (CCl_3Br) en las fases plástica y
líquida

por

Nirvana Belén Caballero

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como
parte de los requerimientos para la obtención del grado de

Licenciada en Física

de la

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo de 2011

©FaMAF- UNC 2011

Director: Dr. Pablo Serra

A Melania, Corina y Luigi.

Resumen

El estado vítreo, obtenido a partir del enfriamiento rápido de un líquido posee infinidad de aplicaciones tecnológicas que abarcan diversas áreas: arquitectura, telecomunicaciones, medicina y farmacología. Un escenario conveniente para su estudio lo brindan los cristales plásticos. El Triclorobromometano (CCl_3Br) presenta una fase vítrea, una monocónica y una plástica antes de licuar, por lo que resulta un compuesto adecuado para la exploración de las características dinámicas rotacionales y orientacionales en las fases plástica y líquida. Para el estudio de la dinámica rotacional y orientacional de este compuesto, se han realizado extensas simulaciones de Dinámica molecular (implementadas a través de GROMACS) en un sistema de 4000 moléculas, en el ensamble NVT a temperaturas entre 160K y 300K. Para estudiar la dinámica rotacional se analizaron las coordenadas de los centros de masa moleculares (C), el movimiento angular de las ligaduras y la función distribución radial, funciones que permitieron determinar la temperatura a la que ocurre la transición de fase plástica y líquida. Las funciones correlación orientacionales C_l , $l=1,2$ que pueden ser medidas experimentalmente; permitieron obtener los tiempos de relajación del sistema, los que revelaron que la dinámica rotacional puede ser entendida como principalmente difusiva. Para el estudio de la dinámica orientacional se recurrió a una simple construcción geométrica que permite obtener clasificaciones bien definidas de tres tipos para la orientación de moléculas del tipo XY_3Z , con forma de tetraedro imperfecto en general; dichos tres tipos consisten en considerar solamente la orientación de las ligaduras en un caso, en otro caso distinguiendo qué tipo de ligadura es, y en el último caso, solamente analizando la ligadura diferente a las otras tres. Este análisis reveló grandes similitudes entre el orden orientacional de corto alcance para la fase plástica y la líquida, también reveló correlaciones orientacionales de largo alcance aun en la fase líquida, aunque más definidas en la plástica.

Palabras Clave:

Dinámica Molecular, GROMACS, Triclorobromometano (CCl_3Br), fase plástica, fase líquida, Orden orientacional, Clasificaciones para el estudio del orden orientacional.

Clasificaciones:

02.70.Ns, Molecular dynamics and particle methods.

05.10.-a, Computational methods in statistical physics and nonlinear dynamics.

05.20.-y, Classical statistical mechanics.

64.70.D-, Solid-liquid transitions.

64.70.kt, Molecular crystals.

64.70.mf, Theory and modeling of specific liquid crystal transitions, including computer simulation.

Agradecimientos

Este trabajo es resultado del esfuerzo de muchas personas a las que quiero; y que siempre me ayudaron en lo académico y lo personal; casi siempre al mismo tiempo. Así que (por suerte) tengo mucho para agradecer.

Agradezco especialmente a Pablo Serra y Mariano Zuriaga, por ayudarme a descubrir tempranamente mi lugar en la ciencia; por las innumerables horas que dedicaron a enseñarme y guiarme en los últimos dos años en los que fueron mis Profesores.

Al Tribunal que evaluó el trabajo, compuesto por los Doctores Pablo Serra, Mariano Zuriaga y Adolfo Banchio, por ayudarme a corregirlo de principio a fin.

A Adolfo por la paciencia que me tuvo cuando comenzaba a utilizar el *cluster* de computadoras del grupo de Teoría de la Materia Condensada.

A todos los Profesores que tuve en los últimos años.

A la Familia Ávila por aceptarme como parte suya. Porque los quiero. Y por todo lo que me ayudaron en los tan difíciles primeros años de la carrera, en todo sentido.

A mis amigos.

A la Familia Lenzi-Galina, por todo el cariño y la comida; y los momentos en familia.

A Jeremías, por todo.

A toda mi Familia, por todo el apoyo y el amor incondicionales de siempre; por los tremendos esfuerzos que tuvieron que hacer para que pueda estudiar (desde que nací) en las mejores condiciones. Por hacerme feliz, que es lo más importante.

Índice general

Resumen	v
Agradecimientos	vii
1. Introducción	7
1.1. Cristales plásticos	7
1.2. Motivación y aplicaciones de las simulaciones computacionales	8
1.3. Dinámica Molecular	10
1.4. Propiedades físicas del Triclorobromometano (CCl_3Br)	12
2. Detalles Computacionales	13
2.1. Dinámica Molecular	13
2.1.1. Marco Teórico	13
2.1.2. Interacciones y ecuaciones de movimiento	18
2.1.3. Integración de las ecuaciones de movimiento	19
2.1.4. Ensamblajes alternativos	19
2.1.5. Detalles técnicos	22
2.1.6. Truncamiento del Potencial	24
2.1.7. Distancia entre partículas	27
2.1.8. Inicialización de las simulaciones	28
2.2. Dinámica	28
2.2.1. Observables en Dinámica Molecular	28
2.2.2. Desplazamiento cuadrático medio	28
2.2.3. Funciones Correlación	29
2.3. Modelo	30
2.3.1. Potencial	31
2.4. Implementación de las simulaciones: GROMACS	32
2.4.1. Recursos Computacionales	33
2.4.2. Detalles de las simulaciones	33
3. Dinámica Rotacional	37
3.1. Disposición de los centros de masa del sistema	37
3.2. Movimiento angular	41
3.3. Desplazamiento Cuadrático Medio	43
3.4. Función Distribución radial	44
3.5. Funciones Correlación Orientacionales	48

4. Análisis Orientacional	53
4.1. Clasificaciones	53
4.1.1. Clasificación de Rey: 6 grupos	53
4.1.2. Clasificación de Rey generalizada para moléculas del tipo XY_3Z : 21 grupos	55
4.1.3. Orientación de Z: 3 grupos	55
4.2. Orientaciones aleatorias de las moléculas	55
4.3. Resultados	58
4.3.1. Orden de largo alcance	58
4.3.2. Orden de corto alcance	62
5. Conclusiones	75
Apéndices	77
A. Dinámica Molecular	79
A.1. Estructura de un programa de Dinámica Molecular	79
A.1.1. Inicialización	79
A.1.2. Cálculo de la fuerza	80
A.1.3. Integración de las ecuaciones de Movimiento	80
B. Implementación de las simulaciones: GROMACS	83
B.1. Detalles Técnicos	83
B.1.1. Base para comenzar la simulación	83
B.1.2. Lista de partículas a analizar	83
B.1.3. Determinación de las coordenadas de las partículas del sistema durante la simulación	84
B.1.4. Función desplazamiento cuadrático medio	84
B.1.5. Función distribución radial	84
B.1.6. Funciones correlación orientacionales	84
B.2. Implementando GROMACS en paralelo	85
C. Cálculo analítico de los porcentajes de cada configuración orientacional cuando las moléculas se orientan aleatoriamente	87
D. Estudio del Orden Orientacional: programa desarrollado	91

Índice de figuras

1.1.	En los cristales plásticos, los centros de masa de las moléculas forman una red cristalina regular, pero las moléculas están dinámicamente desordenadas con respecto a los grados de libertad orientacionales. Los cristales orientacionalmente desordenados son usualmente considerados como sistemas modelo para vidrios estructurales. Tienen orden traslacional pero no orientacional. En los cristales ordenados, hay orden traslacional y orientacional. Cristal líquido: orden orientacional pero no traslacional [1].	9
2.1.	En el método de integración de las ecuaciones de movimiento de <i>leapfrog</i> las coordenadas y las velocidades son evaluadas en tiempos diferentes, propiedad a la que le debe el nombre.	19
2.2.	Esquematización de las condiciones periódicas de contorno en el caso bidimensional. Las cajas replicadas fueron llamadas arbitrariamente a, b, c, ..., etcétera.	23
2.3.	Al imponer una distancia de corte r_c en el potencial, se reduce la cantidad de interacciones a considerar, a las interacciones con las partículas que están encerradas en el círculo de guiones.	24
2.4.	La distancia entre las partículas color magenta dentro de la caja principal, es mayor a la distancia entre una de las partículas y la imagen de la otra, entonces es la menor, la distancia <i>real</i> entre partículas.	27
2.5.	Esquematización de una molécula de Triclorobromometano, el centro de masa es el carbono, y en sus extremos contiene un bromo y tres cloros, formando un tetraedro imperfecto.	31
2.6.	Configuración inicial para el sistema de 4000 moléculas de Triclorobromometano. Los centros de masa moleculares están dispuestos en los sitios de una red FCC, con las orientaciones de las moléculas iguales en todos los casos. En la figura inferior se observan ampliadas 4 moléculas.	34
2.7.	Configuración inicial para el sistema de 4000 moléculas de Triclorobromometano. Los centros de masa moleculares están dispuestos en los sitios de una red FCC, con distintas orientaciones entre las moléculas. En la figura inferior se observan ampliadas 4 moléculas.	35
3.1.	Coordenadas x de todos los átomos del sistema (sin considerar las condiciones periódicas de contorno).	38
3.2.	Coordenada x del mismo átomo de carbono para temperaturas entre 210K y 300K. Se observa como el átomo considerado va “ganando libertad” a medida que se aumenta la temperatura del sistema. Las líneas de guiones indican los cambios importantes en el movimiento para la temperatura a la que se le asignó el mismo color.	39

3.3.	Forma cualitativa del potencial termodinámico del sistema en función de alguna variable termodinámica durante los cambios de temperatura que hacen que presente una transición de fase de primer orden.	40
3.4.	Coordenadas x en función del tiempo para distintos carbonos a 170K. . . .	41
3.5.	Para el análisis del movimiento angular de las ligaduras de la molécula, se definieron los vectores \vec{u} con la dirección de la ligadura carbono-bromo o carbono-cloro. Se midieron los ángulos, en coordenadas esféricas, que éstos describen según el sistema de coordenadas que se eligió para definir la dinámica del sistema.	42
3.6.	Ángulos descritos por la ligadura carbono-bromo a 300K.	42
3.7.	Ángulos descritos por la ligadura carbono-bromo a 300K.	43
3.8.	Ángulos descritos por la ligadura carbono-cloro de una molécula del sistema a 190K.	44
3.9.	Ángulos descritos por la ligadura carbono-bromo de una molécula del sistema a 160K.	45
3.10.	Desplazamiento cuadrático medio de los átomos de carbono del sistema. De 225K en adelante, el comportamiento es el típico de los líquidos. Para temperaturas menores, presenta en la fase plástica, el comportamiento característico de los sólidos.	45
3.11.	Desplazamiento cuadrático medio de los átomos de carbono del sistema en un intervalo de tiempo de 100ps. Se observa como a temperaturas inferiores a 225K, las funciones MSD presentan el <i>plateau</i> típico de los sólidos. A mayores escalas temporales el comportamiento cambia debido a los defectos en la red.	46
3.12.	Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema para las temperaturas 190K, 220K y 250K. Se observa la transición desde la fase plástica a la fase líquida.	46
3.13.	Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema en la fase líquida.	47
3.14.	Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema en la fase líquida para temperaturas entre 230K y 300K. El orden traslacional desaparece a distancias del orden de los 2nm.	48
3.15.	Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema en la fase plástica. Los picos son característicos de una red cristalina FCC. . . .	49
3.16.	Funciones autocorrelación orientacionales carbono-cloro y carbono-bromo para el Triclorobromometano en las fases plástica (190K) y líquida (250K). . . .	49
3.17.	Funciones autocorrelación orientacionales carbono-bromo en escala logarítmica.	50
3.18.	Tiempos de relajación correspondientes al ajuste de las funciones correlación carbono-bromo y carbono-cloro. Las líneas de guiones indican el intervalo en el que se estima que se encuentra la transición de fase plástico-líquido. . . .	51
3.19.	Cociente entre los tiempos de relajación τ_1 y τ_2 para el carbono-bromo y el carbono-cloro. Las líneas de guiones indican el intervalo en el que se encontró la transición de fase plástico-líquido. Los valores de los cocientes toman valores entre 2.7 y 3.	51
4.1.	Configuración (1:3). La línea de guiones une los centros de masa de las moléculas y define la dirección de la normal de los planos. Entre los planos hay solo un átomo de una molécula y tres de la otra.	54

4.2.	Construcción geométrica para la determinación de las configuraciones orientacionales.	55
4.3.	21 configuraciones propuestas para analizar el orden orientacional de moléculas del tipo XY_3Z . Los recuadros encierran las configuraciones que corresponden a las de Rey: (1:1), (2:2), (3:3), (1:3), (2:3) y (2:1).	56
4.4.	Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en la fase líquida (250K), graficados con espaciamentos de 0.0077nm (lo que corresponde a 500 puntos entre el diámetro molecular y la mitad del lado de la caja). Los rectángulos turquesa indican los límites entre las capas de solvatación. En el recuadro superior se observan con más detalle las oscilaciones para las configuraciones (1:1) y (3:3).	58
4.5.	Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en la fase plástica (190K), graficados con espaciamentos de 0.0077nm. En el recuadro superior se observan con más detalle las oscilaciones para las configuraciones (1:1) y (3:3).	59
4.6.	Para ilustrar el promedio que se hace sobre los ángulos, en la figura se muestra un sistema con total orden posicional para las moléculas. A cortas distancias (círculo de guiones verdes), los ángulos que forman entre sí los vectores que unen a los centros de masa moleculares son grandes (y además hay pocos vectores). A medida que la distancia intermolecular es aumentada, los vectores que unen a los centros de masa son cada vez más y los ángulos que forman entre sí son cada vez más pequeños. La línea de guiones negros está en la dirección de uno de los ejes cristalográficos; se observa que mirando las orientaciones entre las moléculas que están en esta dirección, la única orientación posible es la (1:3); en cambio al considerar todas las direcciones, comienzan a aparecer nuevas orientaciones posibles, que se van amortiguando según las distancias consideradas, hasta llegar a los valores asintóticos.	60
4.7.	Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas a 250K, correspondientes a (1:1) (también incluida), graficados con espaciamentos de 0.0077nm. En el recuadro superior se observa el comportamiento asintótico de los porcentajes.	62
4.8.	Porcentajes encontrados para las configuraciones $(1_1 : 1_1)$, $(1_1 : 1_0)$ y $(1_0 : 1_0)$ a 250K, a grandes distancias (mayores al límite de la segunda capa de solvatación).	63
4.9.	Porcentajes correspondientes a desplegar las configuraciones (3:3) a 250K.	64
4.10.	Porcentajes correspondientes a la configuración (1:3) y los correspondientes a desplegarla a 250K.	65
4.11.	Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:2) y la (2:2) a 250K.	66
4.12.	Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:3) y la (2:3) a 250K.	67
4.13.	Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (1:2) y la (1:2) a 250K.	68
4.14.	Porcentajes encontrados para la configuración (1:1) y las desdobladas correspondientes, a 190K.	68
4.15.	Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (3:3) a 190K.	69

4.16. Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (1:3) a 190K.	69
4.17. Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:2) a 190K.	70
4.18. Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:3) a 190K.	70
4.19. Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (1:2) a 190K.	71
4.20. Porcentajes encontrados para las tres clasificaciones que corresponden a que haya 0, 1 o 2 bromos entre los planos que definen las configuraciones en la fase líquida (figura 4.20(a)) y en la fase plástica (figura 4.20(b)).	72
4.21. Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en el rango correspondiente a la molécula más cercana en la fase líquida (líneas de guiones) y en la fase plástica (líneas sólidas) a 250K y 190K respectivamente.	73
4.22. Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en la fase líquida (líneas de guiones) y en la fase plástica (líneas sólidas) a 250K y 190K respectivamente; en el rango correspondiente a la primera capa de solvatación.	73
4.23. La distancia entre centros de masa de moléculas orientadas según la configuración (3:3), r_1 , es mayor a la distancia r_2 , entre moléculas orientadas según la configuración (1:1); como consecuencia, todas las moléculas primeras vecinas pueden estar orientadas según la configuración (3:3).	74
C.1. $P_1=P_3$	88
C.2. Construcción geométrica generada para computar la probabilidad P_1 de que luego de rotaciones aleatorias de las moléculas, <i>solo</i> uno de sus átomos se encuentre entre los planos que pasan por los centros moleculares.	88
D.1. División del intervalo de distancias posibles entre centros de masa moleculares para calcular la probabilidad de que ocurra una cierta orientación entre moléculas.	91

Capítulo 1

Introducción

El estado vítreo, obtenido a partir del enfriamiento rápido de un líquido, es conocido y utilizado por el hombre desde tiempos ancestrales. En la actualidad tiene infinidad de aplicaciones tecnológicas que abarcan diversas áreas: desde la arquitectura hasta las aplicaciones más avanzadas en telecomunicaciones como las fibras ópticas, pasando por medicina, como implantes bioactivos, o farmacología (debido al carácter termodinámico inestable de la fase vítrea que da lugar a la máxima solubilidad). Sin embargo, desde el punto de vista físico, y aunque se han realizado importantes avances durante los últimos 20 años, este estado es uno de los menos comprendidos y supone uno de los retos de la física de la materia condensada del siglo XXI. La característica fundamental de la transición vítrea que da lugar a la fase amorfa es la impresionante disminución de la dinámica de difusión de las entidades atómicas o moleculares que forman el sistema en un enfriamiento o en una compresión. Por tanto, la dinámica y el orden espacial de la fase amorfa son las cuestiones fundamentales aun sin respuesta [2]. Un escenario más conveniente para el estudio de estas características lo brindan los cristales plásticos. Son los vidrios orientacionales los que presentan una fase plástica previa a licuar.

1.1. Cristales plásticos

El estudio del desorden en medios cristalinos ha revelado una rica diversidad de fenómenos. Una forma de desorden en los cristales moleculares es el desorden orientacional. En general, los cristales tridimensionales se componen de pequeñas moléculas altamente simétricas (por ejemplo con forma de mancuernas, tetraédros u octaédros) interactuantes según potenciales intermoleculares anisotrópicos débiles. Por esta razón, el orden de largo alcance de las posiciones de las moléculas es considerablemente independiente de los detalles finos del potencial intermolecular, entonces, el orden posicional usualmente se caracteriza por poseer una alta simetría (por ejemplo cúbica o hexagonal) con las moléculas ubicadas en sitios con mayor simetría que la simetría molecular. En muchos sistemas, es esta diferencia entre simetrías la que efectivamente define el desorden orientacional. Las interacciones orientacionales anisotrópicas pueden solamente afectar los movimientos de corto alcance, no obstante son cruciales a la hora de determinar el comportamiento dinámico de estos sistemas [3].

En general, entre los cristales orientacionalmente desordenados, aquellos formados por moléculas globulares, como XY_4 [4], o XY_3Z , estudiadas aquí, son usualmente blandos y se deforman bajo una fuerza relativamente pequeña. Son llamados *cristales plásticos*, término que se ganaron por sus propiedades mecánicas. Sin embargo, poseen otra característica

distintiva, que no comparten con los cristales simplemente desordenados: las moléculas presentan autodifusión [5].

La fase *plástica cristalina* (también llamada fase rotadora) es una fase intermedia entre el cristal completamente ordenado y la fase líquida (figura 1.1), característica entre otros compuestos, como se mencionó antes, de moléculas globulares. Es complementaria a la más popular fase líquida cristalina, se caracteriza por presentar un orden posicional cristalino para los centros de masa y un orden orientacional igual al de los líquidos. Este último aspecto es principalmente inferido del hecho de que la relajación rotacional toma lugar dentro de los tiempos de escala típicos de la fase líquida. Entonces, en adición a su interés intrínseco, constituye un escenario conveniente de exploración de la relajación rotacional [4], estando en principio libre de las dificultosas características de los líquidos, como el intercambio entre capas de solvatación, y la distorsión traslacional. El interés teórico y experimental recientemente renovado en los detalles moleculares de la dinámica rotacional, es una de las principales motivaciones para re-analizarlos. Una fuente de interés adicional proviene del hecho de que al enfriar lo suficientemente rápido el sistema, se da lugar a la pérdida de los grados de libertad rotacionales, lo que evita completamente el orden orientacional. La relajación orientacional en este límite, se asemeja a la relajación que presentan los formadores de vidrios. Entonces, los cristales plásticos constituyen en muchos aspectos un modelo más simple de la transición vítrea.

Aunque estas similitudes pueden ser explotadas al máximo, dependen fuertemente de la completa comprensión del orden orientacional tanto en la fase plástica, como en la fase líquida. Recientemente, se ha propuesto una clasificación muy clara y definida para caracterizar las orientaciones mutuas entre moléculas perfectamente tetraédricas, que facilita la comprensión cuantitativa del orden orientacional en la fase líquida del tetracloruro de carbono [6]. Sin embargo, esta metodología no está limitada a esa fase o ese compuesto. El tratamiento produce, para las correlaciones orientacionales, funciones similares a la función distribución radial, tan útil para la caracterización de la dependencia con la distancia del orden posicional.

En este trabajo, se generalizará esa clasificación para moléculas del tipo XY_3Z , con el fin de poder comprender el orden orientacional para este tipo de moléculas.

Una técnica de simulación que permitirá el estudio del orden orientacional es la Dinámica Molecular.

1.2. Motivación y aplicaciones de las simulaciones computacionales

Algunos problemas de Mecánica Estadística son exactamente solubles, es decir, la especificación completa de las propiedades microscópicas de un sistema (tal como el Hamiltoniano de un modelo idealizado como el gas perfecto) permiten que, a veces hasta de forma sencilla, se obtengan resultados interesantes de las propiedades macroscópicas (como una ecuación de estado, por ejemplo para un gas ideal: $PV = Nk_B T$).

Hay solamente algunos problemas exactamente solubles de forma no trivial en la Mecánica Estadística [7], el modelo de Ising en dos dimensiones es un ejemplo famoso de ello. Entre los demás problemas, hay algunos que, si bien no son exactamente solubles, pueden ser abordados en un esquema de aproximaciones.

Las simulaciones computacionales tienen un rol valorable a la hora de proveer resultados “esencialmente exactos” respecto al modelo (no al sistema físico real) para problemas

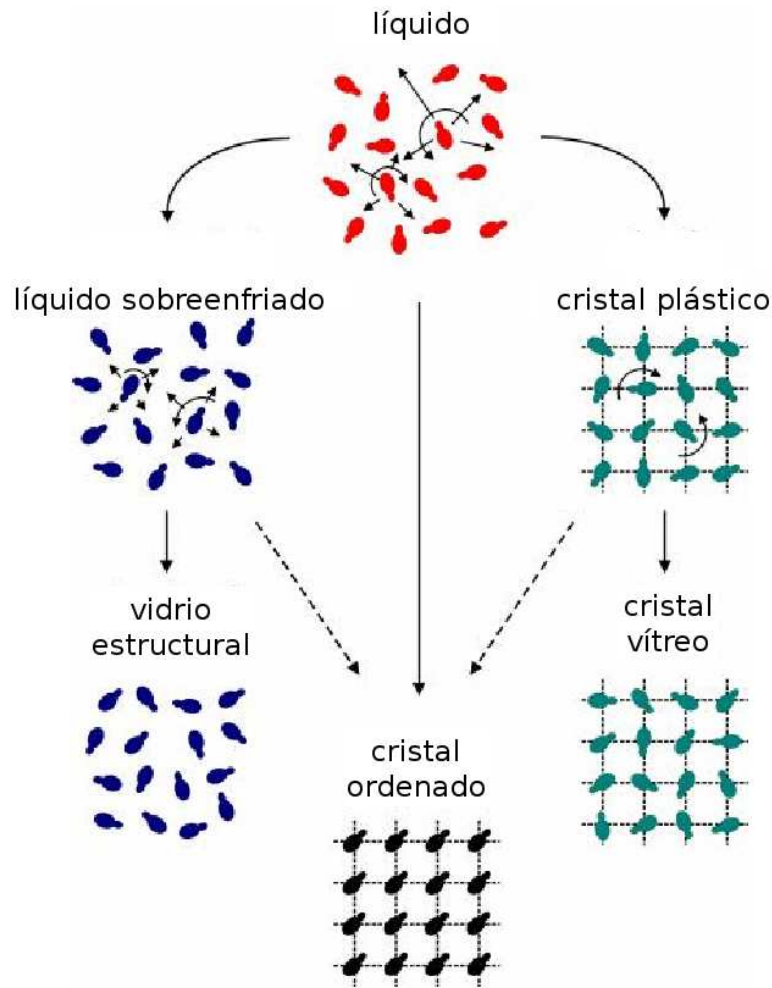


Figura 1.1: En los cristales plásticos, los centros de masa de las moléculas forman una red cristalina regular, pero las moléculas están dinámicamente desordenadas con respecto a los grados de libertad orientacionales. Los cristales orientacionalmente desordenados son usualmente considerados como sistemas modelo para vidrios estructurales. Tienen orden traslacional pero no orientacional. En los cristales ordenados, hay orden traslacional y orientacional. Cristal líquido: orden orientacional pero no traslacional [1].

que, de otra forma, solo podrían ser resueltos por métodos aproximados. En este sentido, son un test de las teorías, y lo importante es que algunos de los resultados pueden ser comparados con datos reales experimentales. Si el modelo computacional es bueno, puede colaborar a la hora de desarrollar nuevos experimentos reales, y se espera que sirva para interpretar resultados.

Antes de la aparición de las simulaciones computacionales, se tenía una sola forma de predecir las propiedades de una sustancia molecular: haciendo uso de una teoría que provea una descripción aproximada de ese material. Tales aproximaciones son inevitables, precisamente porque hay solo unos pocos sistemas para los que se pueden calcular las propiedades de equilibrio exactamente. Como resultado, la mayoría de las propiedades de los materiales reales fueron predichas sobre la base de teorías aproximadas (ejemplos son la ecuación de Van der Waals para gases densos, la teoría de Debye-Hückel para electrolitos y la ecuación de Boltzmann para describir las propiedades de transporte de los gases diluidos [8]). Dada la información suficiente acerca de las interacciones moleculares, estas

teorías proveerían alguna estimación de las cantidades de interés. Desafortunadamente, el conocimiento de las interacciones moleculares de todas, hasta las de las moléculas más simples, es también bastante limitado. Esto da lugar a un problema si se quiere comprobar la validez de una teoría particular mediante la comparación directa con los experimentos. Si se encuentra que la teoría y los experimentos están en desacuerdo, esto podría significar que la teoría está mal, o que se tiene una estimación incorrecta de las interacciones moleculares, o ambas.

Claramente, lo mejor sería poder obtener resultados exactos para algún sistema dado sin tener que recurrir a teorías aproximadas. Las simulaciones computacionales permiten hacer exactamente eso. Por un lado, ahora es posible comparar las propiedades calculadas de algún sistema modelado con las de un sistema experimental, y si las dos están en desacuerdo, el modelo es inadecuado, esto es, se deben mejorar las estimaciones en las interacciones moleculares. Por otro lado, los resultados de la simulación de un sistema modelado pueden ser comparados con las predicciones de una teoría analítica aproximada aplicada al mismo modelo. Si así se encuentra que la teoría y las simulaciones difieren, entonces se deduce que la *teoría* debe ser revisada. Entonces, en este caso, las simulaciones juegan el papel de experimento diseñado para probar una teoría. Este método de probar teorías antes de aplicarlas al mundo real es llamado *experimento computacional*. Esta aplicación de las simulaciones computacionales es de una tremenda importancia, ha dado lugar a la revisión de varias teorías respetables, algunas de las cuales datan de la época de Boltzmann; y ha cambiado la forma en la que las nuevas teorías son construidas. Se está volviendo cada vez menos frecuente que las teorías sean aplicadas al mundo real sin antes ser testeadas por simulaciones computacionales.

Las simulaciones computacionales proveen una ruta directa desde los detalles microscópicos de un sistema (masa y carga de los átomos, interacciones entre ellos, geometría molecular, etcétera) hacia sus propiedades macroscópicas de interés experimental (la ecuación de estado, coeficientes de transporte, parámetros de orden estructurales, y demás). Además de ser de interés académico, este tipo de información es útil desde el punto de vista tecnológico. Podría ser muy difícil y hasta imposible realizar experimentos bajo condiciones extremas de temperatura y presión, mientras que una simulación del material bajo estas condiciones es perfectamente realizable. Finalmente, mientras la velocidad de los eventos moleculares es en sí una dificultad experimental, no representa ni un tipo de obstáculo a la hora de realizar simulaciones.

De todas formas, la computadora como tal, no ofrece un análisis, solo números. Y, como en un experimento real, estos números tienen incertezas estadísticas. Así, el resultado de una simulación nunca es directamente una relación teórica.

1.3. Dinámica Molecular

La extremadamente poderosa técnica de simulación de Dinámica Molecular implica la resolución del problema clásico de muchos cuerpos, en contextos relevantes para el estudio de la materia a nivel atómico. *Clásico*, en este entorno, significa que el movimiento de los núcleos de las partes constitutivas obedece las leyes de la mecánica clásica; esta es una aproximación excelente para un amplio rango de materiales, solamente cuando se consideran los movimientos rotacionales o traslacionales de átomos o moléculas muy livianos -como He , H_2 , D_2 - o movimientos vibracionales con una frecuencia ν tal que $h\nu > k_B T$ deben ser preocupantes los efectos cuánticos. Sin embargo, también existen algoritmos de Dinámica Molecular Cuántica que permiten tratar estos efectos, pero no

serán discutidos aquí.

Como no existe un enfoque alternativo capaz de tratar esta amplia gama de problemas al nivel de detalle requerido, los métodos de simulación de Dinámica Molecular y de Monte Carlo, han demostrado ser indispensables tanto en la investigación aplicada como en la básica.

Las simulaciones de Dinámica Molecular proveen la metodología para modelar microscópicamente en la escala molecular. La utilidad de esta propiedad reside en que la naturaleza de la materia debe ser encontrada en la estructura y el movimiento de los bloques que la constituyen, y la dinámica está contenida en la solución del problema de N cuerpos. Dado que el problema clásico de N cuerpos carece de una solución analítica general, el único camino abierto es el numérico. El estudio de la materia a este nivel requiere de herramientas computacionales que permitan seguir el movimiento de las moléculas individuales, y es esta necesidad la que el abordaje de la dinámica molecular trata de satisfacer.

Dinámica Molecular es el término usado para describir la solución de las ecuaciones de movimiento clásicas (Ecuaciones de Newton) para un conjunto de moléculas. Esta técnica fue usada por primera vez por Alder y Wainwright [9] para un sistema de esferas rígidas. En este caso, las partículas se movían a velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas, y el problema dinámico podía ser resuelto sin hacer ninguna aproximación, dentro de los límites impuestos por la precisión de la computadora utilizada. Tuvieron que pasar muchos años antes de que algún intento por resolver las ecuaciones de movimiento para un conjunto de partículas de Lennard-Jones fuera exitoso (Rahman, 1946). La diferencia principal con el caso anterior, es que se debe recurrir a un proceso de aproximación paso a paso, pues las fuerzas que actúan sobre las partículas cambian continuamente mientras éstas se mueven. Desde ese tiempo, las propiedades del modelo de Lennard-Jones han sido estudiadas exhaustivamente (Verlet, 1967-1968; Nicolas, Gubbins and Tildesley, 1979). Luego del trabajo inicial en sistemas atómicos, las simulaciones computacionales se desarrollaron rápidamente. Moléculas rígidas pequeñas (Barojas, Levesque y Quentrec, 1973), hidrocarburos flexibles (Ryckaert y Bellemans, 1975) y hasta moléculas largas, como las proteínas han sido todas objeto de estudio en simulaciones computacionales. Las simulaciones han sido usadas para ampliar el entendimiento de las transiciones de fase, y el comportamiento en interfases. Las técnicas de simulación computacional han avanzado de forma sorprendente, incluyendo en su tratamiento métodos de no-equilibrio, para medir coeficientes de transporte; métodos de dinámica estocástica, y efectos mecánicos cuánticos.

Las propiedades macroscópicas siempre son resultado de promediar sobre un ensamble estadístico representativo (ya sea de equilibrio o de no equilibrio) de sistemas moleculares. Al modelar sistemas a nivel molecular, esto tiene dos importantes consecuencias:

- El conocimiento de una sola estructura, aun cuando ésta sea la de un mínimo global de energía, no es suficiente. Es necesario generar un ensamble representativo a una dada temperatura, con el fin de poder computar propiedades macroscópicas. Ésto aun no es suficiente para poder calcular propiedades de equilibrio termodinámico que se basan en energías libres, como equilibrio de fases, constantes de acoplamiento, solubilidades, estabilidad relativa de conformaciones moleculares, entre otros. El cálculo de energías libres y potenciales termodinámicos requiere extensiones especiales de las técnicas de simulación molecular.
- Mientras en principio, la simulación molecular provee detalles atómicos de las estructuras y los movimientos, tales detalles son usualmente irrelevantes para las propie-

dades macroscópicas de interés. Esto abre el camino para simplificar la descripción de las interacciones y promediar sobre tales detalles. La Mecánica Estadística provee el marco teórico para tales simplificaciones.

1.4. Propiedades físicas del Triclorobromometano (CCl_3Br)

El CCl_3Br , presenta una fase vítrea entre temperaturas de 238.19K y 259.34K. A esta última temperatura, se observa una transición desde la fase vítrea a una fase plástica. La transición desde la fase plástica a líquida ocurre a 267.9K [10].

La fase plástica presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), con parámetro de red igual a 0.8454nm, obtenido mediante difracción de neutrones [11].

El momento dipolar del Triclorobromometano también ha sido reportado con un valor de 0.21 Debye [12].

El Triclorobromometano resultará entonces un compuesto adecuado para el estudio de la dinámica a escalas de tiempo entre el picosegundo y unos pocos microsegundos en las fases plástica y líquida, mediante la técnica de Dinámica Molecular.

En el capítulo 2, luego de detallar la técnica de Dinámica Molecular y su implementación, se presentan los detalles técnicos de las simulaciones desarrolladas en el presente trabajo, y se describe el modelo simulado.

En los capítulos 3 y 4 se analizan los resultados; por un lado estudiando la dinámica rotacional del sistema, y por otro lado estudiando las correlaciones orientacionales. Para el estudio de las correlaciones orientacionales se proponen tres métodos de análisis simples y bien definidos, generales para moléculas del tipo XY_3Z .

Finalmente, las conclusiones se presentan en el último capítulo.

Capítulo 2

Detalles Computacionales

2.1. Dinámica Molecular

2.1.1. Marco Teórico

La base teórica para la Dinámica Molecular abarca muchos de los resultados importantes producidos por los grandes nombres de la mecánica analítica, Euler, Hamilton, Lagrange, Newton. Sus contribuciones contienen por un lado observaciones fundamentales acerca del obrar aparente de la naturaleza; y por otro elegantes reformulaciones que engendraron un desarrollo teórico superior.

La forma más simple de Dinámica Molecular, es la de partículas puntuales e incluye poco más que la segunda ecuación de Newton. Las moléculas rígidas requieren el uso de las ecuaciones de Euler. Moléculas con grados internos de libertad, pero también sujetas a restricciones estructurales pueden envolver el método de Lagrange para incorporar restricciones geométricas en las ecuaciones dinámicas. El equilibrio normal en Dinámica Molecular corresponde al ensamble microcanónico de la Mecánica Estadística. En ciertos casos se requieren propiedades a temperatura o presión constantes; y hay formas de modificar las ecuaciones de movimiento para producir tales sistemas, pero claro, las trayectorias individuales ya no representan las soluciones de las ecuaciones de Newton.

Las ecuaciones de movimiento solo pueden ser resueltas numéricamente. Debido a la naturaleza de las interacciones interatómicas, ejemplificadas por el potencial de Lennard-Jones con un núcleo fuertemente repulsivo, las trayectorias atómicas son inestables en el sentido de que una perturbación infinitesimal crecerá de forma exponencial, y es infructífero buscar poco más que una precisión moderada en las trayectorias, aun sobre períodos muy cortos de tiempo. Por lo tanto un método de integración comparativamente de bajo orden en general bastará, si lo hace o no emergerá de los resultados, pero la capacidad de la Dinámica Molecular, de reproducir mediciones experimentales ha demostrado que en muchos casos es válido.

Cuando las interacciones involucradas son más débiles, como es el caso de resortes armónicos, usados generalmente para modelar moléculas con grados de libertad internos, serán más apropiados métodos de integración de órdenes más altos, así como pasos de tiempo más pequeños que en el caso anterior. El tratamiento numérico de las restricciones introduce una consideración adicional, a saber, las restricciones en sí deben ser preservadas con mayor precisión que la que provee el método de integración. Hay métodos que solventan este problema y serán discutidos posteriormente en este capítulo.

En la práctica, los fenómenos estudiados mediante simulaciones de Dinámica Molecular son aquellos para los que los efectos relativistas no son observados, y los efectos

cuánticos pueden, si fuera necesario, ser incorporados como correcciones semiclásicas. La Dinámica Molecular usada en este trabajo, no considera efectos no clásicos (lo que no ha disminuido el poder y la efectividad del método). Sin embargo, sí existe otro tipo de Dinámica Molecular Cuántica, en la que los efectos cuánticos pueden ser incluidos.

Relación con la Termodinámica y la Mecánica Estadística

Las simulaciones computacionales permiten el estudio de las propiedades de sistemas de muchas partículas. Sin embargo, no todas las propiedades pueden ser medidas directamente en una simulación. De forma opuesta, hay mediciones que sí se pueden hacer en una simulación, y no en el laboratorio.

En un experimento típico, se mide usualmente una propiedad promediada sobre un gran número de partículas, y también sobre el tiempo de medición. Para poder usar las simulaciones como la contraparte numérica de los experimentos, es necesario tener claros qué tipos de promedios permiten computar. Para comprender esto, se debe recurrir a la Termodinámica y la Mecánica Estadística.

La Termodinámica es una poderosa teoría fenomenológica de gran generalidad, construida sobre la base de hipótesis simples. El concepto fundamental introducido en dichas hipótesis es la *entropía*, que entra en la formulación de manera abstracta, a través de un principio variacional que determina los estados de equilibrio. No obstante, en el formalismo resultante, la entropía es uno más entre un amplio conjunto de parámetros extensivos, junto con la energía, los números molares, el volumen, la magnetización, etcétera. La Termodinámica brinda una descripción macroscópica del comportamiento de sistemas compuestos por un número gigantesco (del orden del número de Avogadro $\sim \mathcal{O}(10^{23})$) de partículas interactuantes. Éstas partículas (átomos, moléculas, etcétera) obedecen las leyes de la mecánica (leyes de Newton en una descripción clásica o la ecuación de Schrödinger, en una descripción cuántica). Una descripción macroscópica, por lo tanto, debe basarse en la dinámica de un sistema de muchos cuerpos, los cuales pueden ser idealizados como partículas puntuales o como pequeños cuerpos con pocos grados internos de libertad. Es la Mecánica Estadística la que establece la conexión entre los niveles de descripción microscópico y macroscópico. Al tratar un número muy grande de partículas, lo primero a destacar es la necesidad de una descripción probabilística del estado de los sistemas. Dado un sistema bajo ciertos vínculos (volumen, energía, número de partículas), el estado microscópico del sistema deberá ser compatible con éstos. Existe una enorme cantidad de estados microscópicos compatibles con dichos valores, a este conjunto se lo denomina estado *macroscópico* o *macroestado*.

Desde un punto de vista macroscópico, la especificación de unas pocas variables globales es suficiente para determinar todas las propiedades de un sistema en equilibrio. En otras palabras, fijar las condiciones iniciales macroscópicas permite especificar completamente el problema termodinámico. Sin embargo, cuando los sistemas son pensados como una colección de partículas, la especificación de las condiciones iniciales macroscópicas no determina unívocamente las condiciones mecánicas iniciales. Existe un gran número de microestados compatibles con casi cualquier condición macroscópica que se pueda fijar. Al repetir un experimento varias veces, la probabilidad de preparar el sistema en las mismas condiciones iniciales microscópicas es infinitesimal. No obstante, los fenómenos observados a escala macroscópica son insensibles a esas diferencias. Todas las condiciones iniciales compatibles con los vínculos macroscópicos son en cierto sentido equivalentes, y deben ser tratadas igualitariamente. La expresión matemática de este concepto se basa en asignar una probabilidad a todos los posibles estados del sistema al tiempo cero. Bajo

esta idea, las magnitudes macroscópicas, como por ejemplo la temperatura, pueden ser definidas como un promedio pesado, sobre todos esos estados, de alguna cantidad dependiente de las variables microscópicas, (en el caso de la temperatura, sería el promedio de la energía cinética por partícula). Mediante este procedimiento es claro que, para cualquier condición inicial, el resultado para cualquier magnitud macroscópica será siempre el mismo.

Esta teoría brinda una predicción acerca del resultado promedio de un número grande de experimentos realizados bajo condiciones idénticas, pero no ofrece una predicción precisa del resultado del mismo (si puede predecir las propiedades estadísticas de las fluctuaciones).

En una descripción estadística de un sistema de muchos cuerpos, el objeto representativo del sistema es una colección de puntos en el espacio de las fases, cada uno con un peso estadístico o probabilidad. En otras palabras, el estado microscópico del sistema está descrito por una variable vectorial aleatoria; los diferentes puntos en el espacio de las fases en los cuales puede encontrarse el sistema, constituyen los valores posibles de dicha variable. La Mecánica Estadística se basa en determinar cuál es la distribución de probabilidad correcta de esta variable. Dicha distribución de probabilidad debe depender de las propiedades mecánicas microscópicas y debe ser independiente del tiempo para un sistema en equilibrio.

Un sistema de N partículas clásicas, es gobernado por las ecuaciones de Hamilton. Un estado microscópico del sistema en este caso, está determinado por las posiciones y los momentos de todas las partículas que lo constituyen, en un instante dado (éstas determinan unívocamente el estado del sistema en cualquier otro instante, anterior o posterior). Para un sistema tridimensional, habrá $6N$ variables reales independientes. Genéricamente, dicho estado puede denotarse (\vec{p}, \vec{q}) , donde \vec{p} y \vec{q} son dos vectores de $3N$ dimensiones, cuyas componentes son las de los momentos y las coordenadas respectivamente.

Sea $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$ el Hamiltoniano del sistema. La evolución de las variables (\vec{p}, \vec{q}) está dada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})}{\partial p_i}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})}{\partial q_i}$$

Si el sistema está aislado, \mathcal{H} no depende explícitamente del tiempo y el sistema es conservativo, es decir, \mathcal{H} , es una constante de movimiento, cuyo valor es igual a la energía total del sistema: $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E$. Esta ecuación define una hipersuperficie en el espacio de las fases. Todos los puntos que incluye constituyen los microestados accesibles del sistema compatibles con el macroestado definido por la energía E (también depende de los demás vínculos).

A medida que el sistema evoluciona, el punto (\vec{p}, \vec{q}) , describe una trayectoria sobre la superficie energía. Dado que las trayectorias en Mecánica Clásica están determinadas unívocamente por las condiciones iniciales, las trayectorias en el espacio de las fases o bien son cerradas (cíclicas) o nunca se cruzan.

Sea $\rho(\vec{p}, \vec{q}, t)$ la densidad de probabilidad de la variable aleatoria que toma como valores al infinito número de posibles microestados; $\rho(\vec{p}, \vec{q}, t) dpdq$ será entonces la probabilidad de encontrar al sistema en un elemento de volumen $dpdq$ centrado en (\vec{p}, \vec{q}) al tiempo t .

La densidad de probabilidad debe estar normalizada para todo tiempo:

$$\int \rho(\vec{p}, \vec{q}, t) d^N p d^N q = 1 \quad (2.1)$$

Una consideración que debe hacerse, es que la energía no puede ser estrictamente constante, ya que en rigor, un sistema completamente aislado es una idealización (existen siempre campos externos aleatorios débiles de largo alcance que se acoplan con el sistema). Los estados del ensamble tendrán por lo tanto una energía entre E y $E + \Delta$, con $\Delta \ll E$.

El postulado fundamental de la Mecánica Estadística, es el **Postulado de igual probabilidad a priori**, y enuncia que en un sistema aislado en equilibrio todos los microestados accesibles son igualmente probables. Esto es, en el ensamble microcanónico:

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & \text{si } E \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E + \Delta \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (2.2)$$

Donde,

$$\Gamma(E) = \int_{E \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E + \Delta} d^N p d^N q$$

Es el volumen ocupado por el ensamble en el espacio de las fases.

Un sistema Hamiltoniano define un flujo en el espacio de las fases. Sea $f(\vec{p}, \vec{q})$ una función arbitraria. Se define el promedio **temporal** de la función f a lo largo de una trayectoria como:

$$\langle f \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(\vec{p}(t), \vec{q}(t)) dt \quad (2.3)$$

Por otro lado, el promedio en **ensamble** de la función f viene dado por:

$$\langle f \rangle_{est} = \int f(\vec{p}, \vec{q}) \rho(\vec{p}, \vec{q}) d^N p d^N q$$

Ergodicidad

Hasta ahora, solo se ha expuesto el comportamiento promedio de sistemas de muchos cuerpos en un sentido puramente estático. Se ha introducido solamente la suposición de que todo estado de un sistema con energía E es igualmente probable. Tal promedio sobre todos los posibles estados de un sistema es llamado *promedio de ensambles*. Sin embargo, esta no es la forma en la que usualmente se piensa el comportamiento promedio de un sistema. En la mayoría de los experimentos, se realizan una serie de mediciones durante un cierto intervalo de tiempo, y luego se determinan los valores promedio de esas mediciones. De hecho, la idea detrás de las simulaciones de Dinámica Molecular es precisamente que es posible estudiar el comportamiento promedio de un sistema de muchas partículas simplemente computando numéricamente la evolución natural de tal sistema, y promediando la cantidad de interés sobre un tiempo suficientemente largo.

Para computar algún promedio temporal en una simulación de Dinámica Molecular, se debe recurrir a la ecuación 2.3. Al calcular de esta forma los promedios temporales, se está asumiendo implícitamente que para T suficientemente grande, el promedio temporal no depende de las condiciones iniciales. No obstante, esta sutil suposición no es cierta en general [8]. Para disgregar sutilezas, en general se asume simplemente que una vez que los vínculos del sistema quedan determinados, los promedios temporales no dependen de las coordenadas y los momentos iniciales. Si esto sucede, el resultado del promedio

temporal no debe cambiar al calcularlo partiendo de diferentes condiciones iniciales, esto es, suponiendo la hipotética situación de que se llevan a cabo simulaciones con los mismos valores de los vínculos, pero con distintas condiciones iniciales (c.i), entonces:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{c.i} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\vec{p}(t), \vec{p}(0); \vec{q}(t), \vec{q}(0)) dt}{\#c.i} \quad (2.4)$$

Considerando el caso límite en el que se promedia sobre todas las posibles condiciones iniciales compatibles con los valores impuestos para los vínculos del sistema, la sumatoria debe ser reemplazada por una integral restringida a la capa con energía constante E:

$$\frac{\sum_{c.i} g(\vec{p}(0), \vec{p}(0))}{\#c.i} \longrightarrow \frac{\int_E g(\vec{p}(0), \vec{p}(0))}{\rho} \quad (2.5)$$

Este promedio sobre el espacio de las fases, corresponde al límite clásico del promedio en ensambles.

Cambiando el orden entre el promedio temporal y el promedio sobre condiciones iniciales:

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle f(\vec{p}(t), \vec{p}(0), \vec{q}(t), \vec{q}(0)) \rangle_{est} dt \quad (2.6)$$

Sin embargo, el promedio en ensambles en esta ecuación no depende del tiempo t. Esto sucede porque hay una correspondencia uno a uno entre las coordenadas del espacio de las fases de un sistema y las coordenadas del sistema a un tiempo posterior \tilde{t} . Entonces, tomar promedios sobre todas las condiciones iniciales en el espacio de las fases es equivalente a promediar sobre las coordenadas dependientes del tiempo en el espacio de las fases. Por esta razón es posible no considerar el promedio temporal en el miembro derecho de la ecuación 2.6, con lo que se obtiene que el promedio temporal es igual al estadístico. Un sistema **ergódico** es aquel para el cual se cumple esta condición:

$$\langle f \rangle = \langle f \rangle_{est}$$

La hipótesis ergódica consiste en asumir que para $N \gg 1$ los sistemas son ergódicos. La interpretación de este concepto es simple: en el laboratorio lo que se mide realmente son promedios temporales de magnitudes físicas, tomados sobre períodos de tiempo grandes comparados con los tiempos característicos de evolución de los sistemas. Si el sistema es ergódico, la inmensa mayoría de las trayectorias compatibles con los vínculos macroscópicos barren de manera casi uniforme toda la superficie energía. La fracción de tiempo que el sistema pasa en una región cualquiera depende solo del volumen de la misma y no de su posición en la superficie energía.

Hasta el presente, la hipótesis ergódica solo ha podido ser verificada de manera rigurosa para unos pocos sistemas simples. Sin embargo, los cálculos computacionales que permiten resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento para un número bastante grande de partículas con potenciales de interacción arbitrarios, en general verifican la hipótesis ergódica [13] [14].

La Mecánica Estadística trata con promedios sobre ensambles. Para el ensamble canónico, en el que la temperatura T y el número de partículas N están fijos, el promedio en equilibrio de alguna cantidad G, se expresa en términos de integrales en el espacio de las fases que dependen de la energía potencial $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \quad (2.7)$$

Donde \vec{r}_i , $i=1,\dots,N$ son las coordenadas de todas las partículas del sistema, i.e las componentes de \vec{q} , $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Este promedio corresponde a una serie de medidas sobre un ensamble de sistemas independientes. La hipótesis ergódica relaciona el promedio en ensambles con una medición llevada a cabo para un solo sistema de equilibrio durante el curso de su evolución natural, ambos tipos de medición deberían producir el mismo resultado. Las simulaciones de Dinámica Molecular siguen la dinámica de un solo sistema y producen promedios de la forma:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M G_{\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.8)$$

Sobre una serie de M mediciones hechas mientras el sistema evoluciona. Asumiendo que este muestreo es suficientemente completo como para capturar el comportamiento típico, los dos tipos de promedios serán idénticos.

2.1.2. Interacciones y ecuaciones de movimiento

Los sistemas considerados en Dinámica Molecular consisten en un conjunto de objetos, que modelan átomos o moléculas.

Las interacciones, en el nivel más simple, ocurren entre pares de átomos y son responsables de proveer las dos características principales de la fuerza interatómica. La primera es la resistencia a la compresión, entonces la interacción es repulsiva a corto rango. La segunda es la de obligar a los átomos a estar juntos en los estados sólido y líquido, por esto los átomos deben atraerse sobre un rango de separaciones. Las funciones potenciales que exhiben estas características pueden adoptar diversas formas y de hecho proveer modelos útiles para sustancias reales.

El más conocido de estos potenciales es el de Lennard-Jones, originalmente propuesto para argón líquido [15], para un par de átomos i y j , localizados en \vec{r}_i y \vec{r}_j , la energía potencial es:

$$u^{LJ}(r_{ij}) = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.9)$$

Donde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. El parámetro ϵ gobierna la intensidad de la interacción, mientras que σ define la escala; la interacción es repulsiva a distancias pequeñas y atractiva a distancias grandes. La fuerza correspondiente a este potencial es:

$$f = -\nabla u(r) \quad (2.10)$$

Entonces la fuerza que ejerce el átomo j sobre el i es:

$$f_{ij} = \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij} \quad (2.11)$$

Las ecuaciones de movimiento se desprenden de la segunda ley de Newton:

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = f_i = \sum_{ji} f_{ij} \quad (2.12)$$

Donde la suma es sobre todos los N átomos del sistema, excluyendo el átomo i ; y m es la masa atómica. El problema entonces está en resolver estas ecuaciones diferenciales acopladas, integrándolas de forma numérica. La tercera ecuación de Newton implica que $f_{ji} = -f_{ij}$, entonces cada par de átomos debe ser examinado una sola vez.

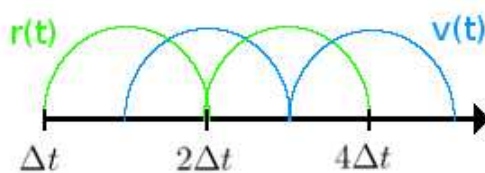


Figura 2.1: En el método de integración de las ecuaciones de movimiento de leapfrog las coordenadas y las velocidades son evaluadas en tiempos diferentes, propiedad a la que le debe el nombre.

2.1.3. Integración de las ecuaciones de movimiento

La más simple de las técnicas numéricas que permite la integración de las ecuaciones de movimiento es el método de *leapfrog* (que es un caso especial del algoritmo de Verlet, (apéndice A)¹, que será usado en el presente estudio. Este método tiene excelentes propiedades de conservación de la energía y es ampliamente usado. Si $h = \Delta t$ denota el tamaño de los pasos de tiempo utilizados para la integración numérica, entonces la fórmula de integración aplicada a cada componente de las coordenadas y velocidades de un átomo es:

$$v_{ix}(t + \frac{h}{2}) = v_{ix}(t - \frac{h}{2}) + ha_{ix}(t) \quad (2.13)$$

$$r_{ix}(t + h) = r_{ix}(t) + hv_{ix}(t + \frac{h}{2}) \quad (2.14)$$

El nombre *leapfrog*, salto de rana, se debe al hecho de que las coordenadas y velocidades son evaluadas en tiempos diferentes (figura 2.1).

Los errores introducidos a cada paso, debido al truncamiento de lo que realmente deberían ser series infinitas en h , son del orden de $\mathcal{O}(h^4)$ para las coordenadas y $\mathcal{O}(h^2)$ para las velocidades.

2.1.4. Ensamblajes alternativos

Las ecuaciones de movimiento usadas en Dinámica Molecular se basan en la mecánica Newtoniana, en este sentido, imitan a la naturaleza. Adoptando el punto de vista puramente mecánico, si se permite una perspectiva más amplia, y la Dinámica Molecular es considerada una herramienta para generar estados de equilibrio que satisfacen ciertos requerimientos específicos, entonces es posible modificar la dinámica y abarcar una mayor cantidad de problemas. De todas formas debe ser enfatizado que esta dinámica no tiene sentido físico, y que el enfoque se debe a que trae aparejadas conveniencias computacionales para generar estados de equilibrio termodinámico particulares. Sin embargo, las desviaciones de los movimientos con respecto a las ecuaciones de Newton son de hecho extremadamente pequeñas [15].

La Dinámica Molecular convencional, difiere de la mayoría de los estudios experimentales en los que la energía y el volumen están fijos, más que en los que se fijan la temperatura y la presión. En términos de la Mecánica Estadística, la Dinámica Molecular produce promedios sobre ensambles microcanónicos (NVE), mientras que los experimentos de temperatura constante corresponden al ensamble canónico (NVT); si se imponen

¹Otro método disponible para este propósito es el Predictor-Corrector.

condiciones de presión constante, como es en general el caso de los laboratorios, es el ensamble isobárico-isotérmico el relevante (NPT). Mientras que la elección del ensamble es usualmente hecha de forma tal que tenga conveniencias a nivel macroscópico pues (lejos del punto crítico) las fluctuaciones térmicas son pequeñas, para los sistemas microscópicos estudiados mediante Dinámica Molecular las fluctuaciones de las cantidades no reguladas pueden ser suficientemente grandes como para lograr que las mediciones precisas sean dificultosas. Modificar la dinámica permite a la Dinámica Molecular modelar el comportamiento de equilibrio de tales ensambles directamente.

El enfoque que se presentará del problema, responde al ensamble NVT que se usó en el presente trabajo. La idea principal está en emplear un mecanismo de respuesta para corregir las desviaciones en el parámetro controlado a partir del valor medio presente; el valor fluctúa, pero el tamaño de las fluctuaciones puede ser regulado.

Control de la temperatura: Método de Nosé-Hoover

Acerca de la temperatura

Una definición de la temperatura en un sistema clásico de muchos cuerpos hace uso de la equipartición de la energía sobre todos los grados de libertad que aparecen cuadráticamente en el Hamiltoniano del sistema. Para la energía cinética promedio por grado de libertad, se tiene:

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.15)$$

y la temperatura puede ser calculada como:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B n_f} \quad (2.16)$$

En esta ecuación, n_f es el número de grados de libertad. Las fluctuaciones relativas en la temperatura serán del orden de $n_f^{-1/2}$. Como n_f es típicamente del orden de 10^2 - 10^3 , las fluctuaciones estadísticas en la temperatura serán del orden del 5-10%. Para tener una estimación precisa de la temperatura, se debe promediar sobre muchas realizaciones.

El método de Nosé-Hoover [15]

El mecanismo respuesta para controlar la temperatura se basa en la idea de que, como la temperatura es proporcional a la velocidad cuadrática media, debe ser posible variar la temperatura mediante el ajuste de la tasa a la que el tiempo progresa.

La idea consiste en definir una nueva coordenada ficticia s , e introducirla en el Lagrangiano de forma tal que sea equivalente a re-escalar la unidad de tiempo, términos extra deben ser adheridos para obtener el comportamiento deseado. Habrá dos variables de tiempo: la real o física \tilde{t} , y otra virtual, re-escalada t , la relación entre ellas es a través de sus diferenciales:

$$dt = s(\tilde{t})d\tilde{t} \quad (2.17)$$

El Lagrangiano para este sistema extendido es:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}ms^2 \sum_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 - \sum_{i \leq j} u(\vec{r}_{ij}) + \frac{1}{2}M_s \dot{s}^2 - n_f T \log(s) \quad (2.18)$$

Donde T es la temperatura requerida, $n_f = 3N + 1$. M_s juega el papel de una masa ficticia necesaria para construir una ecuación de movimiento para la nueva coordenada s .

El punto indica derivada temporal. La ecuación 2.18 está definida en términos del tiempo virtual.

Las ecuaciones de movimiento de Lagrange, que se obtienen por el procedimiento típico son:

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{ms^2} f_i - \frac{2\dot{s}}{s} \dot{\vec{r}}_i \quad (2.19)$$

$$M_s \ddot{s} = ms \sum_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 - \frac{n_f T}{s} \quad (2.20)$$

Debido a que la relación entre t y \tilde{t} depende de todos los acontecimientos pasados del sistema:

$$t = \int s(\tilde{t}) d\tilde{t} \quad (2.21)$$

Es más conveniente si las ecuaciones son transformadas para usar unidades de tiempo físicas. A partir de ahora el punto se usará para denotar una derivada con respecto a \tilde{t} , y las ecuaciones pueden ser reescritas como:

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m} f_i - \frac{\dot{s}}{s} \dot{\vec{r}}_i \quad (2.22)$$

$$\ddot{s} = \frac{\dot{s}^2}{s} + \frac{G_1}{M_s} \quad (2.23)$$

$$G_1 = m \sum_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 - n_f T \quad (2.24)$$

La primera de estas ecuaciones de movimiento se asemeja a la ecuación Newtoniana convencional con un término adicional igual al que se introduce cuando se considera la fricción, pero no es de fricción pues puede tener cualquiera de los dos signos; la segunda ecuación define el mecanismo de respuesta para el que s debe ser variado para regular la temperatura.

La motivación para el término $\log(s)$ en el Lagrangiano, puede ser ahora apreciada. Si es reemplazado por una función general $w(s)$, como s es finito, el promedio temporal de \ddot{s} debe anularse, implicando que:

$$m \left\langle \frac{1}{2} \sum_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 \right\rangle = \left\langle \frac{dw}{ds} \right\rangle \quad (2.25)$$

El miembro izquierdo de esta ecuación es:

$$n_f \left\langle \frac{T}{s} \right\rangle \quad (2.26)$$

Entonces igualando los valores y no los promedios, se encuentra que $w(s) = n_f T \log(s)$.

Puede demostrarse que los promedios de equilibrio del sistema físico son aquellos del ensamble canónico a temperatura T . Para establecer este resultado, la función partición microcanónica del sistema extendido debe ser integrada sobre la variable s , y lo que resulta es la función partición canónica.

La temperatura en sí no es constante, pero la respuesta negativa que actúa a través de s , asegura que las fluctuaciones son limitadas, y el valor medio es igual a T .

El Hamiltoniano del sistema extendido:

$$\mathcal{H} = \frac{m}{2} \sum_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 + \sum_{i \leq j} u(\vec{r}_{ij}) + \frac{1}{2} M_s \left(\frac{\dot{s}}{2} \right)^2 + n_f T \log(s) \quad (2.27)$$

se conserva pues no hay fuerzas externas dependientes del tiempo. Esto provee, una herramienta útil para constatar la exactitud de la solución numérica. El Hamiltoniano no tiene significado físico, sus dos primeros términos representan la energía del sistema físico, pero su suma es libre de fluctuar.

La cantidad M_s es un parámetro cuyo valor debe ser determinado empíricamente. No tiene un significado físico particular y es simplemente una parte de la técnica computacional. En principio, el valor de M_s no afecta los resultados finales de equilibrio, pero sí tiene influencia en su exactitud.

2.1.5. Detalles técnicos

Tamaño del sistema

Los sistemas estudiados mediante simulaciones computacionales, usualmente contienen un pequeño número de átomos: $10 \leq n \leq 10^4$. El tamaño del sistema está limitado por la capacidad de almacenamiento de la o las computadoras que se utilicen, y, aun de forma más crucial, por la velocidad de ejecución del programa. El tiempo usado en el doble *loop* para evaluar las fuerzas o la energía potencial es proporcional a n^2 . Hay técnicas especiales que pueden reducir esta dependencia a $\mathcal{O}(n)$ [16] para sistemas grandes, pero el *loop* de fuerza-energía siempre, inevitablemente determina la velocidad total, y claramente, los sistemas más pequeños siempre resultarán más *baratos*.

Condiciones periódicas de contorno

Las simulaciones de Dinámica Molecular (y otras técnicas como Monte Carlo) de sistemas atómicos y moleculares tienen por objetivo proveer información acerca de las propiedades de una muestra macroscópica; pero el número de grados de libertad que puede ser manejado actualmente de forma conveniente, va desde unos cientos a unos miles. La mayoría de las simulaciones exploran las propiedades estructurales y termodinámicas de un sistema que contiene entre unas pocascientas o miles de partículas. Claramente este número dista mucho del límite termodinámico. Para sistemas tan pequeños no se puede asumir sin riesgos que la elección de las condiciones de contorno (por ejemplo libres, rígidas o periódicas) tiene un efecto despreciable en las propiedades del sistema. De hecho, en un sistema tridimensional de N partículas con condiciones libres, la fracción de moléculas en la superficie es proporcional a $N^{1/3}$. Por ejemplo para un cristal con estructura cúbica simple con 1000 átomos, 49% de todos los átomos se encuentra en la superficie, mientras que para 10^6 átomos esta fracción decrece al 6%.

El problema de los efectos de superficie puede ser superado mediante la implementación de las condiciones periódicas de contorno (propuestas inicialmente por Born y von Karman, en 1912). Esto permite imitar la presencia de un *bulk* infinito alrededor de la muestra. Esto usualmente se lleva a cabo considerando al volumen que contiene las N partículas de la simulación como una celda primitiva de una red periódica infinita de celdas idénticas.

Técnicamente, imponer las condiciones periódicas de contorno significa replicar la caja cúbica de la simulación a través de todo el espacio, formando una red infinita. Durante

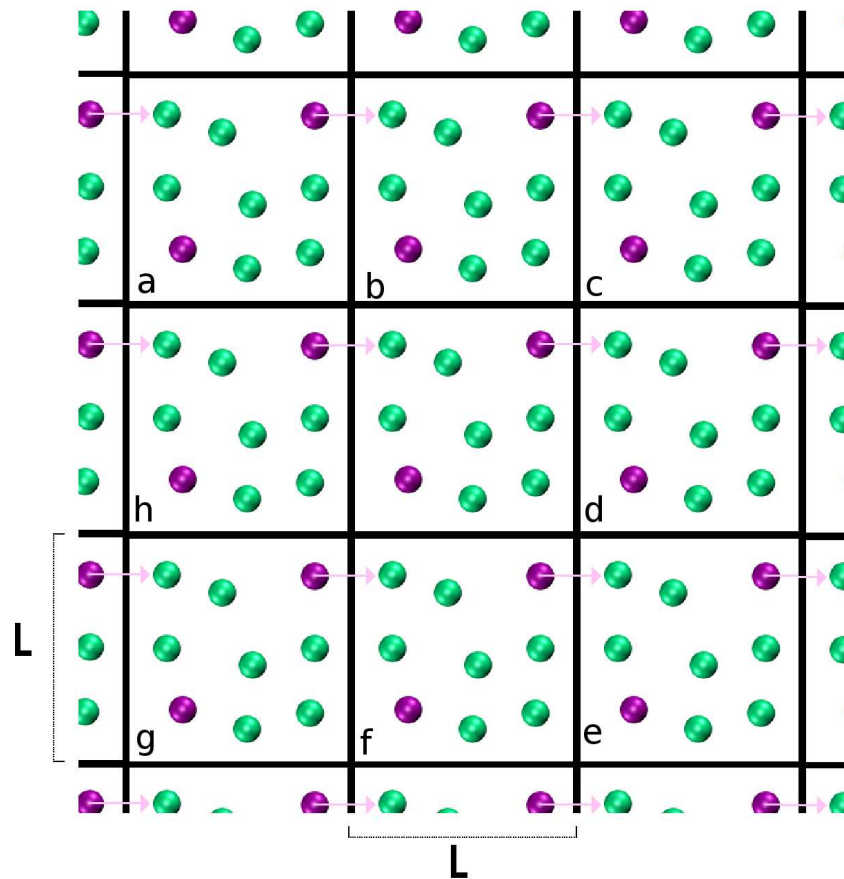


Figura 2.2: Esquemización de las condiciones periódicas de contorno en el caso bidimensional. Las cajas replicadas fueron llamadas arbitrariamente *a*, *b*, *c*, ..., etcétera.

el curso de la simulación, mientras la molécula se mueve en la caja original, su imagen periódica en cada una de las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma forma. Así, mientras una molécula deja la caja central, una de sus imágenes entrará por la cara opuesta. De esta forma, no hay paredes en los límites de la caja central, y por lo tanto, tampoco hay moléculas en la superficie.

Esta caja simplemente forma un sistema de coordenadas conveniente para medir las coordenadas de las N moléculas. En la figura 2.2 se muestra una versión bidimensional del sistema periódico descrito. Las cajas duplicadas fueron llamadas *a*, *b*, *c*, etcétera de forma arbitraria. Mientras la partícula 1 se mueve a través de un límite de la caja, sus imágenes 1_A , 1_B ,... (los subíndices indican en qué caja está la imagen correspondiente) se mueven a través de sus correspondientes límites. La densidad en la caja central (y por lo tanto, en todo el sistema) se conserva. No es necesario guardar las coordenadas de todas las imágenes en las simulaciones, solamente la de las que se encuentran en la caja central. Cuando una molécula deja la caja al cruzar alguno de sus límites, se debe prestar atención a la imagen que entra. Es útil pensar a la caja de simulación (en el caso bidimensional) como enrollada de forma tal que forma un toroide tridimensional, caso en el que no es necesario considerar un sistema de réplicas infinito, y tampoco partículas imagen. Esta forma representa correctamente la topología del sistema. Es válida en general

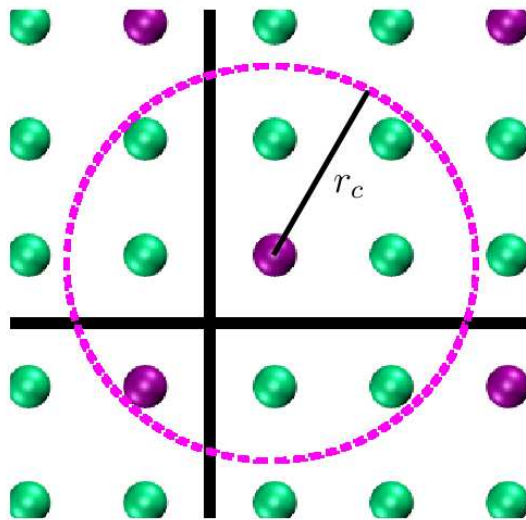


Figura 2.3: Al imponer una distancia de corte r_c en el potencial, se reduce la cantidad de interacciones a considerar, a las interacciones con las partículas que están encerradas en el círculo de guiones.

para cualquier dimensión d , en este caso la forma topológica del sistema será un toroide $(d + 1)$ -dimensional.

Es importante preguntarse si las propiedades de un sistema pequeño y periódico, y el sistema macroscópico que éste representa, son lo mismo. Esto dependerá del rango del potencial intermolecular y del fenómeno bajo estudio [9]. La experiencia en trabajos de simulación, es que las condiciones periódicas de contorno tienen un pequeño efecto en las propiedades termodinámicas de equilibrio. Siempre es importante, en la medida de lo posible, comprobar que esto sea cierto incrementando el número de moléculas del sistema y el tamaño de la caja.

La caja cúbica ha sido usada casi exclusivamente en estudios de simulaciones computacionales por su simplicidad geométrica. Pero también se han hecho estudios sobre cajas dodecaédricas (Wang y Krumhansl, 1972) y octaédricas truncadas (Adams 1979, 1980).

Las condiciones periódicas de contorno tienen la ventaja de reducir los efectos de borde, pero no los de tamaño finito.

2.1.6. Truncamiento del Potencial

Cuando el sistema simulado está sometido a condiciones periódicas de contorno, hay que prestar especial atención al cálculo de las propiedades del sistema. La esencia de los programas de Dinámica Molecular está en calcular la energía potencial de una configuración particular, y las fuerzas que actúan sobre todas las moléculas. Bajo estas condiciones, cada molécula no solo interactuará con todas las restantes en la caja de simulación, sino también con todas las imágenes en cada una de las cajas de alrededor. La cantidad de términos a considerar es infinita, y por supuesto, imposible de calcular en la práctica. Para una función energía potencial de corto alcance, se puede restringir esa cantidad infinita de términos haciendo una aproximación. En este contexto, corto alcance significa que en la energía potencial total de una dada partícula i , los términos dominantes corresponden

a la interacción con los vecinos que se encuentran a una distancia menor que una cota r_c , denominada distancia de *cut-off*. El error que resulta de ignorar las interacciones con las partículas a distancias mayores se puede hacer arbitrariamente pequeño haciendo r_c suficientemente grande. Bajo las condiciones periódicas de contorno, el caso en el que r_c es menor a $\frac{L}{2}$ (la mitad de uno de los lados de la caja de simulación) es de especial interés, pues en este caso solo se deben considerar las interacciones de una dada partícula i con las imágenes más cercanas de cualquier otra partícula j (figura 2.3).

Si el potencial intermolecular no es rigurosamente nulo para distancias mayores a r_c , truncar las interacciones en r_c resultará en un error sistemático en E , la energía total del sistema. Si las interacciones moleculares decaen rápidamente, se puede corregir la energía añadiendo una contribución a E :

$$E = \sum_{i < j} v_c(\vec{r}_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} [v(r) - v_c(r)] 4\pi r^2 dr \quad (2.28)$$

Donde v_c es la función energía potencial truncada y $\rho = \frac{V}{N}$ es la densidad promedio.

Al escribir esta expresión se está asumiendo implícitamente que la función distribución radial (definida en la ecuación posterior 2.37) es igual a 1 para $r > r_c$. Claramente la convención de la imagen periódica más cercana puede ser aplicada solamente si la corrección a la energía es pequeña. De la ecuación 2.28 puede verse que la corrección a la energía potencial es infinita a menos que la energía potencial $v_c(r)$ decaiga más rápido que r^{-3} (en tres dimensiones). Esta condición se satisface si las interacciones intermoleculares están dominadas por las fuerzas dispersivas. Sin embargo, para los casos de las interacciones dipolar y de Coulomb, la corrección a la energía diverge y la convención de la imagen más cercana no puede ser usada para tales sistemas. En tales casos, se deben considerar las interacciones con todas las imágenes periódicas explícitamente (se debe recurrir a otro método).

Hay muchos factores que hacen que truncar el potencial sea dificultoso. Primero que todo, aunque el valor absoluto de la función energía potencial decrece con la separación r entre partículas, para r grande, el número de vecinos cercanos es una función que se incrementa rápidamente. De hecho el número de partículas a una distancia r de un dado átomo se incrementa asintóticamente como r^{d-1} , donde d es la dimensión del sistema.

En el caso particular en el que el potencial intermolecular es el de Lennard-Jones:

para una distancia de *cutoff* de 2.5σ , el potencial decae a un valor que es del orden de $\frac{1}{60}$ veces la profundidad del pozo que describe la función. Aunque este parece un valor pequeño, la corrección a la energía usualmente no es despreciable. Por ejemplo, para una densidad $\rho = \sigma^{-3}$, la corrección es -0.535ϵ [8]. Este número no es despreciable comparado con la energía potencial total por átomo (casi el 10% comparado con una densidad típica de un líquido).

Hay varias maneras de truncar potenciales en las simulaciones. Aunque los métodos fueron diseñados para dar resultados similares, puede que éstos difieran significativamente, en particular en la vecindad de los puntos críticos. Los métodos más usados para truncar el potencial son:

- Truncamiento simple
- Truncamiento y corrimiento
- Convención de la imagen mínima

Truncamiento simple: El método más simple para truncar potenciales es ignorar todas las interacciones para distancias mayores a r_c . En tal caso, el potencial es de la forma:

$$v_t(r) = \begin{cases} v(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.29)$$

Este truncamiento puede resultar en un error apreciable de la estimación de la energía potencial, comparada con el valor real. Además, la discontinuidad que presenta puede no ser particularmente la mejor forma de tratar el problema mediante simulaciones de Dinámica Molecular.

Truncamiento y corrimiento: En simulaciones de Dinámica Molecular, es común usar el siguiente procedimiento: el potencial es truncado y corrido, de forma tal que se anula en la distancia de corte.

$$v_{sim}(tc) = \begin{cases} v(r) - v(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.30)$$

En este caso, no hay discontinuidades en el potencial intermolecular.

La ventaja de usar este potencial es que las fuerzas intermoleculares son siempre finitas ². Esto es importante porque las fuerzas impulsivas no son soportadas por aquellos algoritmos de Dinámica Molecular para integrar las ecuaciones de movimiento que se basan en expansiones de Taylor de las posiciones de las partículas. La energía potencial y la presión difieren en un sistema con un potencial truncado y en otro con un potencial truncado y además corrido; pero pueden ser aproximadamente corregidas.

Para la presión, la corrección es:

$$\Delta P_{tail} = \frac{4\pi\rho^2}{2} \int_{r_c}^{\infty} r^2 \vec{r} \cdot \vec{f}(\vec{r}) \quad (2.31)$$

Donde \vec{f} es la fuerza:

$$\vec{f}(\vec{r}) = -\nabla v(r) \quad (2.32)$$

En el caso en el que potencial intermolecular es el de Lennard-Jones 2.12 esta corrección resulta:

$$\Delta P^{LJ} \approx \frac{8\pi}{3} \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.33)$$

Se debe tener extremo cuidado al aplicar potenciales truncados y corridos en modelos con interacciones anisotrópicas. En este caso, el truncamiento no debe hacerse a un valor fijo de la distancia entre los centros de masa moleculares sino a un punto en el que el potencial de pares tenga un valor fijo, de otra forma, el potencial no podrá ser corrido a cero en el punto en el que es truncado. En simulaciones de Monte Carlo este problema no resulta grave, pero para Dinámica Molecular no es así: el sistema no conservará la energía, a menos que las fuerzas impulsivas debido al truncamiento y corrimiento sean tenidas en cuenta explícitamente.

Convención de la mínima imagen: Éste método se menciona por completitud, pero no debe ser jamás usado en simulaciones de Dinámica Molecular.

²La primera derivada de la fuerza es discontinua en el radio de corte, algunos autores también remueven esta discontinuidad.

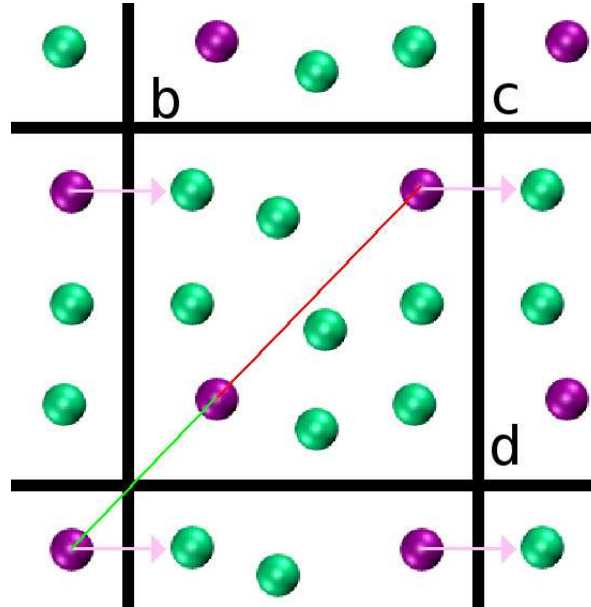


Figura 2.4: La distancia entre las partículas color magenta dentro de la caja principal, es mayor a la distancia entre una de las partículas y la imagen de la otra, entonces es la menor, la distancia real entre partículas.

En este caso, el truncamiento del potencial no se hace esféricamente, sino que se calcula la interacción de cada partícula con todas las partículas de la caja de simulación, considerando solo las imágenes más cercanas. Como consecuencia, el potencial no es constante en la superficie de un cubo alrededor de la partícula considerada.

2.1.7. Distancia entre partículas

El análisis de los resultados de las simulaciones, llevará aparejado el cálculo de propiedades del sistema que involucrarán indefectiblemente distancias entre partículas. En el cálculo de estas distancias, el uso de las condiciones periódicas de contorno implica ciertas consideraciones.

La cuestión reside en que al tomar dos partículas en la caja central, la imagen de una de ellas puede estar más cerca que la original. Si esto sucede, dicha distancia debe ser calculada considerando la posición de la imagen.

Sean i y j dos partículas que se encuentran en la caja central, con coordenadas $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ y \vec{r}_j , respectivamente. Si $|x_i - x_j| > \frac{L}{2}$, donde L es la longitud de los lados de la caja, entonces habrá una partícula imagen, de j por ejemplo, que cumplirá:

$$|x_i - x_j^{imagen}| < \frac{L}{2} \quad (2.34)$$

Luego, la imagen está más cerca de i .

Cuando esto sucede, la diferencia en la coordenada x , entre i y la imagen de j , debe ser calculada de la siguiente forma:

$$x_{ij} = \begin{cases} (x_i - x_j) - L & \text{si } (x_i - x_j) > \frac{L}{2} \\ (x_i - x_j) + L & \text{si } (x_i - x_j) < -\frac{L}{2} \end{cases} \quad (2.35)$$

Un tratamiento análogo debe hacerse con las restantes coordenadas y y z .

2.1.8. Inicialización de las simulaciones

Para comenzar las simulaciones, se deben asignar a todas las partículas del sistema las posiciones y velocidades iniciales. Como las propiedades de equilibrio del sistema no deberían depender de la elección de las condiciones iniciales, todas las condiciones razonables son en principio aceptables. Sin embargo, se deben tener ciertas consideraciones en su elección.

Las posiciones de las partículas deberán ser elegidas de forma tal que sean compatibles con la estructura que se intenta modelar. En el caso de una simulación de un sistema en estado sólido, es lógico proponer condiciones que respeten la estructura cristalina del mismo. En contraste, si el objetivo es simular una fase líquida, cualquier estructura cristalina conveniente servirá pues subsecuentemente se romperá, ya que a la temperatura y densidad de un punto de estado líquido, el sólido no es un estado termodinámicamente estable. De todas formas, ciertos cuidados deben tenerse, pues la estructura cristalina puede ser metaestable, aunque no sea absolutamente estable. Por esta razón es imprudente usar una estructura cristalina como configuración de partida para un líquido cercano a la curva de solidificación. En tales casos, hay dos opciones. Por un lado es mejor usar la configuración final líquida de un sistema a una temperatura más alta o a una menor densidad, en la que el sólido es inestable y se ha fundido espontáneamente. Por otro lado, se puede dejar evolucionar al sistema simulado durante el tiempo suficiente como para que finalmente, debido a las fluctuaciones termine en el estado adecuado, y luego usar esa configuración final como la inicial para lograr una nueva simulación, con las condiciones iniciales más adecuadas. Este segundo método resulta más adecuado cuando se intenta determinar el punto de transición.

Las propiedades de equilibrio de un sistema, no deben depender de las condiciones iniciales. Si tal dependencia de todas formas es observada en una simulación, existen dos posibilidades. Una de ellas es que el sistema simulado realmente se comporta de forma no ergódica; este es el caso de materiales con fases vítreas, o cristales orientacionalmente desordenados a bajas temperaturas. Y la otra es que el sistema sí es ergódico, pero la muestra de espacio configuracional no es adecuada, es decir no se ha alcanzado el equilibrio aun.

Además de considerar la estructura del modelo se debe tener en cuenta que en cualquier evento, las partículas no deben posicionarse en lugares que produzcan un *overlap* apreciable de los núcleos atómicos o moleculares. Usualmente esto se lleva a cabo, ubicando inicialmente a las partículas en una red cúbica.

2.2. Dinámica

2.2.1. Observables en Dinámica Molecular

Para medir una cantidad observable en Dinámica Molecular, primero que nada se debe ser capaz de expresar tal cantidad como función de las posiciones y momentos de las partículas del sistema.

2.2.2. Desplazamiento cuadrático medio

Las cantidades dinámicas pueden ser descriptas mediante variables microscópicas basadas en las posiciones $\{\vec{r}_i\}$ y velocidades de todas las partículas. Una de la variables

dinámicas más fundamentales es el desplazamiento cuadrático medio, MSD, (del inglés *mean-squared displacement*):

$$\Delta r_2(t) = |\vec{r}(t + t_0) - \vec{r}(t_0)|^2 \quad (2.36)$$

2.2.3. Funciones Correlación

Para estudiar las propiedades dinámicas y estáticas de sistemas macroscópicos con N partículas, es conveniente usar las funciones de correlación.

Función Distribución radial

La función distribución radial, también llamada función correlación de pares, es una medida de la correlación entre las partículas de un sistema. Específicamente es una medida, en promedio, de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia $r = |\vec{r}|$ de una partícula de referencia:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.37)$$

Donde $\langle \cdot \rangle$ indica un promedio temporal; V y N son el volumen y el número de partículas del sistema.

La característica más básica de un líquido es que posee un orden de corto alcance, en oposición a la periodicidad de un sólido cristalino. La función $g(r)$ resulta entonces una buena herramienta para determinar la fase en la que se encuentra un determinado sistema, pues provee una descripción directa del orden posicional de las moléculas.

Como dos moléculas no pueden estar a una distancia más corta que el diámetro molecular ϱ , debe cumplirse:

$$g(r) = 0 \quad 0 \leq r \leq \varrho$$

La localización del primer pico en $g(r)$ es la distancia a los primeros vecinos.

En los líquidos, debido al orden de corto alcance, habrá una “capa” de primeros vecinos alrededor de una cierta distancia; en contraste al orden de largo alcance en un cristal, la próxima capa de próximos vecinos en el líquido será mucho menos prominente. Las correlaciones en las posiciones moleculares, *mueren* rápidamente en un líquido, provocando que $g(r)$ tienda a la unidad (valor correspondiente al completo desorden) en una distancia de unos pocos diámetros moleculares.

La función distribución radial cumple:

$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r \tilde{r}^2 g(\tilde{r}) d\tilde{r} \quad (2.38)$$

Donde $N(r)$ representa, en promedio la cantidad de partículas encerradas a una distancia r de cada partícula.

La función $g(r)$ no puede ser medida experimentalmente, sin embargo su Transformada de Fourier:

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} g(r) d\vec{r} \quad (2.39)$$

conocida como *factor de estructura*, puede ser obtenida mediante experimentos de *scattering* de neutrones o difracción de Rayos-X.

Funciones correlación orientacionales

Para los grados de libertad rotacionales las funciones correlación convenientes para caracterizar la dinámica son las funciones $C_l(t)$ [17], definidas como:

$$C_l(t) = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \langle P_l(\vec{u}_n(t) \cdot \vec{u}_{n'}(0)) \rangle \quad (2.40)$$

Donde $P_l(x)$ es el polinomio de Legendre de orden l y \vec{u}_n es el vector orientacional normalizado de la n -ésima molécula.

Estas funciones correlación orientacionales son sencillamente generalizaciones de la función de *scattering* intermedia (Transformada de Fourier en el espacio de la función correlación de Van Hoove³) al caso en el que están presentes los grados de libertad orientacionales. Más detalles acerca de este punto pueden ser encontrados en la referencia [18]. La relevancia experimental de las funciones $C_l(t)$ está dada por el hecho de que para $l = 1$ y $l = 2$ pueden ser medidas en experimentos de *scattering* de luz y dieléctricos respectivamente.

En términos del vector unitario (\vec{u}) que une el carbono con alguno de los cloros o el bromo de la misma molécula para $l = 1$ y $l = 2$, el argumento de la sumatoria se expresa como:

$$c_1(t) = \langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle \quad (2.41)$$

y

$$c_2(t) = \left\langle \frac{1}{2} [3 (\vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0))^2 - 1] \right\rangle \quad (2.42)$$

En el caso en el que la relajación rotacional sea puramente difusiva, estas funciones decaen exponencialmente, y el cociente entre tiempos de relajación debería ser $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1}{3}$ [4].

2.3. Modelo

El sistema de partículas modelado aquí, consta de 4000 moléculas de Triclorobromometano ($C\text{Cl}_3\text{Br}$), consideradas rígidas (se han despreciado los movimientos internos). Estas moléculas poseen una simetría tetraédrica imperfecta. Su centro de masa es el carbono, y los átomos de bromo y cloro restantes se encuentran ligados a este, formando un tetraedro imperfecto (figura 2.5).

Las propiedades utilizadas para modelar la molécula, se encuentran discriminadas por tipo de átomo en la tabla 2.1, los números atómicos fueron extraídos de la tabla periódica, la masa M , fue extraída de un trabajo previo de Dinámica Molecular [20].

Las distancias interatómicas se encuentran en la tabla 2.2.

El diámetro molecular es:

$$\rho \approx 0.42\text{nm}. \quad (2.43)$$

³La función correlación de Van-Hoove, es una generalización dependiente del tiempo de $g(r)$; mide la probabilidad de encontrar una partícula en la posición r al tiempo t dado que hubo una partícula en un origen arbitrario $r = 0$ al tiempo $t = 0$, está dada por:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle$$

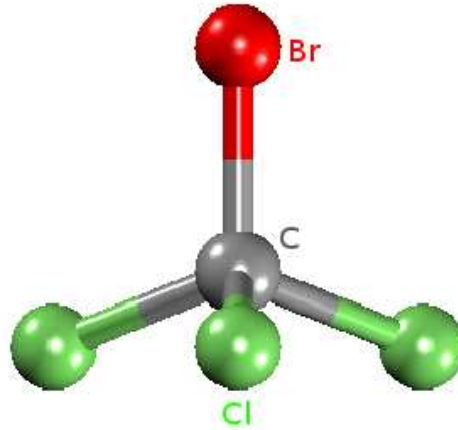


Figura 2.5: Esquematización de una molécula de Triclorobromometano, el centro de masa es el carbono, y en sus extremos contiene un bromo y tres cloros, formando un tetraedro imperfecto.

Cuadro 2.1: Parámetros para los átomos que conforman la molécula CCl_3Br

átomo	número atómico	$M \times 10^3$ ($\text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	carga (C)
C	6	11.9994 [19]	-1.9100 [19]
Cl	17	35.4530 [20]	0.3000 [19]
Br	35	79.9090 [20]	0.2910 ⁴

2.3.1. Potencial

En general, los potenciales inter-atómicos utilizados en las simulaciones numéricas consisten en una suma de potenciales interatómicos tipo Lennard-Jones, más potenciales moleculares multipolares eléctricos si correspondiere. El cálculo de los potenciales para los distintos tipos de átomos es todo una especialidad dentro de la materia condensada. En el caso mencionado se deben especificar dos parámetros de Lennard-Jones por cada tipo de átomo y el momento multipolar de la molécula. Éstos se calculan generalmente “mezclando” distintos datos experimentales, como cálculos ab-initio entre pares de partículas. No es el propósito de este trabajo el cálculo de potenciales, así que se trabajará con potenciales existentes en la literatura, publicados por grupos que se especializan en el área. Si bien estos potenciales son generalmente obtenidos imponiendo que den el resultado experimental “correcto” para algún conjunto de magnitudes que usualmente incluyen parámetros de red, simetría cristalina, frecuencias características, entre otros; los ajustes son hechos en su mayoría en fases diferentes a la estudiada aquí. Por ello, se han obtenido los parámetros combinando varios resultados teóricos y experimentales previos, expuestos en la sección (1.4).

Acerca de los potenciales del sistema

El potencial intermolecular fue modelado usando un potencial de Lennard-Jones átomo-átomo de cuatro sitios:

Cuadro 2.2: Distancias entre los átomos que conforman la molécula $C\text{Cl}_3\text{Br}$

átomos	distancia (nm)
C-Br	0.1944 [21]
C-Cl	0.1766 [19]
Cl-Br	0.3026
Cl-Cl	0.2884

Cuadro 2.3: Parámetros de Lennard-Jones para la molécula $C\text{Cl}_3\text{Br}$

Interacción	ϵ (kJmol^{-1})	σ (nm)	Referencias
C-C	0.2276	0.3774	[19]
Cl-Cl	1.4000	0.3467	[19]
Br-Br	2.1300	0.3510	[21]

$$V_{L-J} = - \sum_{i,j=1}^4 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2.44)$$

Donde r_{ij} es la distancia entre el sitio i de una molécula y el sitio j de otra. Los valores de ϵ y σ , discriminados según la interacción atómica correspondiente se observan en la tabla 2.3. Los valores de σ y ϵ para el carbono y el cloro fueron adoptados del trabajo de Rey y colaboradores, [19], en el que estos parámetros fueron ajustados para reproducir, mediante métodos de Dinámica Molecular, las mediciones experimentales de densidad y entalpía de vaporización. Los valores de σ y ϵ para el bromo fueron tomados de un trabajo de simulaciones de Dinámica molecular [21], en el que los valores de la interacción Br-Br fueron ajustados para alcanzar los valores experimentales de *bulk density* y calor latente de vaporización en una simulación de Monte Carlo de la fase líquida. La interacción entre átomos de moléculas diferentes fue aproximada usando las reglas de combianción de Lorentz-Berthelot:

promedio aritmético para σ :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2.45)$$

promedio geométrico para ϵ :

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

2.4. Implementación de las simulaciones: GROMACS

Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el *software* de distribución libre y gratuita “*Groningen Machine for Chemical simulations*”, GROMACS, desarrollado en la Universidad de Groningen, en Holanda.

GROMACS es un *software* específico para Dinámica Molecular, muy veloz en computadoras de un solo procesador, que además *escala* muy bien con el número de procesadores cuando es utilizado en paralelo [16]. Este *software* ha sido probado en cientos de traba-

jos que utilizan DM en sistemas físicos, químicos y biológicos⁵ (ver por ejemplo trabajos que citan a ref. [16]), resultando altamente adecuado para el tipo de simulaciones que se requirieron.

Para este trabajo se consideró más conveniente su uso, que el desarrollo de un nuevo programa que difícilmente igualaría su eficiencia.

2.4.1. Recursos Computacionales

Todas las simulaciones, y la ejecución de los programas desarrollados en este trabajo fueron llevadas a cabo utilizando el *cluster* de computadoras del grupo de Teoría de la Materia Condensada de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de La Universidad Nacional de Córdoba. Este *cluster* posee actualmente 17 computadoras de 4, 8 y 16 procesadores.

2.4.2. Detalles de las simulaciones

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular usando GROMACS, en el ensamble NVT para temperaturas entre 160K y 300K (con intervalos de 5 o 10K).

En todos los casos los resultados de las simulaciones se refieren a 4000 moléculas de $C\text{Cl}_3\text{Br}$, encerradas en una caja cúbica con volumen constante, el lado L de la caja de simulación mide 8.5260nm.

Las simulaciones se realizaron con condiciones periódicas de contorno.

Las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el algoritmo de *leapfrog* (descrito brevemente en la sección 2.1.3) en pasos de tiempo de 0.001ps=1fs ($10^{-15}s$) por 10^7 pasos de integración; lo que da como resultado que el sistema evolucione durante 10^4 ps.

Los valores de las coordenadas fueron almacenados con una precisión de cinco cifras significativas cada 1ps=1000fs.

Las interacciones moleculares fueron truncadas a una distancia de *cutoff* de 2.0nm, mediante el método de truncado y corrimiento.

La temperatura fue regulada con el termostato de Nosé-Hoover (detallado en la sección 2.1.4).

Condiciones Iniciales

En principio, mediante un programa en lenguaje fortran90, se establecieron todos los centros moleculares en los sitios de una red FCC; con las mismas orientaciones para todas las moléculas, esto es, se partió de una configuración completamente ordenada, como se observa en la figura 2.6 (ver 1.4).

Como en la fase plástica, si bien los centros moleculares están dispuestos sobre los sitios de red de una FCC; las moléculas tienen libertad de rotar, una configuración inicial tan ordenada no es apropiada.

Para generar una configuración inicial adecuada para esta fase, se precalentó el sistema. Esto se logró a partir de la realización de simulaciones (para todas las temperaturas), también de Dinámica Molecular para un sistema compuesto por las mismas moléculas y el mismo potencial que el anterior; pero colocando fuertes resortes a los centros de masa, de

⁵Actualmente, en el Grupo de Teoría de la Materia Condensada de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física se está utilizando GROMACS para el cálculo de tiempos de relajación en tetracloruro de carbono en su fase monoclinica [22] y en el estudio de formación de geles en sistemas de partículas coloidales dipolares [23].

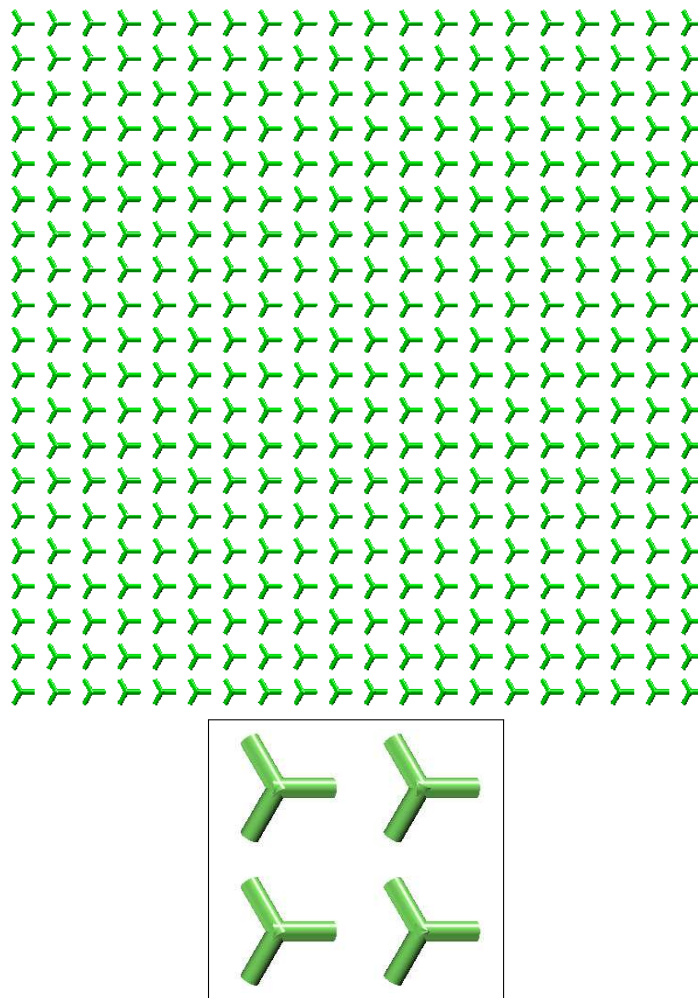


Figura 2.6: Configuración inicial para el sistema de 4000 moléculas de Triclorobromometano. Los centros de masa moleculares están dispuestos en los sitios de una red FCC, con las orientaciones de las moléculas iguales en todos los casos. En la figura inferior se observan ampliadas 4 moléculas.

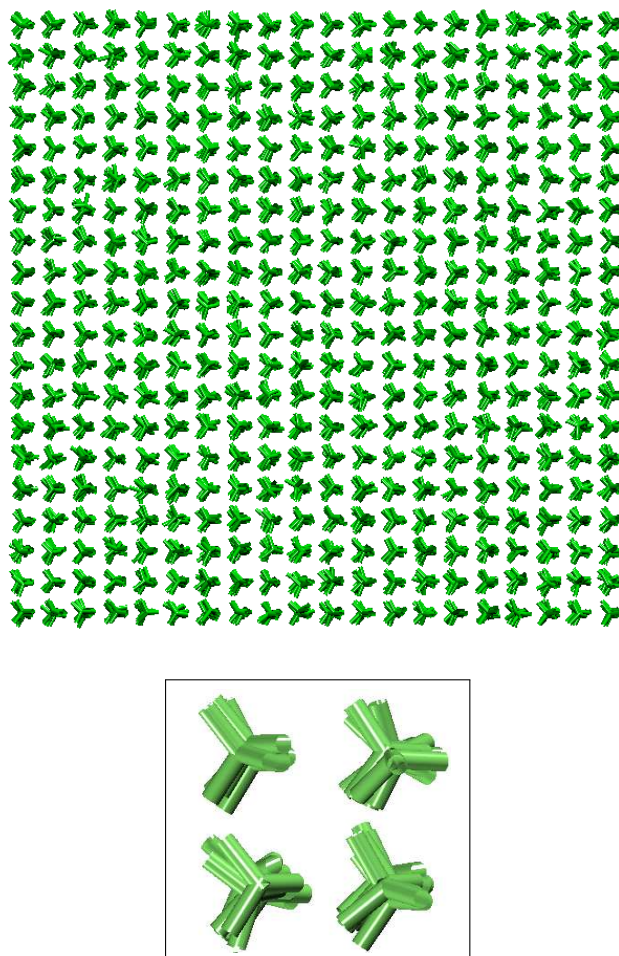


Figura 2.7: Configuración inicial para el sistema de 4000 moléculas de Triclorobromometano. Los centros de masa moleculares están dispuestos en los sitios de una red FCC, con distintas orientaciones entre las moléculas. En la figura inferior se observan ampliadas 4 moléculas.

forma tal que los carbonos pudieran oscilar alrededor del sitio de red (esto se realizó con el algoritmo DPOSRES de GROMACS [24]). Para estas simulaciones se utilizaron los mismos parámetros de simulación descritos en la sección anterior 2.4.2.

Los resortes fueron regulados con constantes de acoplamiento grandes, de forma tal que los carbonos no se apartaran significativamente de la posición de equilibrio; de esta forma se logró que las orientaciones de las moléculas cambiaran con respecto a la posición inicial, manteniendo su centro de masa en los sitios de la red FCC.

La configuración final de estas simulaciones puede ser observada en la figura 2.7. Los carbonos mantienen sus posiciones en los sitios de red de la FCC, pero ahora las orientaciones de los cloros y los bromos han cambiado.

Estas configuraciones finales, realizadas para todas las temperaturas con las que se trabajó, se usaron como configuración inicial de las simulaciones descritas anteriormente.

Capítulo 3

Dinámica Rotacional

3.1. Disposición de los centros de masa del sistema

Las simulaciones de Dinámica Molecular permiten analizar la trayectoria de cada partícula simulada para todo tiempo. Haciendo uso de esta característica¹ se realizó el primer análisis del sistema de 4000 moléculas de Triclorobromometano simulado en este trabajo (descrito en la sección 2.3). El análisis es muy simple; se basa en “mirar” el movimiento de los centros de masa (carbonos) a través del tiempo. Este método ha permitido sacar conclusiones significativas, y ha dado las primeras señales de que se debían corregir en algunos casos, las condiciones iniciales utilizadas.

En la figura 3.1 se observan las coordenadas de todos los centros de masa moleculares para todo tiempo, sin considerar las condiciones periódicas de contorno, para mejor ilustración; es decir, se graficaron las coordenadas de los átomos originales y nunca las de alguna de sus imágenes (por eso toman valores negativos). A 220K los carbonos se mantienen oscilando alrededor de la posición que se le asignó como condición inicial, mientras que a 240K, la situación es completamente diferente; las moléculas se mantienen poco tiempo oscilando alrededor de la posición inicial, hasta que comienzan a tomar posiciones que difieren de forma contundente. El análisis de este comportamiento se facilita si se considera el movimiento representativo de un solo centro de masa molecular.

Para temperaturas entre 210K y 300K se observa en la figura 3.2 la coordenada x_c de un átomo de carbono en función del tiempo (el comportamiento de las otras coordenadas es similar). Para facilitar la comprensión de la imagen, no se han considerado las condiciones periódicas de contorno, igual que en el caso anterior.

A los 210K esta coordenada se mantiene oscilando con una amplitud máxima de 0.4nm, tamaño del diámetro molecular, su valor medio es 0.2158nm. Esto evidencia que la posición del carbono se mantiene durante todo el tiempo de simulación en el sitio de red de la FCC en el que originalmente se lo colocó como condición inicial.

Diez Kelvin más arriba, un comportamiento similar está presente, salvo por un detalle: después de los 2300ps de simulación aproximadamente, el átomo sigue oscilando, pero ahora alrededor de otra posición de equilibrio. Otro “salto” vuelve a ocurrir alrededor de los 8300ps. El valor medio de x_c en el primer período de tiempo -de 0 a 2300ps- es 0.2211nm, en el segundo período -de 2300 a 8300ps- es 0.6351nm; la diferencia entre estos valores es 0.414nm, valor muy cercano al parámetro de red de la FCC utilizada

¹GROMACS calcula las coordenadas de cada molécula indicada en el archivo que especifica el número que se le asigna a cada átomo al dar las condiciones iniciales (index.ndx) bajo la orden g.traj [24].

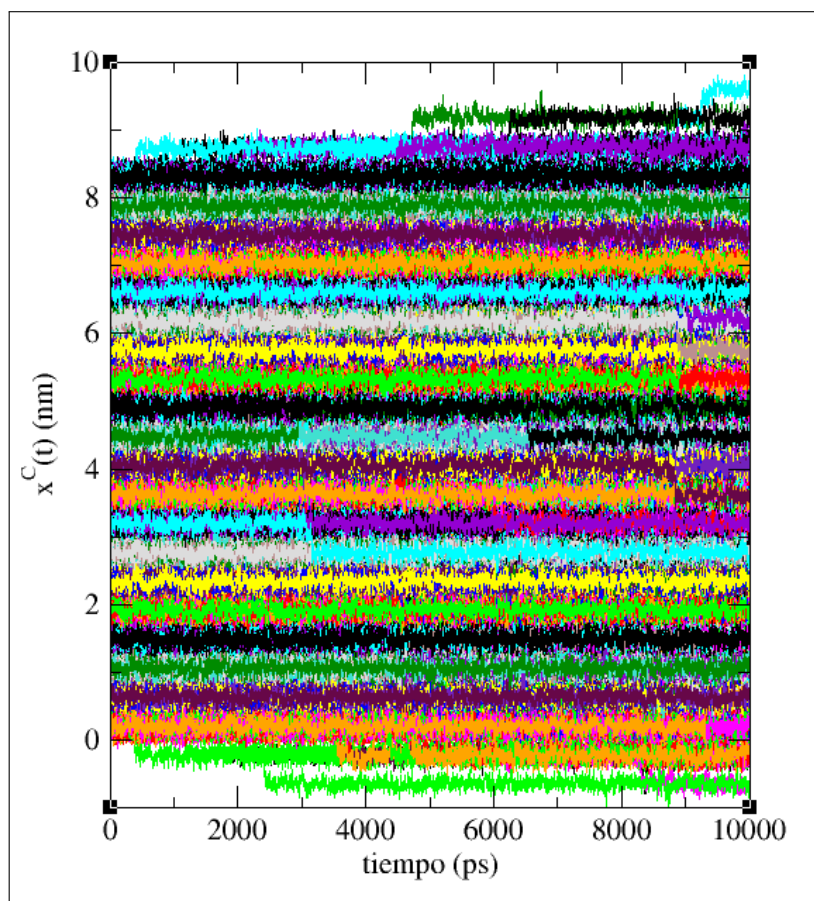
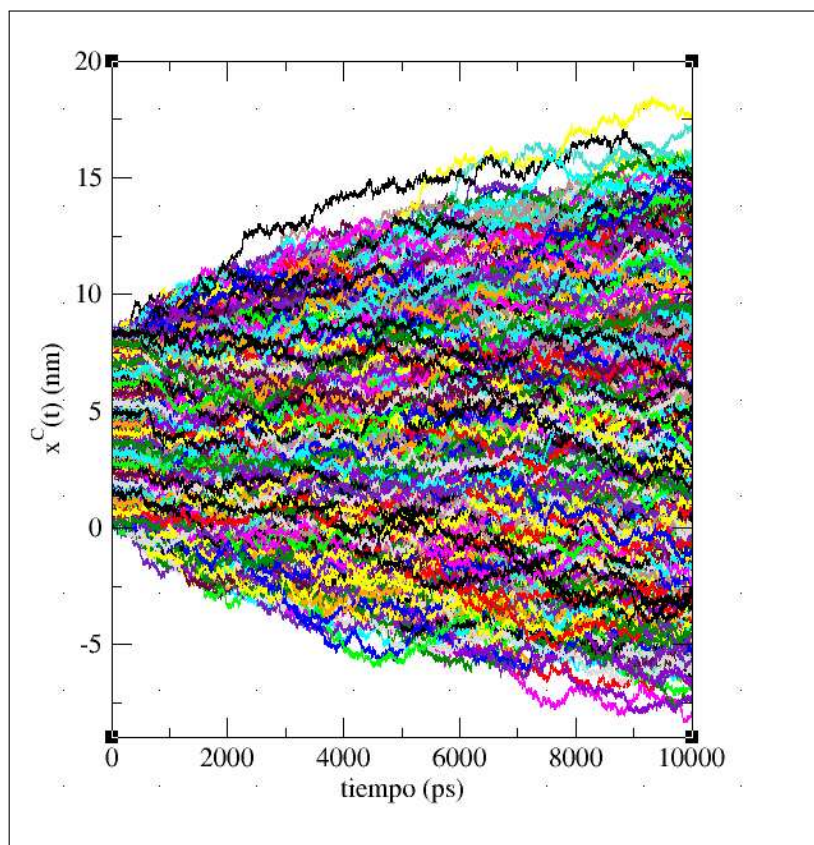
(a) $T=220K$ (b) $T=240K$

Figura 3.1: Coordenadas x de todos los átomos del sistema (sin considerar las condiciones periódicas de contorno).

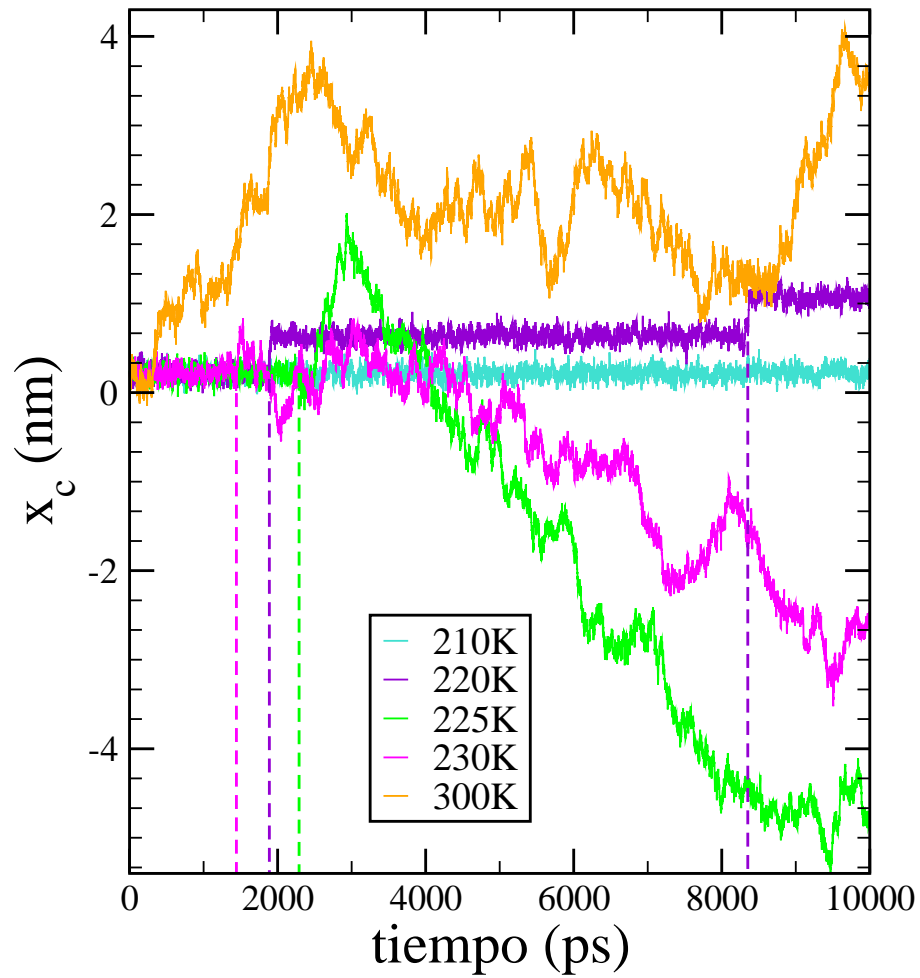


Figura 3.2: Coordenada x del mismo átomo de carbono para temperaturas entre 210K y 300K. Se observa como el átomo considerado va “ganando libertad” a medida que se aumenta la temperatura del sistema. Las líneas de guiones indican los cambios importantes en el movimiento para la temperatura a la que se le asignó el mismo color.

(0.4263nm). En el último tramo temporal, el valor medio es 1.0669nm, lo que restado con el anterior da 0.4318nm. Estos cambios son entonces realmente saltos entre posiciones de la red FCC.

A los 225K, la coordenada toma valores aún más interesantes: el carbono mantiene su posición en la red hasta los 2300ps aproximadamente (su valor medio hasta este punto es 0.2139nm). Luego de este tiempo, los valores que adquiere indican que se mueve mucho más “libremente”, indicando el comportamiento típico de un líquido.

Cinco Kelvin más, y el comportamiento se repite, pero el comportamiento tipo líquido es logrado unos 1000ps antes.

Lo que sucede, es que estas temperaturas están muy cerca de la temperatura de transición de fase de primer orden, entonces hay coexistencia entre las fases. Este comporta-

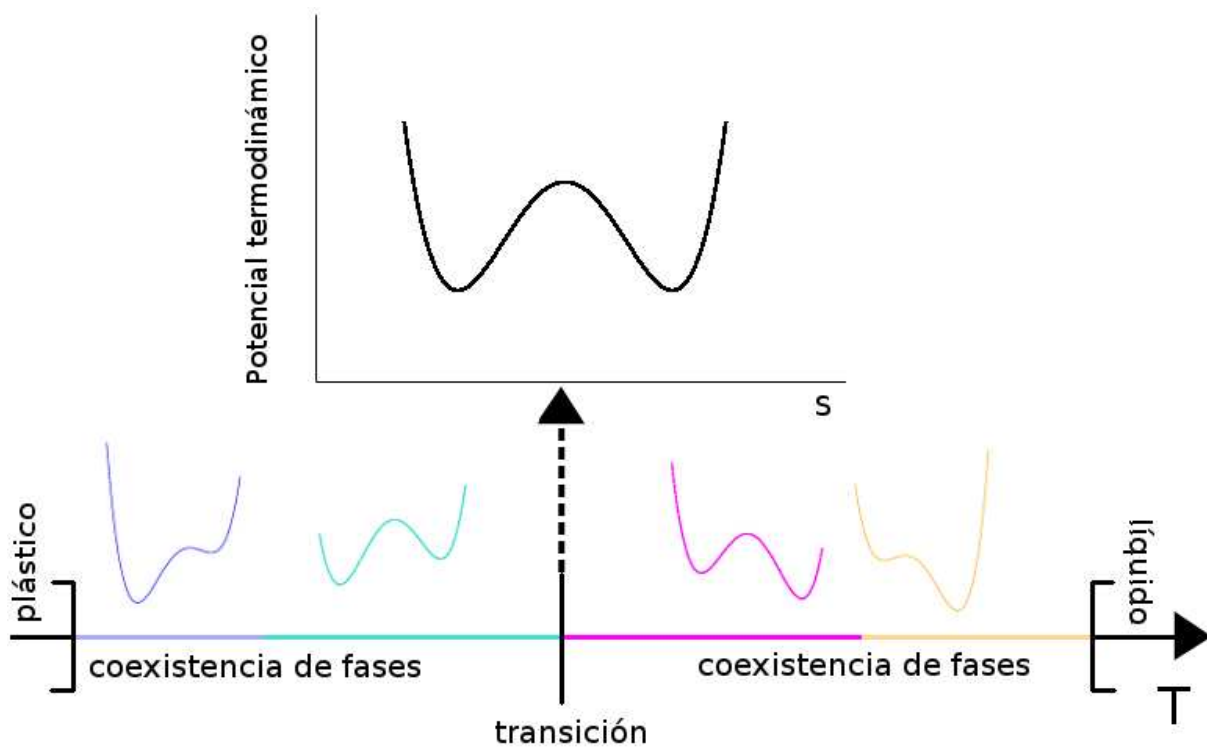


Figura 3.3: Forma cualitativa del potencial termodinámico del sistema en función de alguna variable termodinámica durante los cambios de temperatura que hacen que presente una transición de fase de primer orden.

miento está esquematizado en la figura 3.3 a partir de un análisis cualitativo del potencial termodinámico del sistema. La transición es de primer orden y el potencial presenta un mínimo local y uno global, que según se esté antes o después de la temperatura de transición cambiará favoreciendo la fase plástica o la fase líquida.

El comportamiento descrito para 230K es muy similar en temperaturas mayores (entre 230K y 240K), solo que a medida que se aumenta la temperatura, las oscilaciones en el sitio de red FCC, duran menos tiempo (aproximadamente 500ps para 235K). Por esta razón se consideró que la condición inicial de carbonos en la red, para temperaturas mayores a 225K no era la adecuada. La corrección se hizo volviendo a realizar las mismas simulaciones, pero esta vez, poniendo como configuración inicial a la final de las simulaciones que dieron los resultados descriptos.

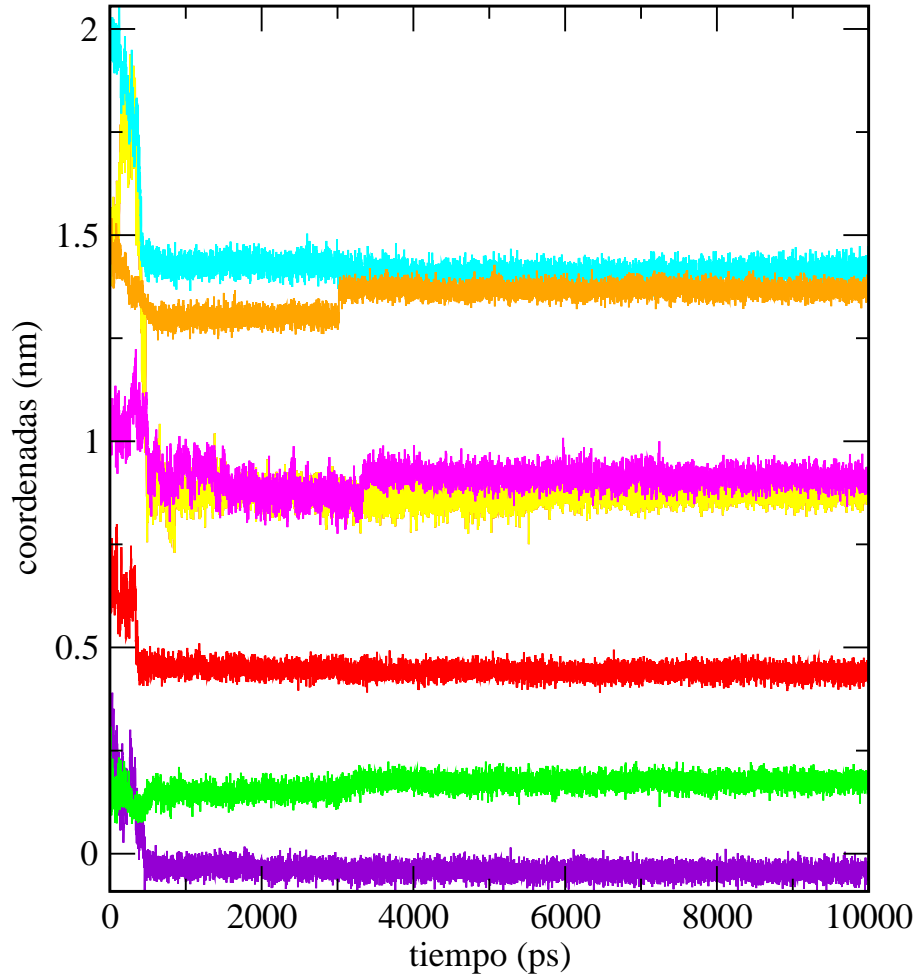


Figura 3.4: *Coordenadas x en función del tiempo para distintos carbonos a 170K.*

A partir de los 240K, el cristal se “rompe” inmediatamente, señalando que la zona de coexistencia habría terminado; pues la estructura cristalina no es estable.

Aunque en el presente trabajo no se estudiarán las fases vítrea y monoclinica, sino que se analizarán solo las fases plástica y líquida del sistema; en el gráfico 3.4 se muestran las coordenadas x de distintos carbonos a lo largo de todo el tiempo de simulación para 170K, por completitud. Se observa como los carbonos dejan de mantenerse en los sitios de la red FCC en los que se los colocó inicialmente. En algunos casos luego de salir del sitio de red se mantienen oscilando alrededor de una posición de equilibrio que cambia luego de un tiempo.

3.2. Movimiento angular

Se seleccionó una molécula del sistema con el fin de analizar el movimiento angular de las ligaduras carbono-cloro y carbono-bromo. Para esto, se recurrió a la definición de \vec{u} expuesta en la sección 3.5. Se calcularon en ambos casos los ángulos que describía \vec{u} , θ y ϕ en coordenadas esféricas (figura 3.5).

En las figuras 3.6 y 3.7 se observan los ángulos θ en función de ϕ que describen las ligaduras carbono-bromo y carbono-cloro respectivamente a 300K, para todos los tiempos de simulación. La distribución de puntos que se observa en ambos gráficos es bastante

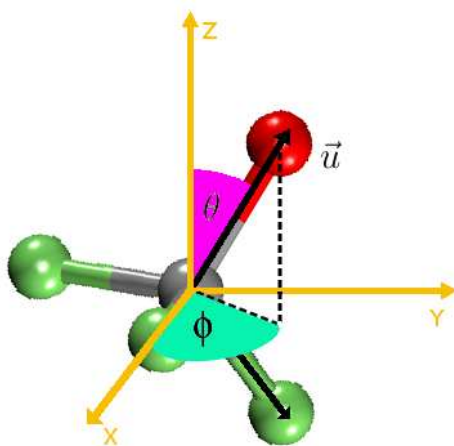


Figura 3.5: Para el análisis del movimiento angular de las ligaduras de la molécula, se definieron los vectores \vec{u} con la dirección de la ligadura carbono-bromo o carbono-cloro. Se midieron los ángulos, en coordenadas esféricas, que éstos describen según el sistema de coordenadas que se eligió para definir la dinámica del sistema.

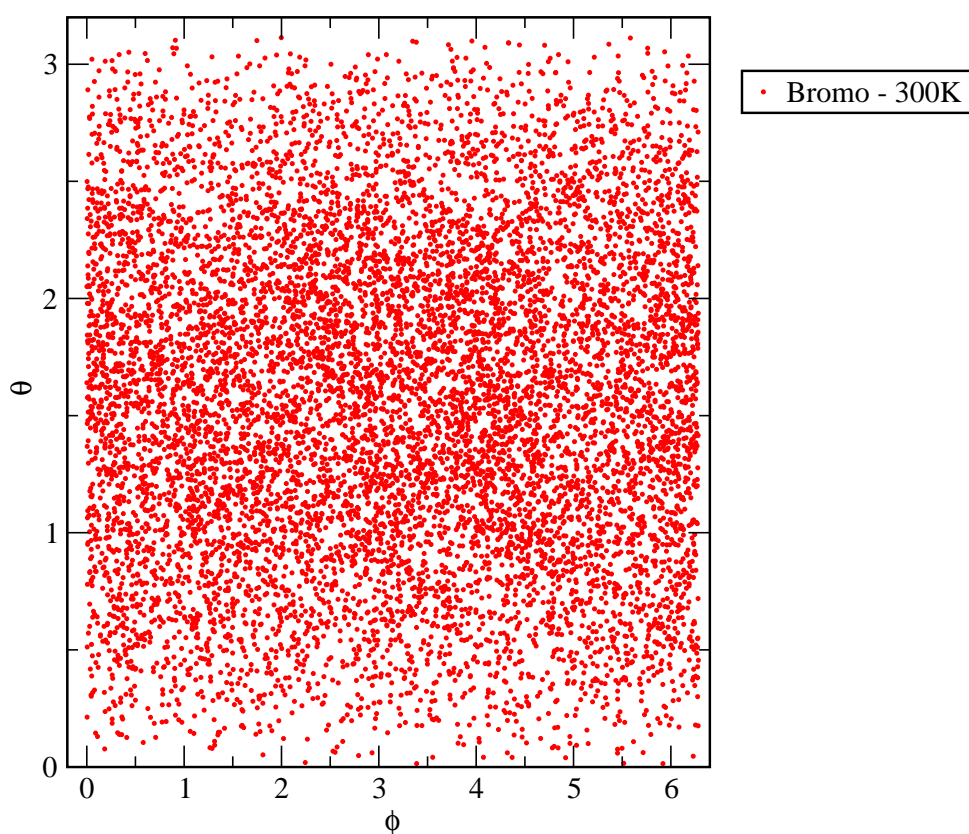


Figura 3.6: Ángulos descritos por la ligadura carbono-bromo a 300K.

homogénea, evidenciando que las ligaduras (y por lo tanto la molécula), se encuentran rotando sin restricciones.

En la figura 3.8 se muestra el comportamiento de los ángulos descritos por la ligadura carbono-cloro (el de la ligadura carbono-bromo es muy similar). Aquí la distribución de puntos no es tan homogénea como a mayores temperaturas, sin embargo, se observa que

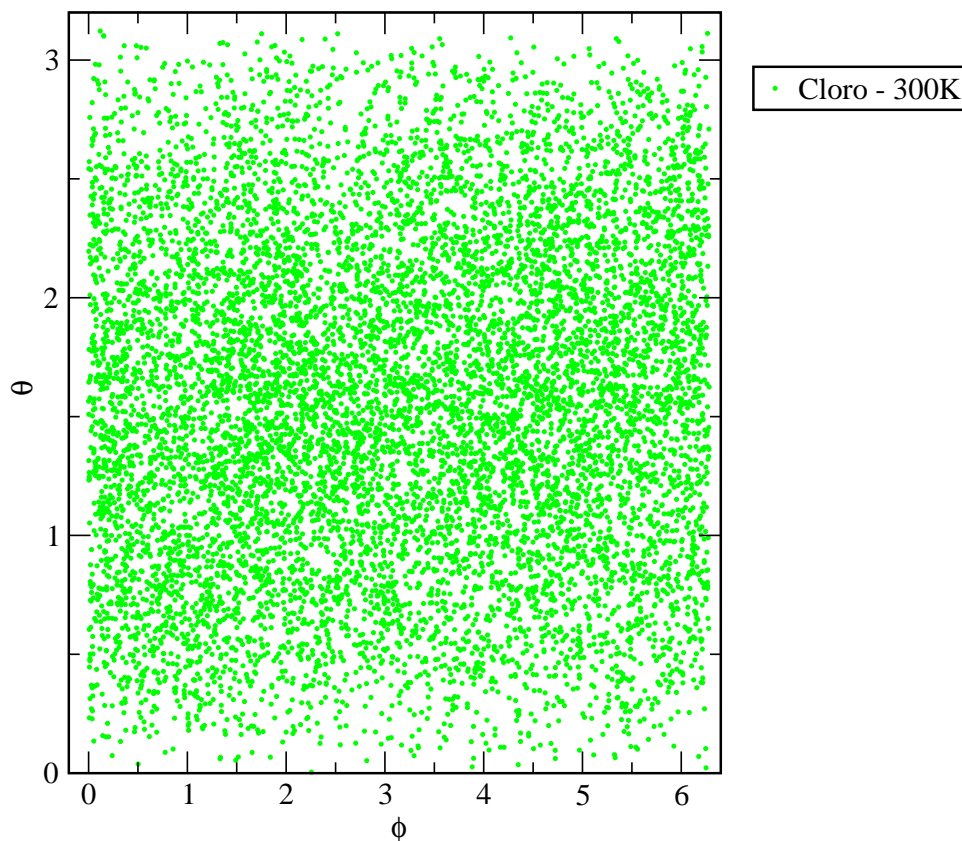


Figura 3.7: Ángulos descriptos por la ligadura carbono-bromo a 300K.

la molécula tiene la libertad de rotar.

Finalmente en la figura 3.9, por completitud se muestra como a 160K la molécula no tiene la posibilidad de rotar.

Este comportamiento se observa en todas las temperaturas inferiores a 190K. A temperaturas mayores, la molécula puede rotar.

3.3. Desplazamiento Cuadrático Medio

Se calculó el desplazamiento cuadrático medio para los átomos de carbono del sistema, MSD, definido por la fórmula (2.36) ($t_0 = 0$), en pasos de 0.02ps. En la figura 3.10, se observan estos resultados (en escala logarítmica) para temperaturas entre 190K y 300K. Hay un claro cambio en el comportamiento de la función al pasar de la temperatura 220K a la 225K.

Para temperaturas de 225K o mayores, el comportamiento es difusivo, tipo líquido. Para temperaturas inferiores a ésta, se observa un comportamiento representativo de oscilaciones alrededor de las posiciones de red, más los defectos producidos en el cristal por los intercambios de las moléculas entre sitios de red.

Al observar el comportamiento de estas funciones en menores intervalos de tiempo (del orden de los 100ps, ver figura 3.11); se aprecia como para temperaturas inferiores a 225K, presentan el *plateau* que caracteriza a los sólidos, la distorsión de éstas para mayores intervalos de tiempo, corresponde a los defectos que ocurren en el cristal.

Esta cantidad presenta el comportamiento típico de los sólidos [4], para temperaturas

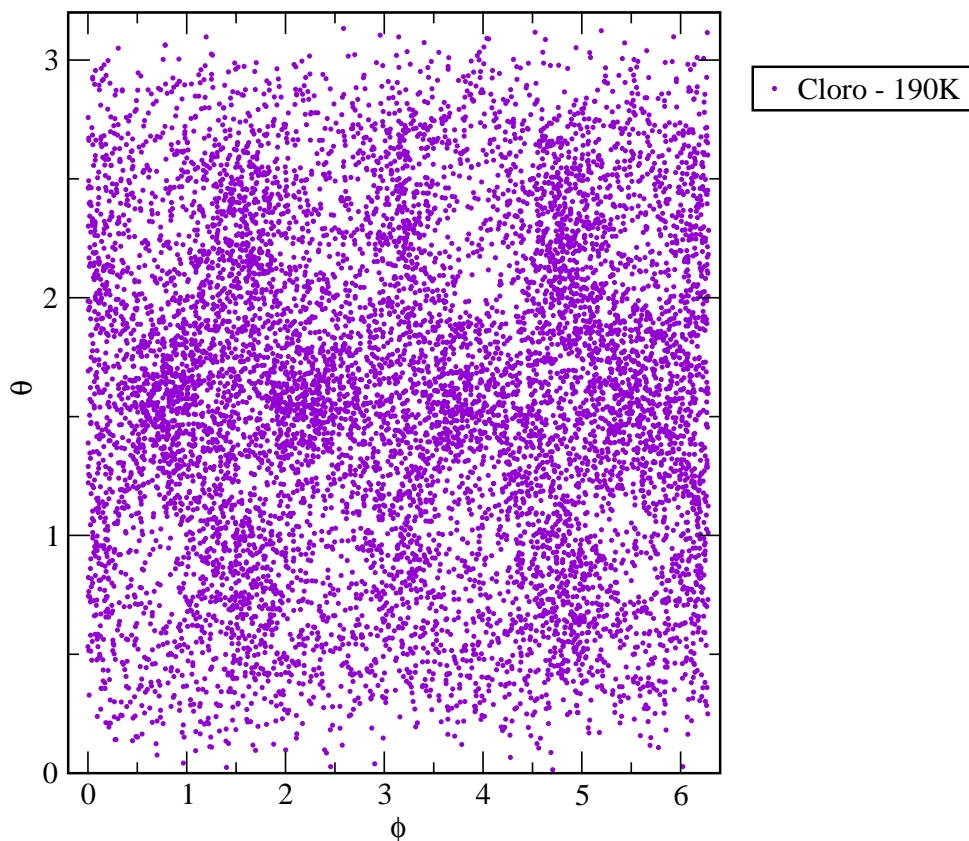


Figura 3.8: Ángulos descriptos por la ligadura carbono-cloro de una molécula del sistema a 190K.

menores a 220K y mayores a 190K en intervalos de tiempo del orden de los 100ps. El cálculo de $\sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle}$ (donde $\langle \cdot \rangle$) da los siguientes valores para estas temperaturas en el intervalo [100,200]ps: 0.1967nm (190K); 0.2841nm (205K); 0.3952nm (220K); Entonces, ocurren desplazamientos sustanciales desde las posiciones ideales, que son menores o del orden del diámetro molecular 2.43. Sin embargo, estas excursiones son temporales (ver figura 3.2), y corresponden a oscilaciones alrededor de la posición ideal, no logrando distorsionar la conformación de la red FCC.

3.4. Función Distribución radial

Una visión más global puede ser obtenida de la comparación entre las funciones distribución radial de los centros de masa para las distintas temperaturas simuladas, pues permite analizar al mismo tiempo el orden posicional de todas las moléculas que componen al sistema.

Se calculó la función distribución radial entre los centros de masa del sistema, esto es, los carbonos, $g_{c-c}(r)$ (ecuación 2.37) con pasos de tiempo de 0.02ps.

En la figura 3.12 se observan los resultados obtenidos entre 190K y 250K. Las temperaturas para las que se graficó $g_{c-c}(r)$ ilustran los cambios más significativos de la función. Para la temperatura más alta graficada (250K) se observa que en la vecindad de cada átomo hay capas concéntricas, de radios bien definidos, de átomos que lo rodean. A medida que la temperatura disminuye, estas capas se van distorsionando mediante la aparición

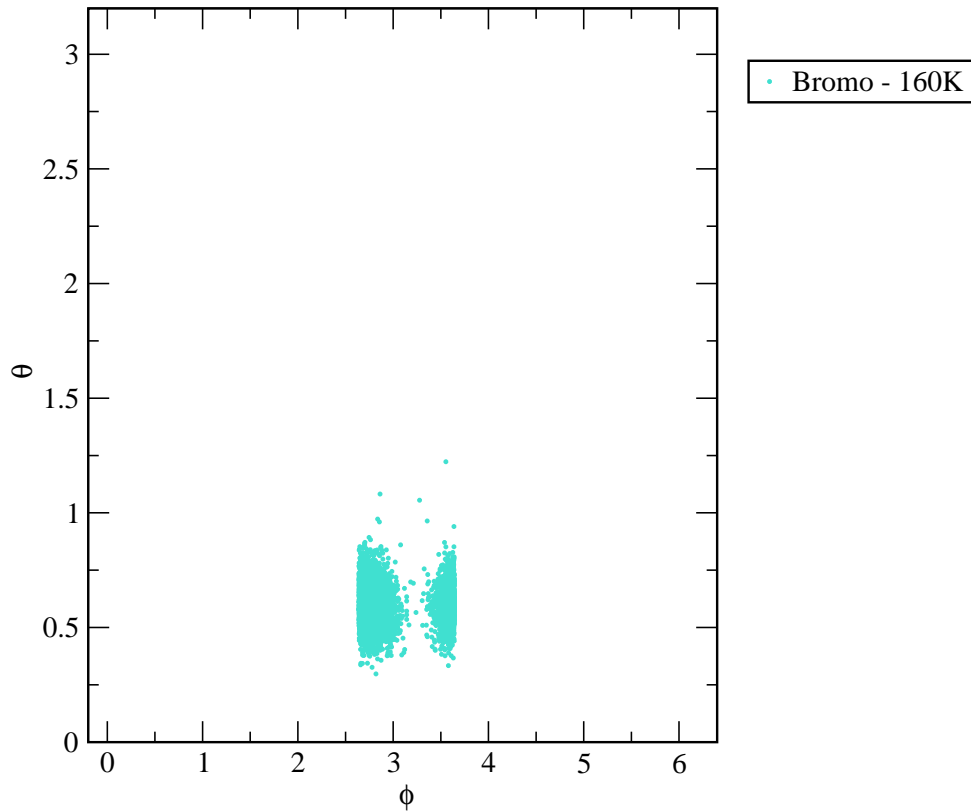


Figura 3.9: Ángulos descritos por la ligadura carbono-bromo de una molécula del sistema a 160K.

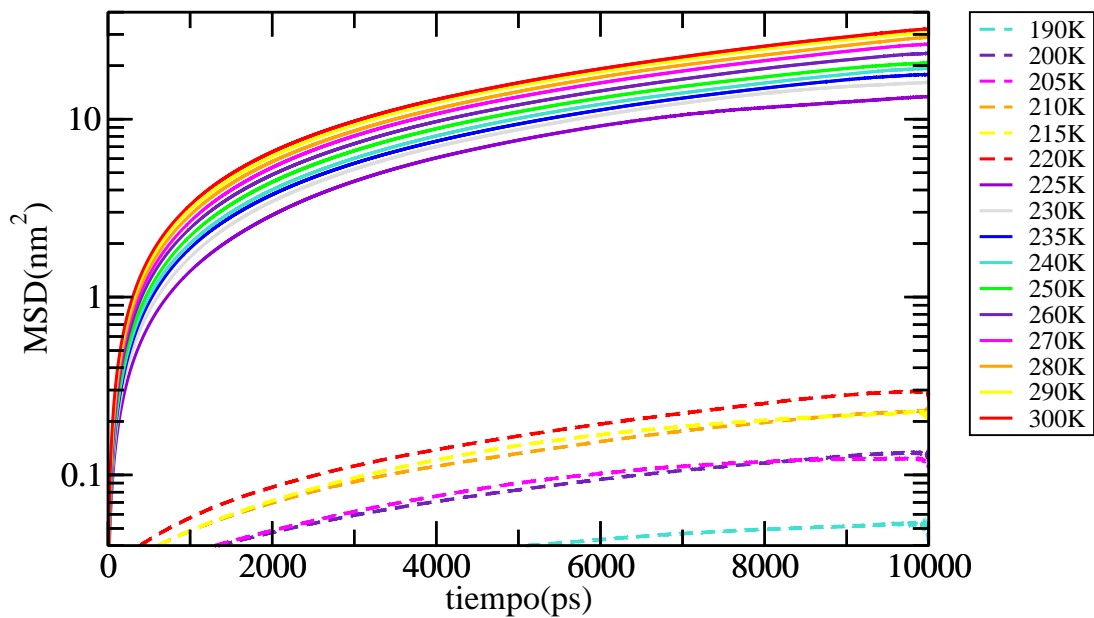


Figura 3.10: Desplazamiento cuadrático medio de los átomos de carbono del sistema. De 225K en adelante, el comportamiento es el típico de los líquidos. Para temperaturas menores, presenta en la fase plástica, el comportamiento característico de los sólidos.

de picos, que se vuelven más pronunciados cuando la estructura de red se va conforman-

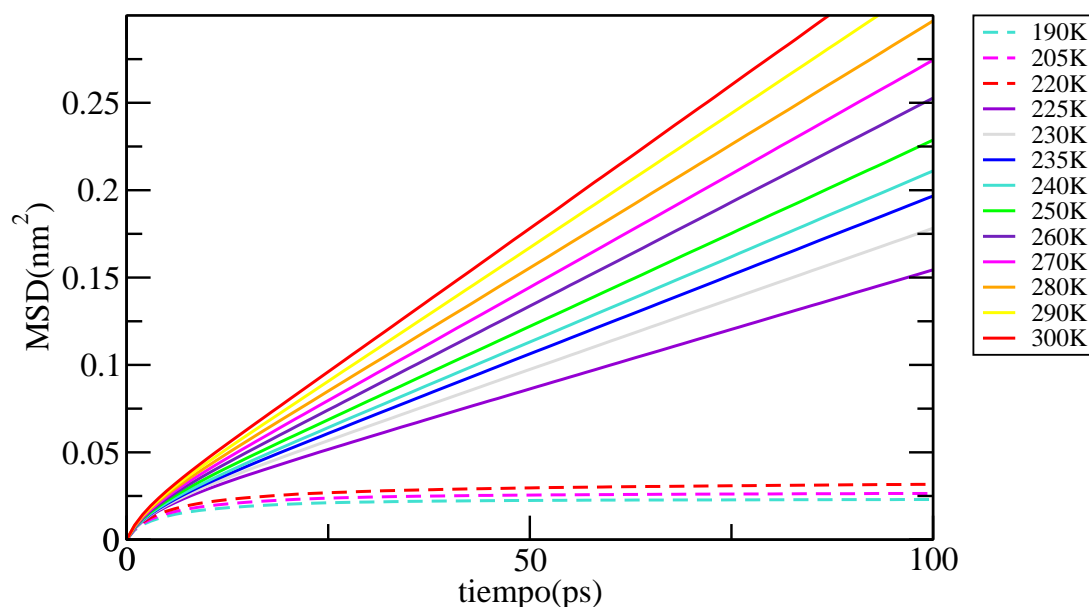


Figura 3.11: Desplazamiento cuadrático medio de los átomos de carbono del sistema en un intervalo de tiempo de 100ps. Se observa como a temperaturas inferiores a 225K, las funciones MSD presentan el plateau típico de los sólidos. A mayores escalas temporales el comportamiento cambia debido a los defectos en la red.

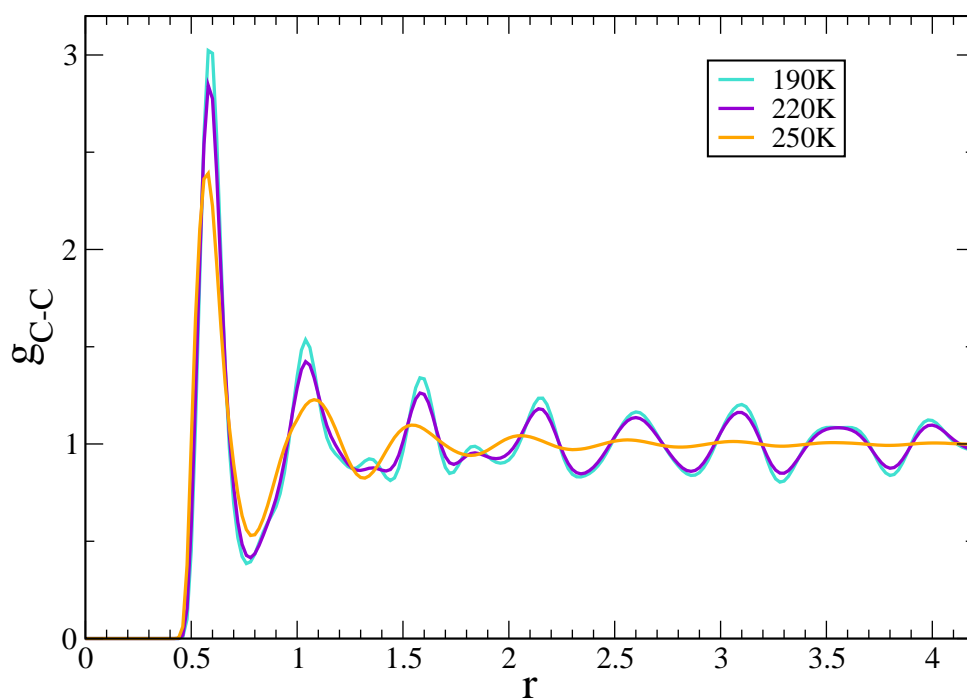


Figura 3.12: Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema para las temperaturas 190K, 220K y 250K. Se observa la transición desde la fase plástica a la fase líquida.

do, evidenciando que los centros de masa moleculares se encuentran distribuidos sobre los sitios de una red. El hecho de que se pierda toda correlación a altas temperaturas a distancias de unos pocos diámetros moleculares confirma la ausencia de cualquier orden

posicional de largo alcance, y sugiere un sistema en el que las moléculas se encuentran en la fase líquida.

La función distribución radial principalmente describe la estructura local, pero también ofrece información directa acerca de la existencia del orden de largo alcance cristalino. La agudeza de los picos que aparecen en la función, y la existencia de picos adicionales (con respecto a altas temperaturas) en posiciones distintas indican la existencia de una red cristalina definida.

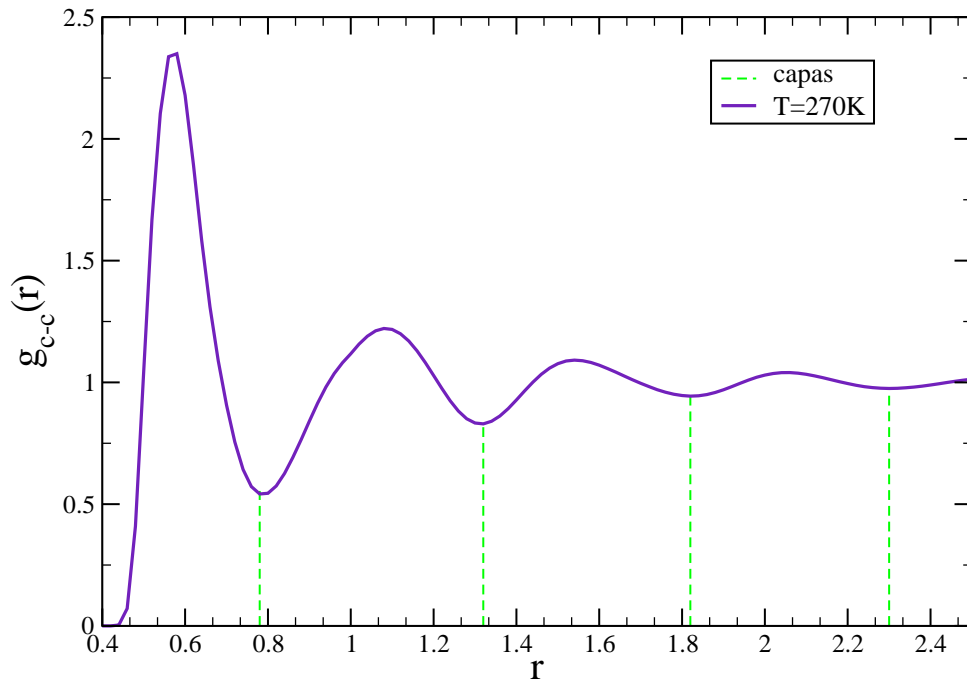


Figura 3.13: Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema en la fase líquida.

A altas temperaturas, la función, representada para valores pequeños de r en la figura 3.13, tiene características propias de los líquidos. La curva tiene un primer máximo a los 0.58nm, en la que toma el valor 2.39, luego, el próximo máximo se encuentra a los 1.08nm, en el que g_{c-c} vale apenas un poco más que la mitad que en el máximo local anterior (1.228); esto implica que a cortas distancias existe orden, pero se pierde rápidamente a medida que se toma r del orden de tres veces el diámetro molecular ρ . A partir de aquí los máximos locales siguientes alcanzan valores que oscilan alrededor de la unidad, indicando que a estas distancias las moléculas tienden a estar completamente desordenadas.

Las líneas de guiones señalan los límites de las capas de solvatación (*solvation shells*), definidos por los mínimos de la función distribución radial. Éstos se encuentran aproximadamente a los 0.78, 1.32, 1.82 y 2.30nm, respectivamente. El número de moléculas contenidas en cada capa puede obtenerse a partir de la ecuación 2.38. En las primeras cuatro hay aproximadamente 12, 60, 162 y 325 moléculas respectivamente. Además hasta 0.55nm hay una sola molécula. En el trabajo de Rey [6], el estudio mediante simulaciones de Dinámica Molecular de un sistema de CCl_4 , dio como resultado para los límites de las capas de solvatación (también calculados a partir de los mínimos de la función distribución radial de los carbonos), 0.79, 0.133, 1.83 y 2.35nm con 12, 60, 160 y 340 moléculas encerradas en cada capa respectivamente. Los resultados obtenidos aquí concuerdan bastante bien con estos datos; que en las últimas dos capas el número de moléculas encerradas

sea menor que en el sistema de Rey se debe a que el bromo, átomo que diferencia esas moléculas de éstas hace que el diámetro de las moléculas consideradas aquí sea mayor.

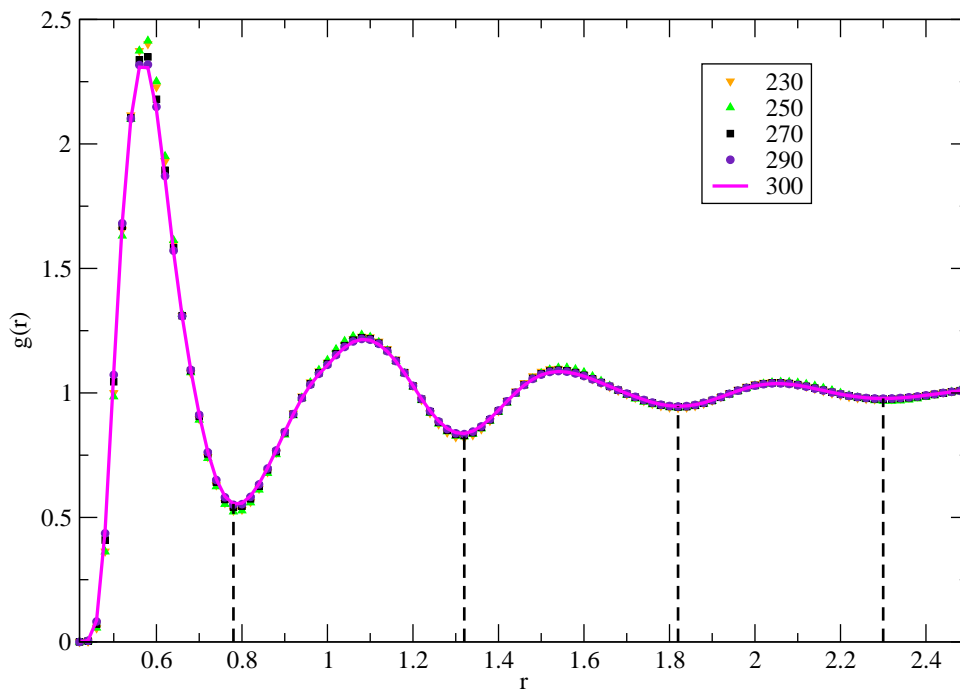


Figura 3.14: Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema en la fase líquida para temperaturas entre 230K y 300K. El orden traslacional desaparece a distancias del orden de los 2nm.

Entre los 225K y los 300K la función distribución radial carbono-carbono mantiene su forma cualitativa, mientras que cuantitativamente se mantiene prácticamente indistinguible. Solamente se observa una mínima diferencia en la altura del máximo global (figura 3.14).

En contraste (figura 3.15), a 190K, la función presenta una mayor cantidad de máximos y mínimos locales. Con el comportamiento típico de la estructura FCC, las oscilaciones son más marcadas que en el caso de la fase líquida, y sobreviven por largas distancias, aunque gradualmente se van atenuando.

El incremento del amortiguamiento en las oscilaciones de la función distribución radial para la fase plástica se debe al promedio que se hace sobre los ángulos [4]. Este amortiguamiento, no debe ser interpretado como un decaimiento en el orden posicional. En el capítulo siguiente se tratará brevemente este tema.

Finalmente, se estima entonces que la temperatura de transición se encuentra entre los 220K y los 225K.

3.5. Funciones Correlación Orientacionales

La figura 3.16 muestra las funciones correlación orientacionales calculadas según la ecuación 2.40, para $l = 1$ y $l = 2$ (ver 2.41 y 2.42) con \vec{u} igual a la dirección de la línea que une el carbono con el bromo en un caso, y en otro caso al carbono con un cloro; para dos temperaturas representativas: 190K y 250K.

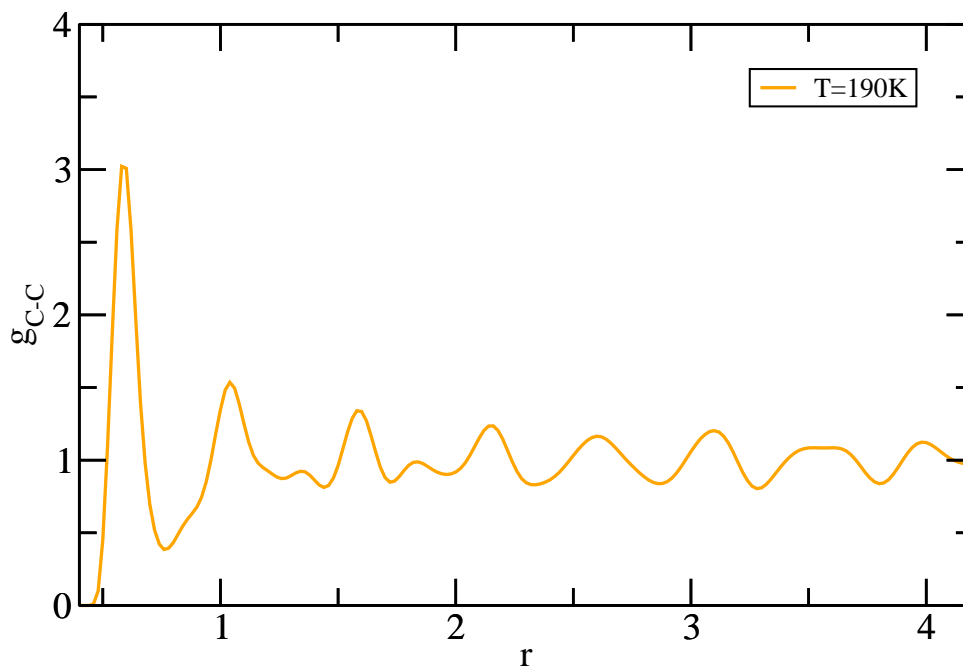


Figura 3.15: Función distribución radial entre los átomos de carbono del sistema en la fase plástica. Los picos son característicos de una red cristalina FCC.

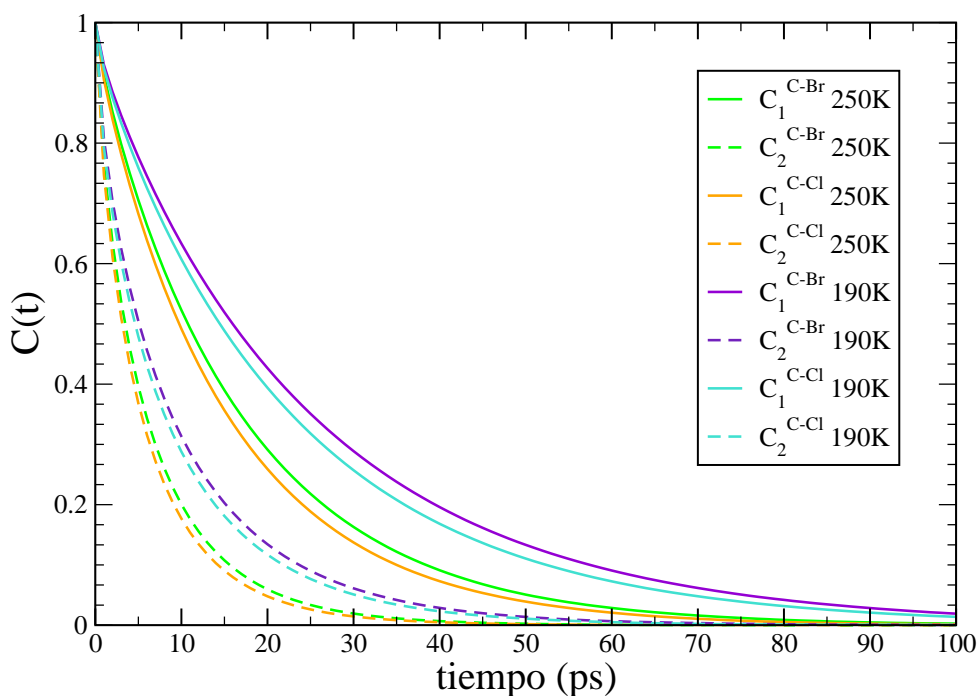


Figura 3.16: Funciones autocorrelación orientacionales carbono-cloro y carbono-bromo para el Triclorobromometano en las fases plástica (190K) y líquida (250K).

Las funciones correlación orientacionales para todos los casos presentan un comportamiento exponencial y decaen monótonamente después de un tiempo del orden de los 100ps. Para extraer los tiempos característicos de $C_i^{C-Y}(t)$, τ_i con $i = 1, 2$ e $Y = Cl, Br$; se han ajustado estas funciones por una sola exponencial, (aunque este procedimiento no

está teóricamente justificado [25]):

$$C_i^{C-Y}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.1)$$

Para determinar hasta qué tiempo hacer el ajuste, se graficaron las funciones en escala logarítmica, de esta forma, cualquier función que resultaba exponencial en la escala lineal, ahora será una recta. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 3.17. En ese caso se determinó que el ajuste debía hacerse hasta los 50ps para C_2^{C-Br} y 130ps para C_1^{C-Br} .

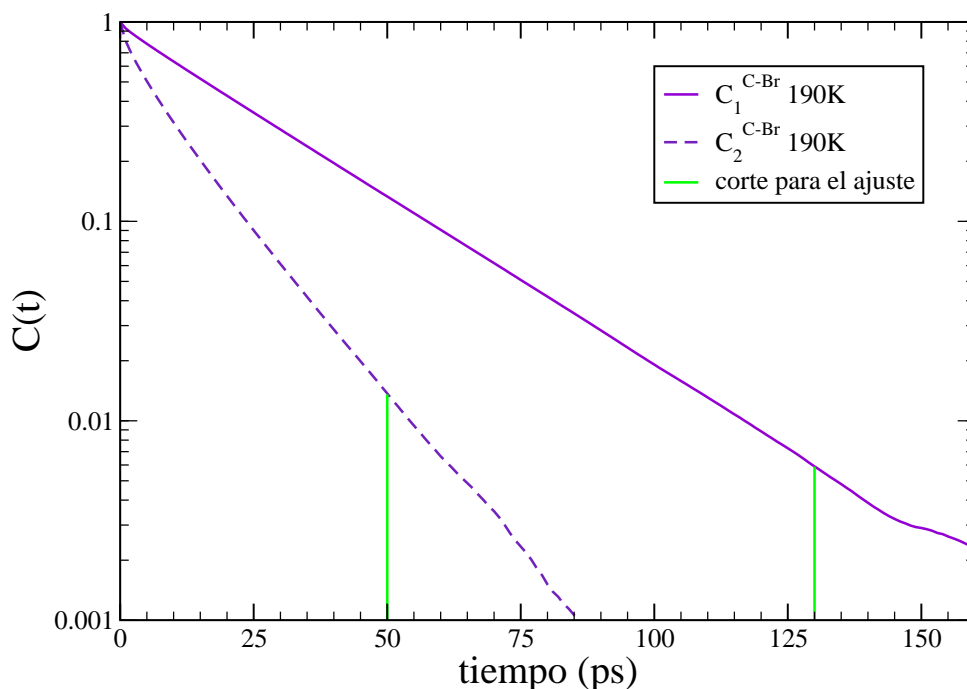


Figura 3.17: Funciones autocorrelación orientacionales carbono-bromo en escala logarítmica.

Bajo el criterio de que a $t = \tau_i$ la función 3.1 debe valer $\frac{1}{e}$, se aproximó también el valor del tiempo característico $(\tau_i)_{\frac{1}{e}}$, mediante la determinación del tiempo para el que la función toma dicho valor.

Los resultados obtenidos mediante estos dos métodos pueden observarse en la figura 3.18. Los valores calculados mediante ambos métodos son indistinguibles, lo que corrobora el decaimiento exponencial. En la figura también se observan dos resultados de τ_2 , obtenidos a partir de mediciones experimentales de *scattering* de neutrones para el Neopentano [26], y dos resultados obtenidos mediante simulaciones de Dinámica Molecular en el mismo compuesto [4]. También se encuentra en el gráfico una medición experimental de τ_2 , mediante *scattering* de neutrones [27]

El cociente entre los tiempos de relajación dio valores para todas las temperaturas simuladas en el rango 2.7-3.0. Los valores experimentales disponibles corresponden al Neopentano y resultan: 2.2 ± 0.2 .

La proximidad del cociente $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ al valor ideal ($\frac{1}{3}$) indica que la dinámica rotacional puede ser entendida como principalmente difusiva [4]. Este resultado ya fue hallado para el Tetracloruro de carbono [28].

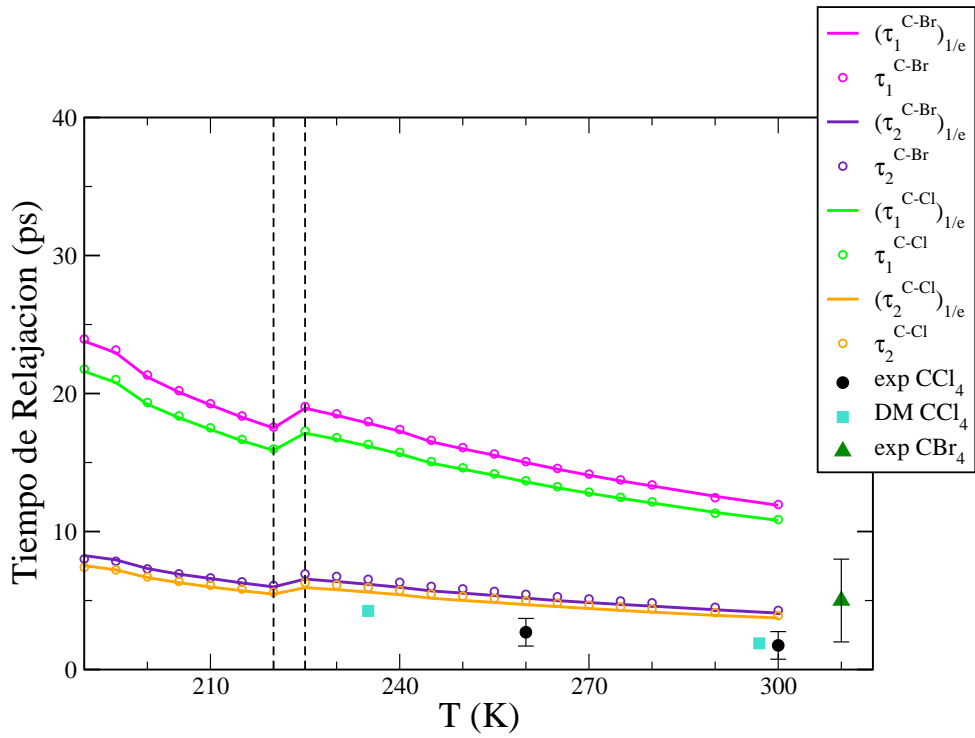


Figura 3.18: *Tiempos de relajación correspondientes al ajuste de las funciones correlación carbono-bromo y carbono-cloro. Las líneas de guiones indican el intervalo en el que se estima que se encuentra la transición de fase plástico-líquido.*

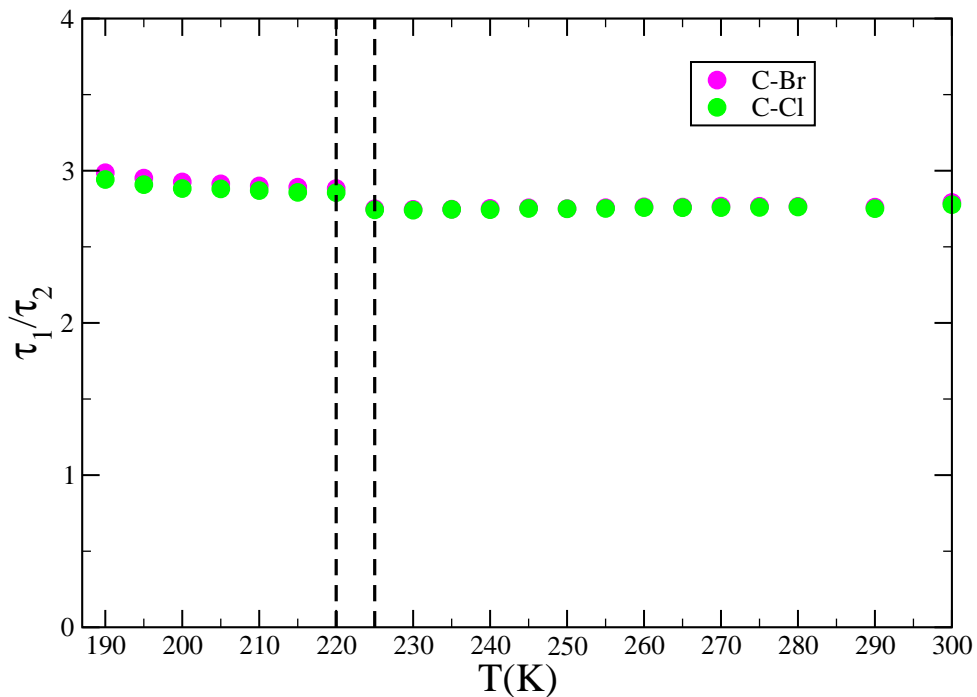


Figura 3.19: *Cociente entre los tiempos de relajación τ_1 y τ_2 para el carbono-bromo y el carbono-cloro. Las líneas de guiones indican el intervalo en el que se encontró la transición de fase plástico-líquido. Los valores de los cocientes toman valores entre 2.7 y 3.*

Capítulo 4

Análisis Orientacional

Las correlaciones orientacionales juegan un papel esencial en el análisis estructural de materiales moleculares, estudiados en sus fases ordenadas o parcialmente ordenadas. Para describir el orden orientacional en sistemas como el estudiado aquí, se ha recurrido a tres métodos. Uno de ellos fue ideado por Rey [6] para sistemas moleculares líquidos compuestos por moléculas perfectamente tetraédricas (XY_4); y los otros dos consisten en una generalización de este método, que permite analizar de forma más detallada sistemas del tipo XY_3Z .

4.1. Clasificaciones

4.1.1. Clasificación de Rey: 6 grupos

El criterio para definir los distintos órdenes orientacionales, se basa en una simple construcción geométrica: dado un par de moléculas tetraédricas, se consideran dos planos cuya normal tiene la misma dirección que la línea que une los dos centros moleculares, y cada uno de los cuales contiene al centro molecular correspondiente, como se observa en la figura 4.1 (en el caso de las moléculas estudiadas aquí, el centro coincide con el centro de masa, es decir, el C). Ambos planos definen un espacio entre las moléculas, en el que hay, siempre de forma bien definida, entre al menos un y a lo sumo tres átomos de cada molécula. La clasificación que propone Rey [6], considera estos pares de números; así, se denotará cada configuración como $(i:j)$, donde i y j son el número de átomos de cada una de las moléculas dentro del espacio definido por los planos, por lo tanto, $i,j = 1, 2$ o 3 . Además, por cuestiones de simetría:

$$(i:j)=(j:i)$$

Las seis clases que se obtienen de la forma descrita pueden ser apreciadas en los recuadros de la figura 4.3; son llamadas *corner-to-corner* (1:1), *edge-to-edge* (2:2), *face-to-face* (3:3), *edge-to-face* (2:3), *corner-to-face* (1:3), y finalmente *corner-to-edge* (1:2).

El grado de flexibilidad de estas definiciones, es decir, hasta cuándo las moléculas pueden ser clasificadas en una u otra configuración, es fácilmente resuelto si se definen los vectores unitarios:

- \vec{R}_{MN} , con dirección igual a la de la línea que une los centros de las moléculas consideradas (llamadas M y N), y sentido tal, que (por convención) el final del vector se encuentre en la molécula N;

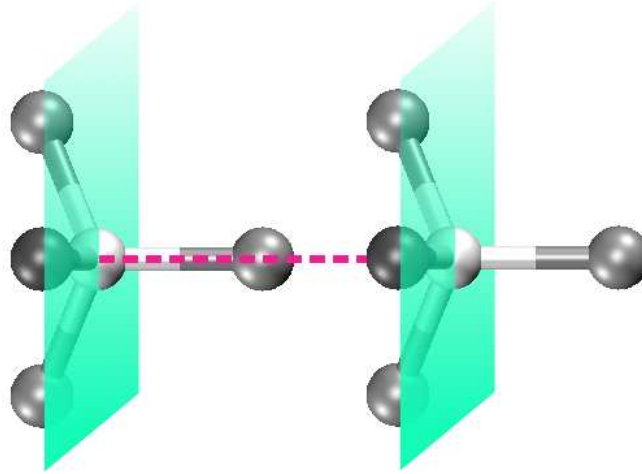


Figura 4.1: Configuración (1:3). La línea de guiones une los centros de masa de las moléculas y define la dirección de la normal de los planos. Entre los planos hay solo un átomo de una molécula y tres de la otra.

- y \vec{A}_k con $A = Y_i, Z$ ($i = 1, 2, 3$), cuatro vectores con la dirección de la ligadura entre X y el átomo correspondiente, y comienzo en X ($k = M$ o N según sean átomos de una u otra molécula)

Sea μ_A (ν_A) el ángulo entre la ligadura $X - A$ para la molécula M (para la molécula N) (ver figura 4.2), entonces:

- Si $\vec{R}_{MN} \cdot \vec{A}_M = \cos(\mu_A) > 0 \Rightarrow \mu_A < \frac{\pi}{2}$;
implica que el átomo A_M está dentro de la región entre los planos que definen las configuraciones.
- Si $\vec{R}_{MN} \cdot \vec{A}_N = \cos(\nu_A) < 0 \Rightarrow \nu_A > \frac{\pi}{2}$;
implica que el átomo A_N está dentro de la región entre los planos.

Una vez que se establece la cantidad de átomos de cada molécula entre los planos, la configuración correspondiente queda determinada.

La principal ventaja de esta clasificación es que los límites entre una configuración y otra quedan bien definidos. No hay ambigüedad al determinar una cierta clase. Además existen beneficios secundarios: las clases pueden ser fácilmente comprendidas en términos de las seis posibles combinaciones de pares de objetos geométricos simples, por lo tanto el método para clasificar es de fácil implementación. Otro beneficio, es que incluye configuraciones definidas previamente, como la *Apollo* [29], equivalente a la clase (1:3). Contiene una característica adicional muy buena: el porcentaje que se obtiene de cada clase puede ser calculado analíticamente si las orientaciones de las dos moléculas son aleatorias. Este aspecto es importante pues permite que se pueda distinguir claramente entre las distribuciones no aleatorias y las aleatorias para compuestos tan simétricos. Además el porcentaje analítico que se obtiene para las orientaciones aleatorias, es el valor asintótico en la fase plástica y líquida, no en el cristal ordenado.

Si bien el método de análisis de Rey fue originalmente diseñado para líquidos, su aplicación no está restringida a esta fase [4] (o a la forma perfectamente tetraédrica de las moléculas [30]).

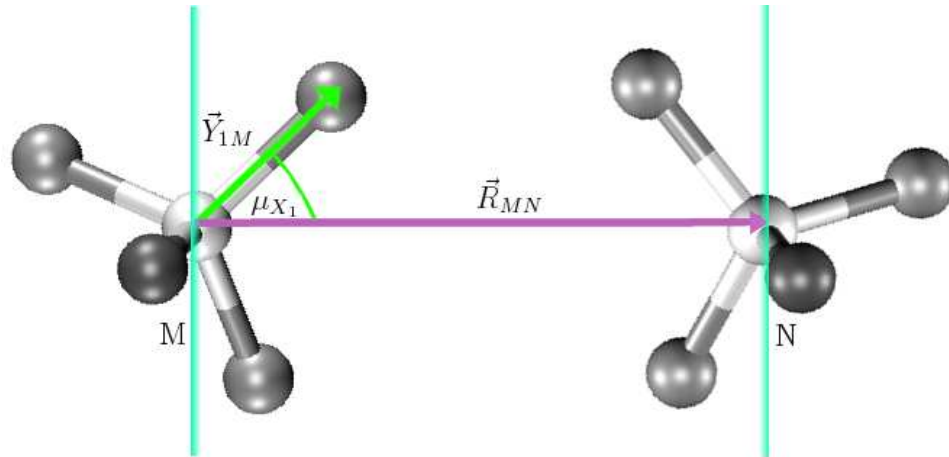


Figura 4.2: Construcción geométrica para la determinación de las configuraciones orientacionales.

4.1.2. Clasificación de Rey generalizada para moléculas del tipo XY_3Z : 21 grupos

En el sistema estudiado aquí, se consideran moléculas del tipo XY_3Z , donde X es el centro de masa. Las moléculas contienen en sus extremidades tres átomos iguales y uno diferente, formando un tetraedro imperfecto, por lo tanto se estudiará el orden orientacional considerando si algunos de los átomos i, j de la clasificación anterior es Y o Z . Para esto, se agregarán los subíndices k y l , con $k, l = 0$ o 1 (indicando cuántos de los átomos i y j son del tipo Z respectivamente), a la notación anterior:

$$(i_k : j_l)$$

Con lo que se amplían los 6 grupos anteriores a 21 subgrupos:

$$\left. \begin{array}{l} i = j \Rightarrow \exists 3 \text{ subgrupos } (i_k : i_l) \\ i \neq j \Rightarrow \exists 4 \text{ subgrupos } (i_k : j_l) \end{array} \right\} 3 * 3 + 4 * 3 = 21 \text{ configuraciones}$$

En la figura 4.3, se encuentran representadas todas las configuraciones obtenidas con este método.

4.1.3. Orientación de Z : 3 grupos

Otra clasificación que permite analizar las correlaciones orientacionales, es la que considera, dada la misma descripción geométrica expuesta antes, solamente cuántos átomos del tipo Z hay entre los planos. De esta forma, las posibilidades son que haya cero, uno o dos átomos Z entre los planos. Se denotará (i) , $i = 0, 1, 2$.

4.2. Orientaciones aleatorias de las moléculas

Para analizar el orden orientacional de las moléculas, es de suma relevancia estudiar las orientaciones aleatorias; pues los resultados deben reproducir el comportamiento asintótico de las distintas configuraciones orientacionales. A grandes distancias entre los centros de masa moleculares las orientaciones de las moléculas deben ser aleatorias en la fase plástica y líquida, lo que no es cierto en la fase vítrea.

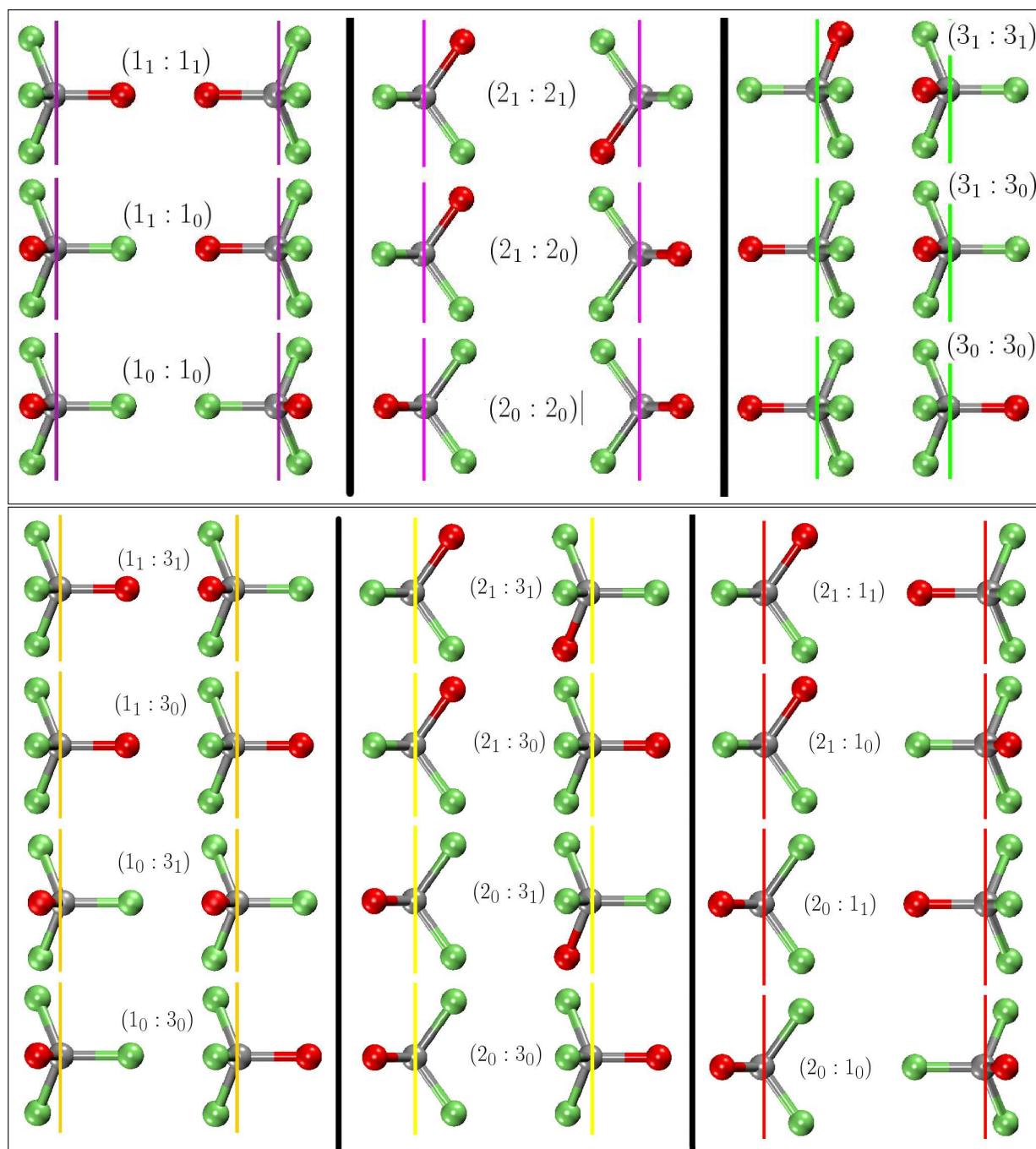


Figura 4.3: 21 configuraciones propuestas para analizar el orden orientacional de moléculas del tipo XY_3Z . Los recuadros encierran las configuraciones que corresponden a las de Rey: $(1:1)$, $(2:2)$, $(3:3)$, $(1:3)$, $(2:3)$ y $(2:1)$.

Seis grupos

Dado un par de moléculas tetraédricas, es posible calcular la probabilidad $P_{i;j}$ de que, luego de rotaciones aleatorias de cada una de ellas, i de los átomos de cualquiera de las dos moléculas y j de la otra se encuentren entre los dos planos paralelos que pasan por los centros moleculares. Sea p_i la probabilidad de que haya i átomos de una de las moléculas en el espacio definido por los dos planos, entonces como las rotaciones son independientes:

$$P_{i;j} = \begin{cases} 2p_i p_j & \text{si } j \neq i \\ p_i^2 & \text{si } j = i \end{cases}$$

Además, por cuestiones de simetría: $p_1 = p_3$.

De la condición de normalización: $p_1 + p_2 + p_3 = 1$.

De estas ecuaciones: $p_2 = 1 - 2p_1$. Con lo que el problema se reduce a calcular una sola incógnita. El cálculo analítico de esta probabilidad está presentado por Rey en la publicación en la que expone las clasificaciones descriptas anteriormente [6], y se reproduce en el apéndice C. El resultado que se obtiene es:

$$p_1 = \frac{1}{2} - \frac{3}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right)$$

Con estas ecuaciones, ya se tiene resuelto el problema, y las probabilidades resultan:

$$\begin{aligned} P_{1:1} = P_{3:3} &\simeq 0.03079 & (3 \%) \\ P_{1:2} = P_{2:3} &\simeq 0.2278 & (23 \%) \\ P_{1:3} &\simeq 0.06158 & (6 \%) \\ P_{2:2} &\simeq 0.4212 & (42 \%) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Veintiún grupos

Aunque las moléculas del tipo XY_3Z , no tienen una forma perfectamente tetraédrica, se aproximan bastante. Para el caso en el que la molécula es específicamente CCL_3Br la diferencia entre los ángulos de las ligaduras $CCL-CCL$ y $CBr-CCL$ es del orden de 0.05 %, por lo tanto no se justifica considerar esta diferencia.

Denotando p_{ik} ($k = 0, 1$), a la probabilidad de que k de los átomos entre los planos de una de las moléculas sea del tipo Z se obtiene:

$$p_{10} = p_{31} = \frac{3}{4}p_1p_{11} = p_{30} = \frac{1}{4}p_1p_{20} = p_{21} = \frac{1}{2}p_2$$

$$P_{i_k:j_l} = \begin{cases} 2p_{ik}p_{jl} & \text{si } jl \neq ik \\ p_{ik}^2 & \text{si } jl = ik \end{cases}$$

Con lo que las probabilidades resultan:

$$\begin{aligned} P_{1_1:1_1} = P_{3_0:3_0} &\simeq 1.9246 \cdot 10^{-3} & (0.19 \%) \\ P_{1_1:1_0} = P_{3_1:3_0} = P_{1_1:3_1} = P_{1_0:3_0} &\simeq 1.1547 \cdot 10^{-2} & (1.15 \%) \\ P_{1_0:1_0} = P_{3_1:3_1} &\simeq 1.7321 \cdot 10^{-2} & (1.73 \%) \\ P_{2_1:2_1} = P_{2_0:2_0} &\simeq 0.1053 & (10.53 \%) \\ P_{2_1:2_0} &\simeq 0.2106 & (21.06 \%) \\ P_{1_1:2_1} = P_{1_1:2_0} = P_{2_1:3_0} = P_{2_0:3_0} &\simeq 2.8473 \cdot 10^{-2} & (2.85 \%) \\ P_{1_0:2_1} = P_{1_0:2_0} = P_{2_1:3_1} = P_{2_0:3_1} &\simeq 8.5420 \cdot 10^{-2} & (8.54 \%) \\ P_{1_1:3_0} &\simeq 3.8491 \cdot 10^{-3} & (0.38 \%) \\ P_{1_0:3_1} &\simeq 3.4642 \cdot 10^{-2} & (3.46 \%) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Tres grupos

Para obtener los valores asintóticos de la probabilidad de que entre los planos que determinan las configuraciones haya ni uno, uno o dos átomos del tipo Z , simplemente hay que sumar las probabilidades anteriores:

$$\begin{aligned} P_0 &= 0.25 & (25 \%) \\ P_1 &= 0.50 & (50 \%) \\ P_2 &= 0.25 & (25 \%) \end{aligned} \quad (4.3)$$

4.3. Resultados

Analizando las orientaciones en el sistema descrito en el capítulo 2, compuesto por 4000 moléculas de CCl_3Br , para temperaturas entre 190K (fase plástica) y 300K (fase líquida), a partir de las coordenadas de cada átomo (ver apéndice D), se han encontrado los resultados expuestos en dos partes a continuación. Las partes corresponden al corto y largo alcance.

4.3.1. Orden de largo alcance

Caso 1: Seis configuraciones

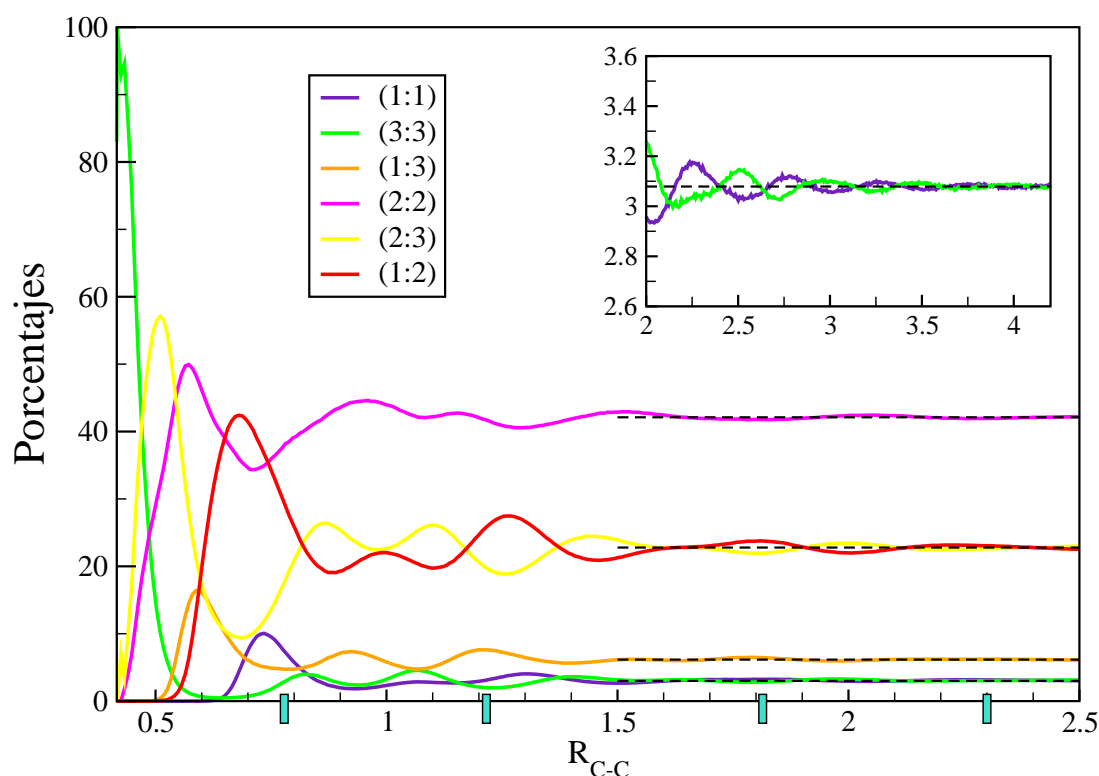


Figura 4.4: Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en la fase líquida (250K), graficados con espaciamentos de 0.0077nm (lo que corresponde a 500 puntos entre el diámetro molecular y la mitad del lado de la caja). Los rectángulos turquesa indican los límites entre las capas de solvatación. En el recuadro superior se observan con más detalle las oscilaciones para las configuraciones (1:1) y (3:3).

Fase líquida

La figura 4.4 muestra los porcentajes, según la clasificación de Rey, obtenidos para cada configuración en función de la distancia entre carbonos para una temperatura alta (250K - fase líquida) promediados sobre el tiempo y sobre todas las partículas. Las grandes fluctuaciones señalan la existencia de un fuerte orden orientacional entre la primera capa de solvatación, que se alcanza a los ≈ 0.78 nm y contiene ≈ 12 moléculas (calculada previamente -ver 3.4-). Esta sección es seguida por oscilaciones de menor amplitud, que alcanzan los ≈ 1.32 nm, este es el límite de la segunda capa de solvatación. Finalmente, aun pueden encontrarse remanencias de orden orientacional hasta la cuarta capa de sol-

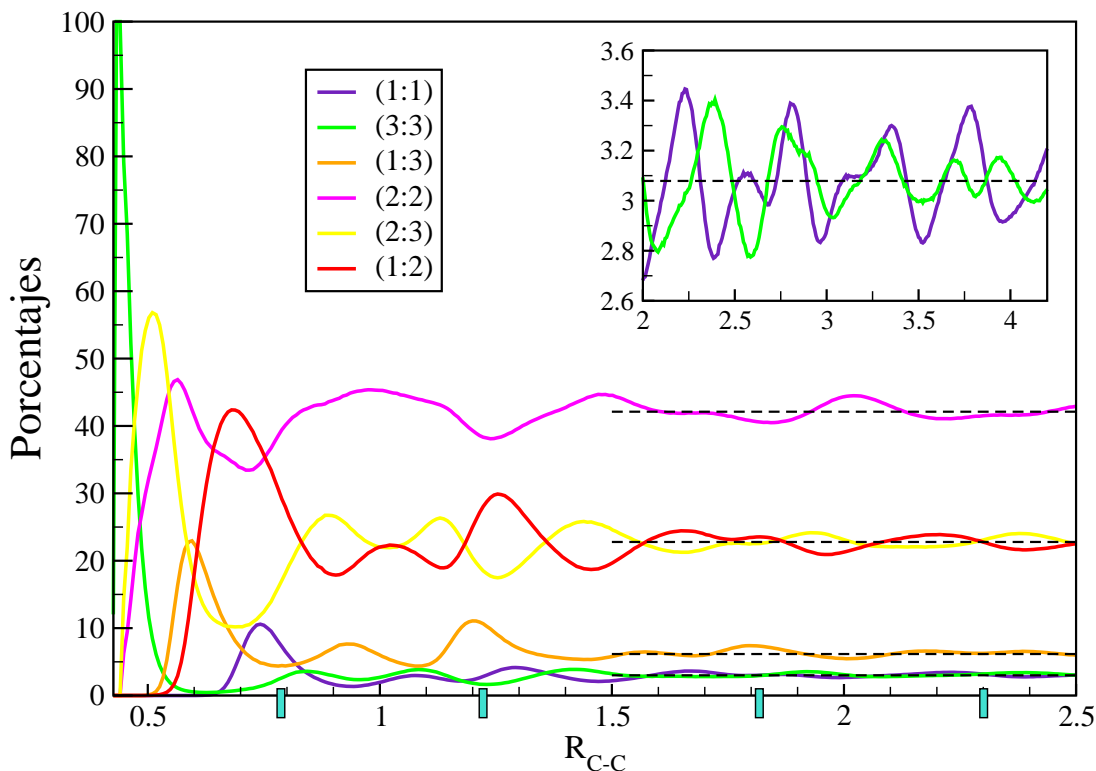


Figura 4.5: Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en la fase plástica (190K), graficados con espaciamentos de 0.0077nm. En el recuadro superior se observan con más detalle las oscilaciones para las configuraciones (1:1) y (3:3).

vatación (≈ 2.3 nm, por lo tanto incluyendo un gran número de moléculas) (Ver recuadro de la figura 4.4).

Los porcentajes a los que tienden las distribuciones a grandes distancias (>1.5 nm) se corresponden con los resultados analíticos calculados por Rey (ecuaciones 4.3).

Después de pasar el límite de la cuarta capa de solvatación es muy difícil distinguir a las distribuciones de los resultados analíticos para las orientaciones aleatorias (líneas de guiones horizontales), éstas oscilan a su alrededor, hasta los 4nm. Estas oscilaciones son, en términos porcentuales, del orden de las que presentó la función distribución radial; lo que permite concluir que los rangos del orden posicional y orientacional son indistinguibles [6], confirmando las sugerencias previas hechas en este sentido [31], [32], [33].

Estos resultados amplían el rango de orden orientacional más allá de los límites usualmente asumidos, correspondientes a la primera capa de solvatación. Esta clasificación ha permitido encontrar orden orientacional hasta la cuarta capa de solvatación.

Los resultados se corresponden fuertemente con los encontrados por Rey para el Tetracloruro de carbono [6].

Fase plástica

En contraste con el caso anterior, para temperaturas en las que el sistema se encuentra en la fase plástica; a grandes distancias intermoleculares, se observan fluctuaciones en los porcentajes de cada configuración alrededor de los valores de los resultados analíticos para las orientaciones aleatorias (figura 4.5). Hay orden orientacional aun para las mayores distancias (≈ 4.2 , mitad del lado de la caja de simulación). En particular, las oscilaciones de la configuración (2:2), aunque son más amortiguadas que las que se ven en la función distribución radial para esta temperatura, son bastante pronunciadas. Lo remarcable que

presenta, es que su comportamiento evidencia que el rango del orden orientacional es mucho mayor en esta fase comparada con la líquida. La amortiguación de las oscilaciones

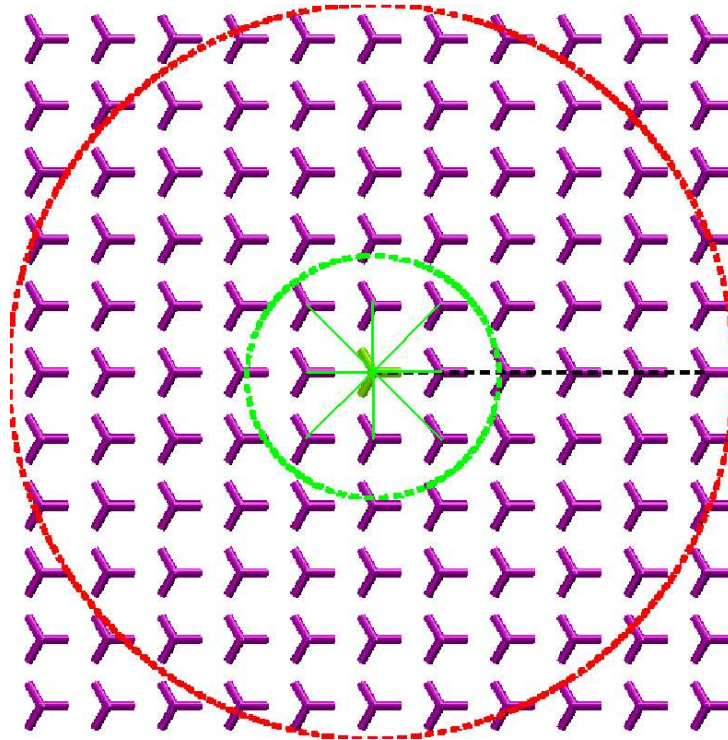


Figura 4.6: Para ilustrar el promedio que se hace sobre los ángulos, en la figura se muestra un sistema con total orden posicional para las moléculas. A cortas distancias (círculo de guiones verdes), los ángulos que forman entre sí los vectores que unen a los centros de masa moleculares son grandes (y además hay pocos vectores). A medida que la distancia intermolecular es aumentada, los vectores que unen a los centros de masa son cada vez más y los ángulos que forman entre sí son cada vez más pequeños. La línea de guiones negros está en la dirección de uno de los ejes cristalográficos; se observa que mirando las orientaciones entre las moléculas que están en esta dirección, la única orientación posible es la (1:3); en cambio al considerar todas las direcciones, comienzan a aparecer nuevas orientaciones posibles, que se van amortiguando según las distancias consideradas, hasta llegar a los valores asintóticos.

no debe entenderse como una disminución del orden orientacional en la fase plástica, sino como un resultado de promediar sobre los ángulos. Como los porcentajes considerados son funciones de la distancia, al abarcar grandes distancias se consideran cada vez más moléculas alrededor de alguna elegida como central; es decir, tomando una de las direcciones cristalográficas de la red como línea de referencia, al considerar las orientaciones entre moléculas que no se encuentran sobre esa dirección se están promediando orientaciones entre moléculas cuya línea de unión forma ángulos más grandes con la dirección cristalográfica a cortas distancias, y cada vez más chicos a medida que se toman mayores distancias (ver esquema 4.6).

Una forma de evitar este promedio, es calculando las orientaciones sobre las direcciones cristalográficas. Un estudio del orden orientacional en el neopentano [4] reveló por este método que es claramente apreciable el orden orientacional a muy grandes distancias. Se deja como trabajo posterior corroborarlo en este sistema.

La noción de que el orden orientacional en la fase plástica es similar al que presenta

la líquida, no está sustentada por estos resultados. Esto ya fue observado para el orden orientacional en el neopentano [4].

Caso 2: Veintiún configuraciones

Fase líquida

Cuando las configuraciones anteriores se despliegan en 21, los resultados para una temperatura en la que el sistema se encuentra en la fase líquida (250K) pueden ser observados en las figuras 4.7, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13. En todos los casos el comportamiento asintótico corresponde a orientaciones aleatorias de las moléculas. Los resultados analíticos de los porcentajes para las orientaciones aleatorias están marcados con líneas de guiones color naranja, y pueden ser observados en los recuadros de arriba a la derecha en cada gráfico.

Los porcentajes calculados son casi indistinguibles de los resultados analíticos para grandes distancias.

En el caso de las configuraciones correspondientes a desplegar la (1:1), a distancias mayores a 1.5nm las configuraciones con bromos presentan oscilaciones menos marcadas que en el caso de la configuración más probable que no tiene bromos.

Para las configuraciones desplegadas de (3:3), se observa que la configuración que más grandes oscilaciones presenta es la que tiene dos bromos.

En el caso de la configuración (1:3) y sus respectivos desdoblamientos, la curva de porcentajes que presenta más oscilaciones es la que tiene un bromo del lado del plano que aporta tres átomos a la configuración.

En las configuraciones restantes (2:2), (2:3) y (1:2)); las curvas con mayores oscilaciones a grandes distancias son las que corresponden a los casos con un bromo para las dos primeras, y a ningún bromo para la última.

El patrón común en todos estos casos es que la configuración que más oscilaciones presenta corresponde a la que tiene un valor más alto de probabilidad asintótica.

Fase plástica

En el caso de la fase plástica, aunque los porcentajes oscilan alrededor de los valores ideales, lo hacen presentando fluctuaciones más pronunciadas. Este comportamiento se observa en las figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19.

La característica que si comparten con el caso de la fase líquida es que las curvas que tienden a valores más altos para grandes distancias presentan oscilaciones más marcadas.

Caso 3: Tres configuraciones

Fases líquida y plástica

Cuando solo se observa la cantidad de bromos que hay entre los planos que definen las configuraciones, las curvas resultantes tienen los comportamientos asintóticos previstos.

Se repite (al igual que en las otras clasificaciones) el comportamiento a grandes distancias intermoleculares: las oscilaciones son más marcadas en la fase plástica.

En ambos casos, los porcentajes que representan la probabilidad de que haya un bromo entre los planos son casi indistinguibles del valor asintótico ideal (50%). Para los casos en los que se tiene uno o cero bromos hay más oscilaciones, incluso en la fase líquida, aunque éstas sean más pronunciadas en la plástica (figura 4.20).

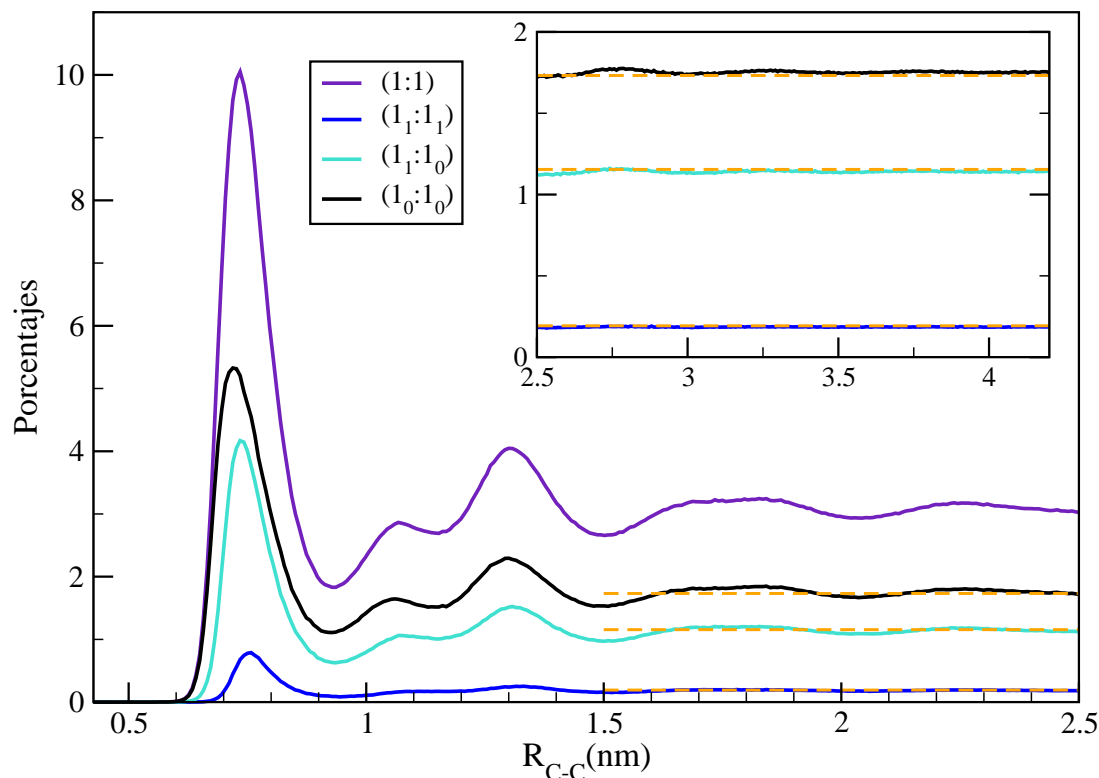


Figura 4.7: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas a 250K, correspondientes a (1:1) (también incluida), graficados con espaciamentos de 0.0077nm. En el recuadro superior se observa el comportamiento asintótico de los porcentajes.

4.3.2. Orden de corto alcance

Caso 1: Seis configuraciones

Analizando las orientaciones entre las moléculas cuyos centros de masa se encuentran más cercanos, es donde se encuentran los efectos orientacionales más importantes.

En la figura 4.21 se observan las distribuciones hasta el límite en el que se encuentra una sola molécula (0.55nm) en las dos fases estudiadas aquí.

Lo primero a notar, debe ser la gran correspondencia que hay entre los porcentajes para las dos temperaturas. La diferencia principal está a muy cortas distancias [0.42,0.45]nm (entre estas distancias se calcularon aproximadamente 4 puntos de la función porcentual). El primer máximo se alcanza en el caso de la fase líquida en ≈ 0.42 nm y en el caso de la fase sólida en ≈ 0.44 nm. Esto quiere decir que la mínima separación que pueden alcanzar las moléculas cambia levemente de una fase a otra, en correspondencia a lo observado para la función distribución radial (figura 3.12).

La característica más importante de estos gráficos, es el alto porcentaje que presenta la configuración (3:3) a muy cortas distancias, a tal punto que todas las moléculas que alcanzan las primeras inmediaciones de la molécula central pertenecen a esta clase. Esto es seguido por un incremento en las orientaciones del tipo (2:3), seguidas por las (2:2).

Como estos son porcentajes que dependen de la distancia, y el volumen encerrado correspondiente al rango considerado crece cúbicamente (volumen de una esfera), el íntegro porcentaje de la configuración (3:3) va ser considerablemente amortiguado. En otras palabras, el intervalo de distancia en el que esta clasificación es dominante corresponde a

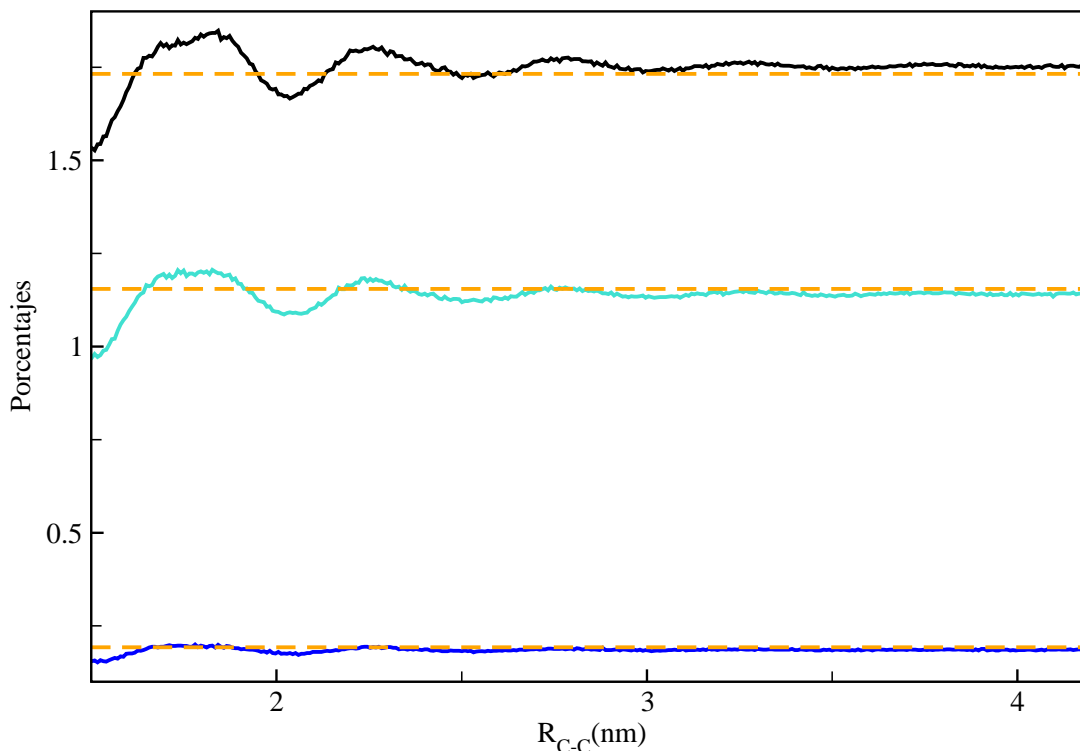


Figura 4.8: Porcentajes encontrados para las configuraciones $(1_1 : 1_1)$, $(1_1 : 1_0)$ y $(1_0 : 1_0)$ a 250K, a grandes distancias (mayores al límite de la segunda capa de solvatación).

la molécula más cercana y es muy estrecho ($[0.42,0.55]$ nm) por eso, cuando se calcula el porcentaje de esta configuración para grandes distancias, las moléculas primeras vecinas son considerablemente menos que las que no lo son; esto explica, como se observa en las figuras 4.4 y 4.5, por qué el porcentaje de esta configuración decrece rápidamente.

En la figura 4.22 se observan los porcentajes obtenidos en la primera capa de solvatación (≈ 0.78 nm) para las fases plástica (línea continua) y líquida (línea de guiones). En términos de los porcentajes dependientes de la distancia, el aspecto más relevante es la sucesión de máximos, es decir, hay configuraciones dominantes diferentes para distintas distancias. El máximo inicial, con el valor récord de 100 % corresponde a la configuración $(3:3)$, seguido por los máximos de la $(2:3)$ (≈ 56 % en ambas fases), $(2:2)$ (≈ 50 % en la fase líquida y ≈ 47 % en la plástica) y finalmente la $(1:2)$ (≈ 42 % en ambas fases). En términos de los dos planos, base del presente enfoque, esta sucesión implica que la configuración dominante tiene un número decreciente de átomos entre los planos a medida que la distancia entre ellos aumenta. Además, el rol de configuración dominante es disputado de forma creciente por las otras configuraciones, mientras que los porcentajes correspondientes a las configuraciones con máximos a cortas distancias tiende a disminuir.

Caso 2: Veintiún configuraciones

El despliegue de las configuraciones de Rey, para la clasificación $(1:1)$, en las figuras 4.7 y 4.14 revela un comportamiento a cortas distancias, coherente con el de grandes distancias, en el sentido de que las configuraciones presentan en proporción el mismo comportamiento. Es decir, la configuración con cero bromos entre los planos es la más alta para todas las distancias; lo mismo ocurre para las otras dos. No hay cruces entre curvas. En la fase líquida y en la plástica, las curvas presentan comportamientos cualitativos

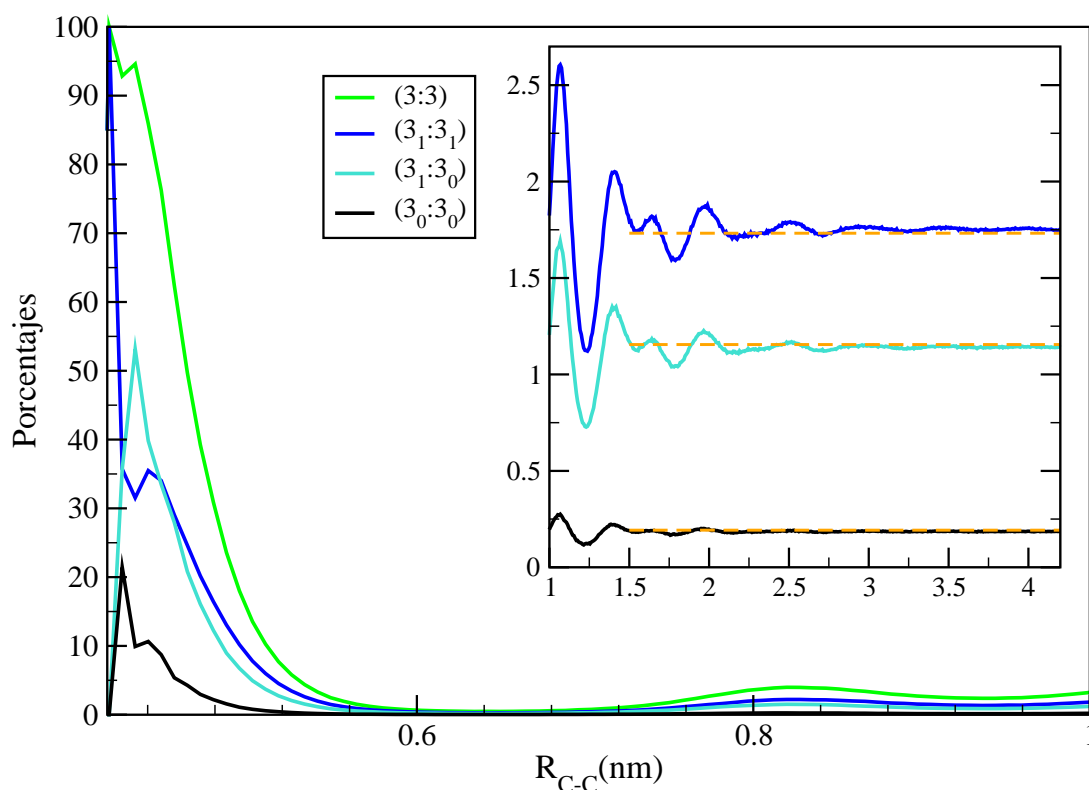


Figura 4.9: Porcentajes correspondientes a desplegar las configuraciones (3:3) a 250K.

idénticos para cortas distancias.

A muy pequeñas distancias, la configuración que alcanza el récord en la clasificación de Rey es la (3:3) (figuras 4.9 y 4.15). Cuando esta configuración es desplegada en las tres que distinguen cuántos bromos están presentes se observa que en el caso del líquido, es la configuración $(3_1 : 3_1)$ la que también alcanza el 100% a la misma distancia. Esto quiere decir que la configuración más probable a distancias muy cortas es la que contiene la máxima cantidad de átomos entre los planos (6), de los cuales 2 son bromos. Entonces, todas las moléculas primeras vecinas se encuentran en la configuración $(3_1 : 3_1)$. Esta situación es posible debido a que la distancia entre centros de masa de moléculas cuya orientación corresponde a la configuración (3:3) es menor que la distancia entre centros de masa de moléculas cuya orientación es la (1:1), como puede observarse en la figura 4.23.

El comportamiento de las curvas desdobladas es diferente en el caso de la fase plástica. A la distancia intermolecular a la que en la fase líquida se alcanza un máximo de 100%, en esta fase las probabilidades se encuentran divididas prácticamente en 50% cada una, entre la que contiene dos bromos y uno solo.

Siguiendo la misma línea de razonamiento que antes, esta configuración más probable a cortas distancias debería ser la más amortiguada a largas distancias. Sin embargo, esto no sucede. La probabilidad de obtener una configuración con dos bromos es siempre más grande, para cualquier distancia, salvo en el pequeño intervalo entre 0.43nm y 0.45nm, que es despreciable.

Para la configuración (1:3) (figuras 4.10 y 4.16), las curvas desdobladas sí se cruzan a cortas distancias en los casos de las correspondientes a la $(1_0 : 3_1)$ y la $(1_1 : 3_1)$. La primera es más alta en un pequeño rango hasta que finalmente la segunda la sobrepasa.

La configuración (2:2) (figuras 4.11 y 4.17) en ambas fases presenta curvas desplegadas

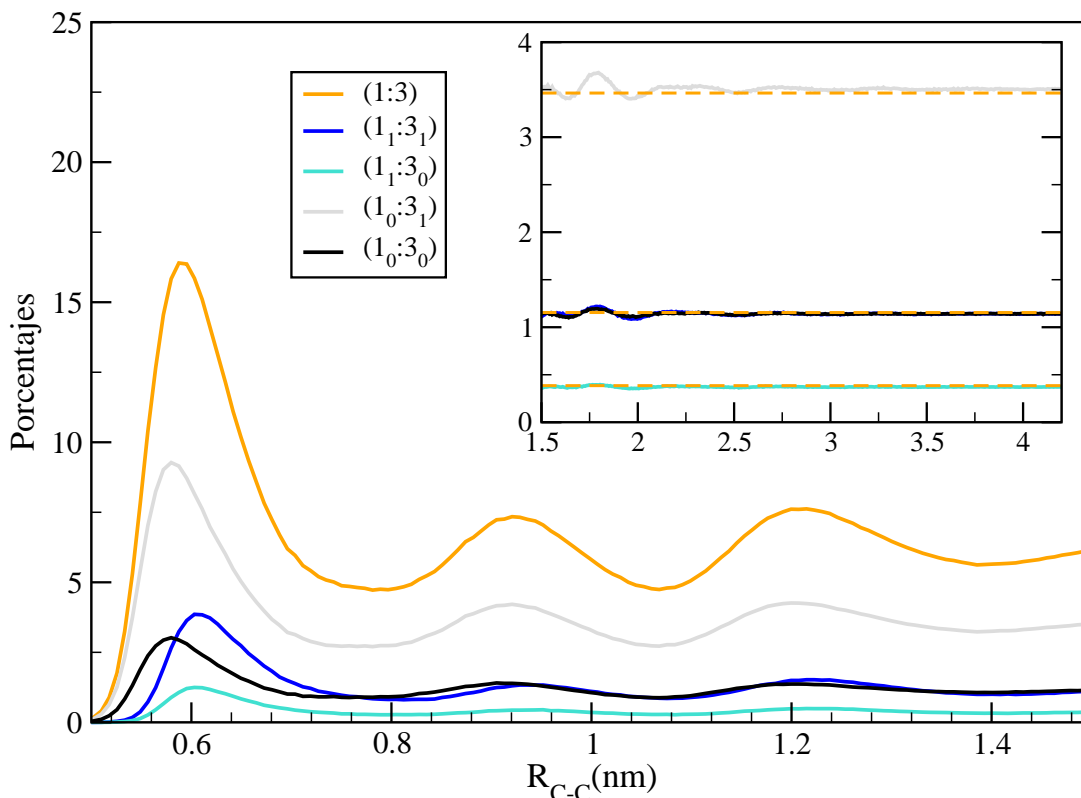


Figura 4.10: Porcentajes correspondientes a la configuración (1:3) y los correspondientes a desplegarla a 250K.

que tienen un comportamiento muy similar al suyo. Rápidamente ($\approx 0.55\text{nm}$) comienzan a oscilar fuertemente alrededor del valor asintótico analítico.

En el caso de la configuración (2:3) y sus respectivas curvas desplegadas, aunque después de la primera capa de solvatación las correspondientes a $(2_1 : 3_1) - (2_1 : 3_0)$ y $(2_0 : 3_1) - (2_0 : 3_0)$ se mantienen prácticamente iguales; las primeras tienen un máximo mayor.

En las configuraciones desdobladas de la (1:2) no se observan diferencias para la fase plástica y la líquida (figuras 4.13 y 4.19). Las curvas correspondientes a las clasificaciones $(1_0 : 2_0)$ y $(1_0 : 2_1)$ son prácticamente indistinguibles. Lo mismo sucede para las curvas $(1_1 : 2_0)$ y $(1_1 : 2_1)$.

Caso 3: Tres configuraciones

En el caso del líquido a muy pequeñas distancias (primera molécula vecina) (figura 4.20(a)) se observa que la probabilidad de obtener configuraciones con dos átomos de bromo es del 100 %. Esto corresponde al valor encontrado para la configuración $(3_1 : 3_1)$, de 100 % para primeros vecinos. Como se discutió previamente, esta situación es posible debido a que la distancia entre centros de masa moleculares es menor en la configuración (3:3), que en la (1:1), entonces entran en esta cuenta solo las primeras vecinas que son las que se encuentran orientadas según la configuración (3:3).

Un poco más allá ya se impone la probabilidad de que haya un solo bromo; mientras que los otros dos porcentajes, se van entrelazando alrededor del valor que corresponde a las orientaciones aleatorias.

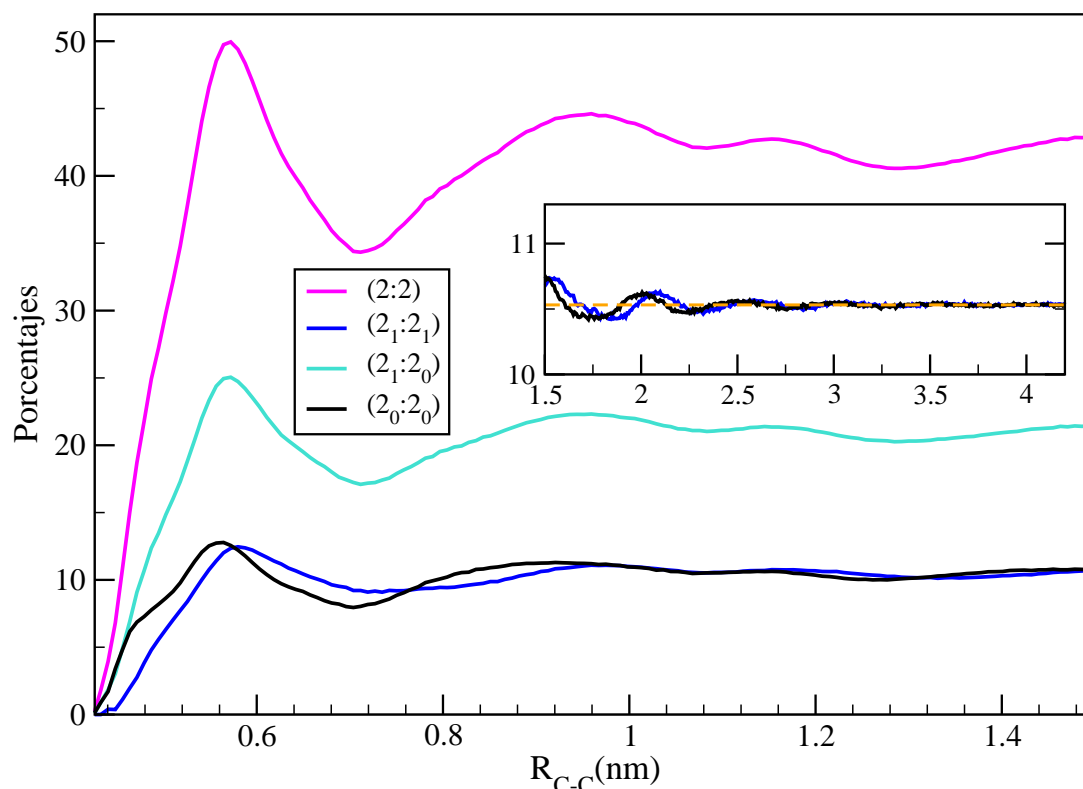


Figura 4.11: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:2) y la (2:2) a 250K.

En la fase plástica por el contrario, la primera molécula vecina tiene un 50% de probabilidades de lograr alguna configuración con dos bromos, mientras que la segunda probabilidad más alta le corresponde a la configuración que presenta un solo bromo entre los planos (con $\approx 20\%$), la sigue la probabilidad de tener cero bromos.

En resumen, se han utilizado y generalizado métodos cuantitativos, previamente aplicados a la fase líquida, para investigar el orden orientacional en las fases plástica y líquida de moléculas del tipo XY_3Z . En particular se ha estudiado el Triclorobromometano en ambas fases.

Se ha mostrado que ambas fases comparten órdenes orientacionales altamente similares para cortas distancias, reproduciendo valores ya calculados para el Tetracloruro y el Neopentano.

Se ha encontrado que aun a grandes distancias es posible encontrar remanencias de orden orientacional, aun en la fase líquida, aunque más definidas en la plástica.

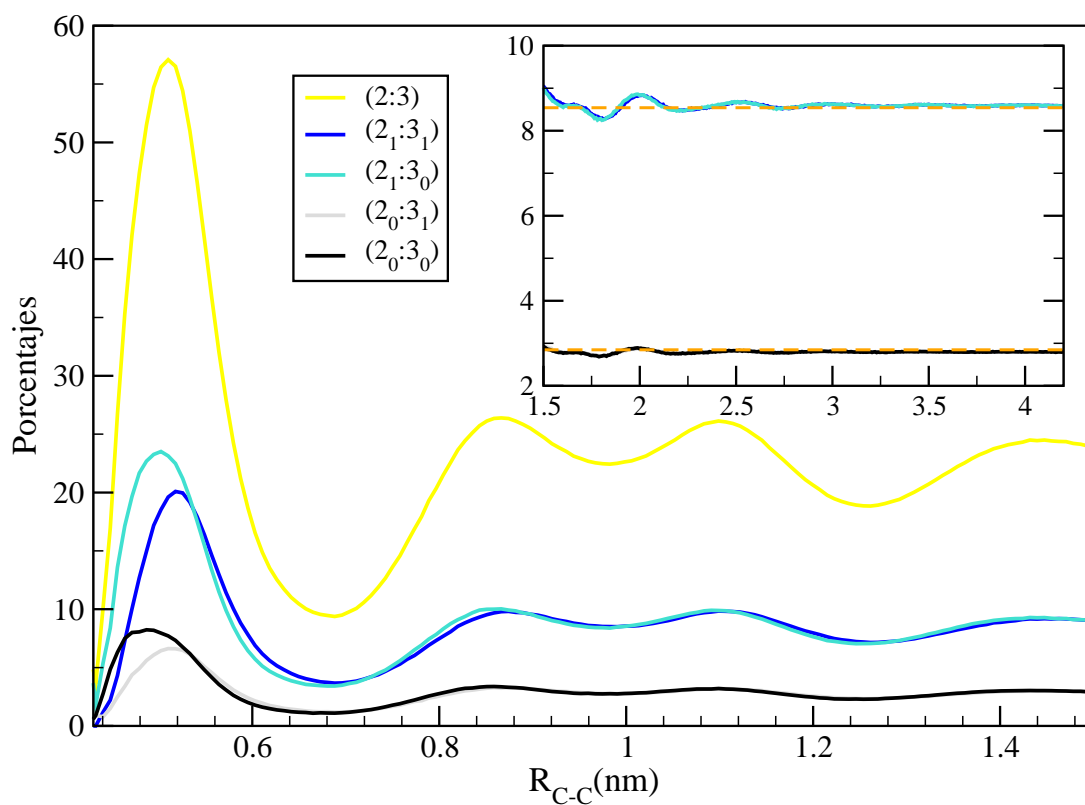


Figura 4.12: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:3) y la (2:3) a 250K.

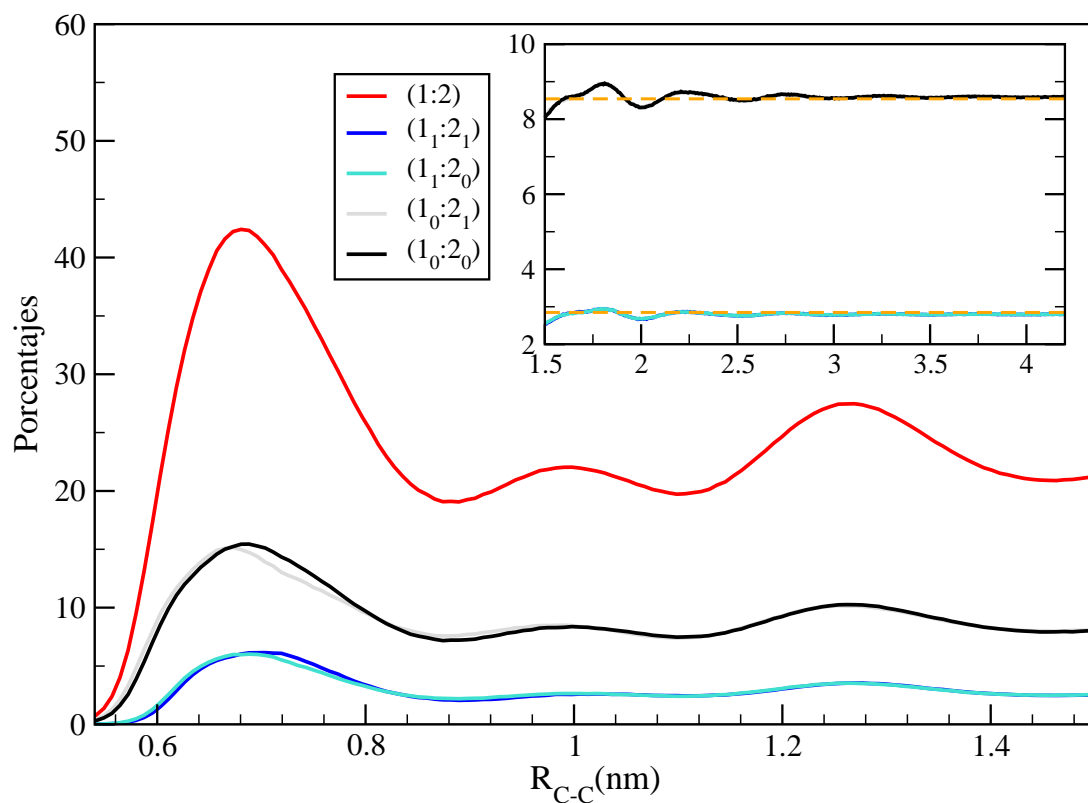


Figura 4.13: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (1:2) y la (1:2) a 250K.

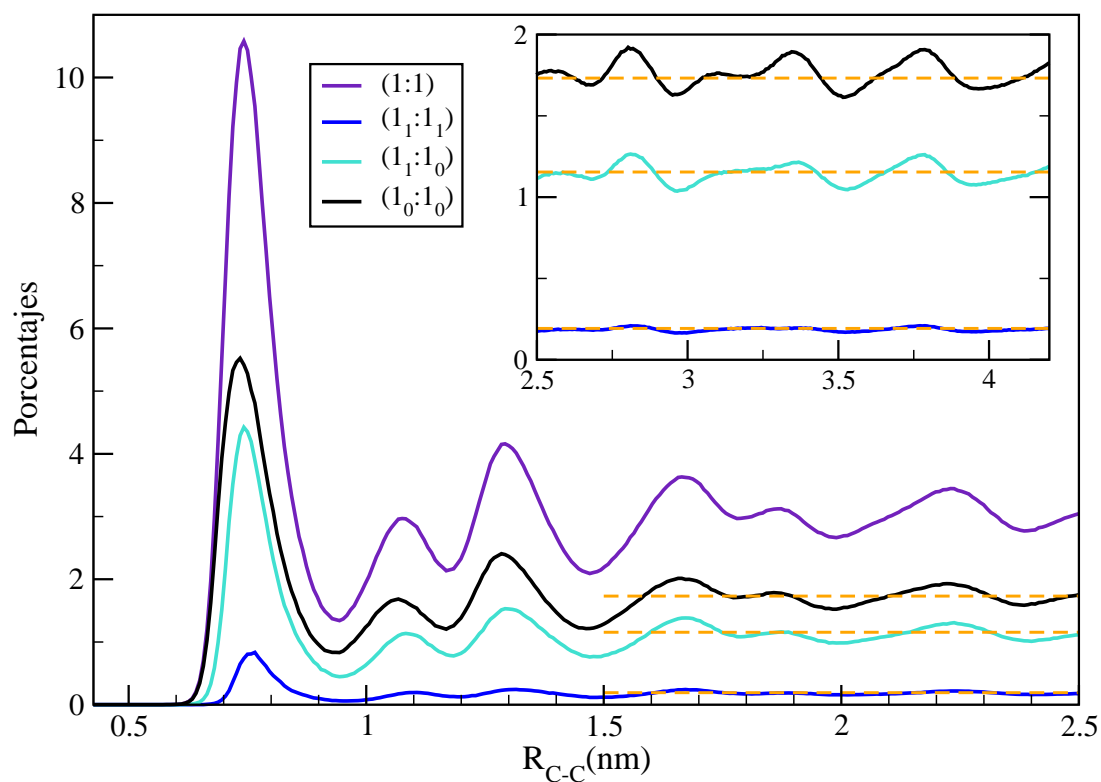


Figura 4.14: Porcentajes encontrados para la configuración (1:1) y las desdobladas correspondientes, a 190K.

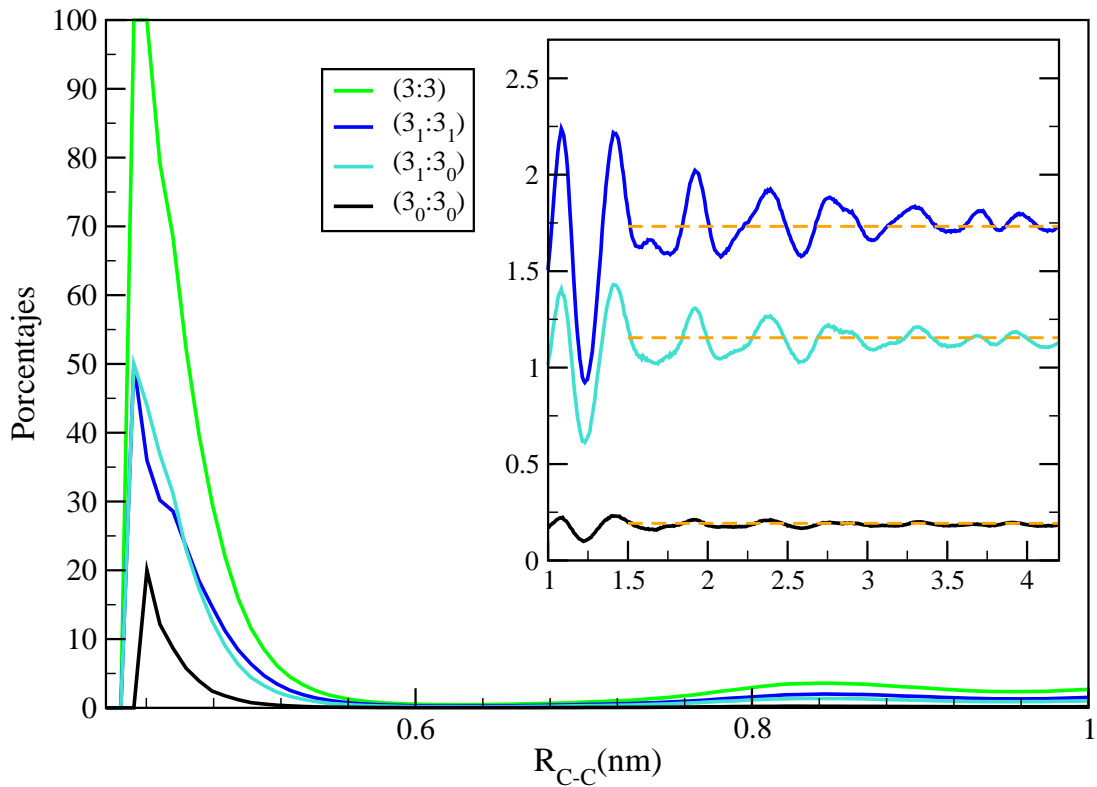


Figura 4.15: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a $(3:3)$ a 190K.

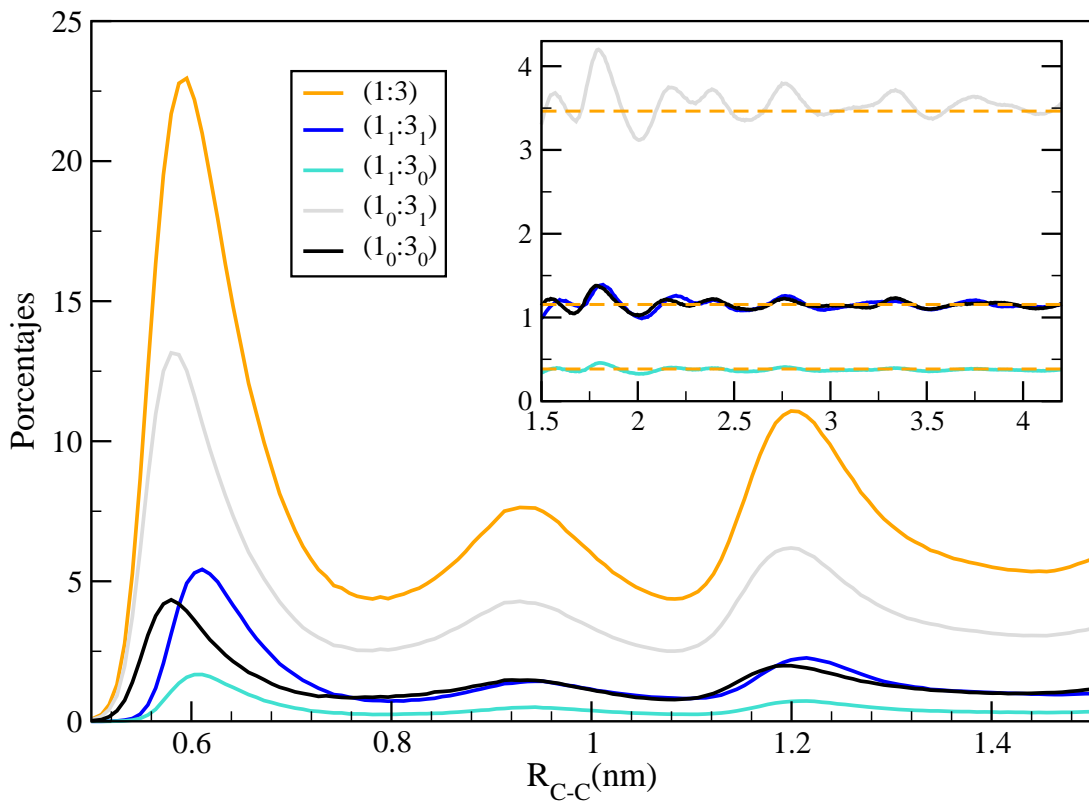


Figura 4.16: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a $(1:3)$ a 190K.

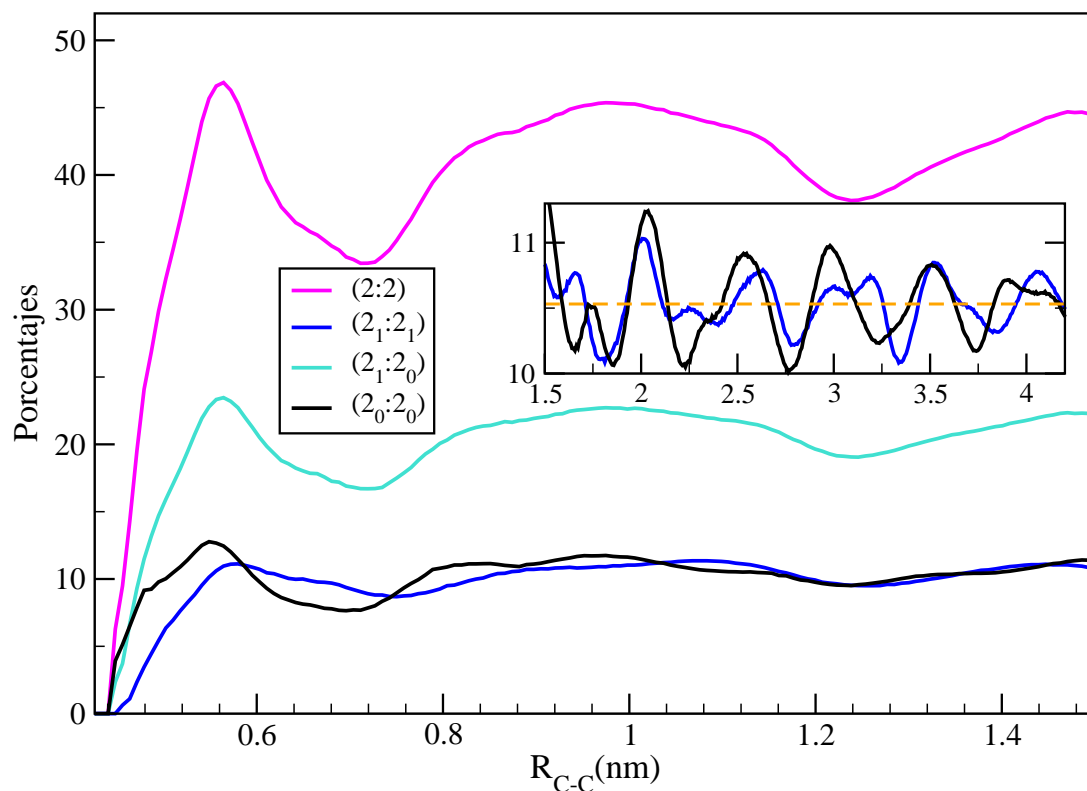


Figura 4.17: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:2) a 190K.

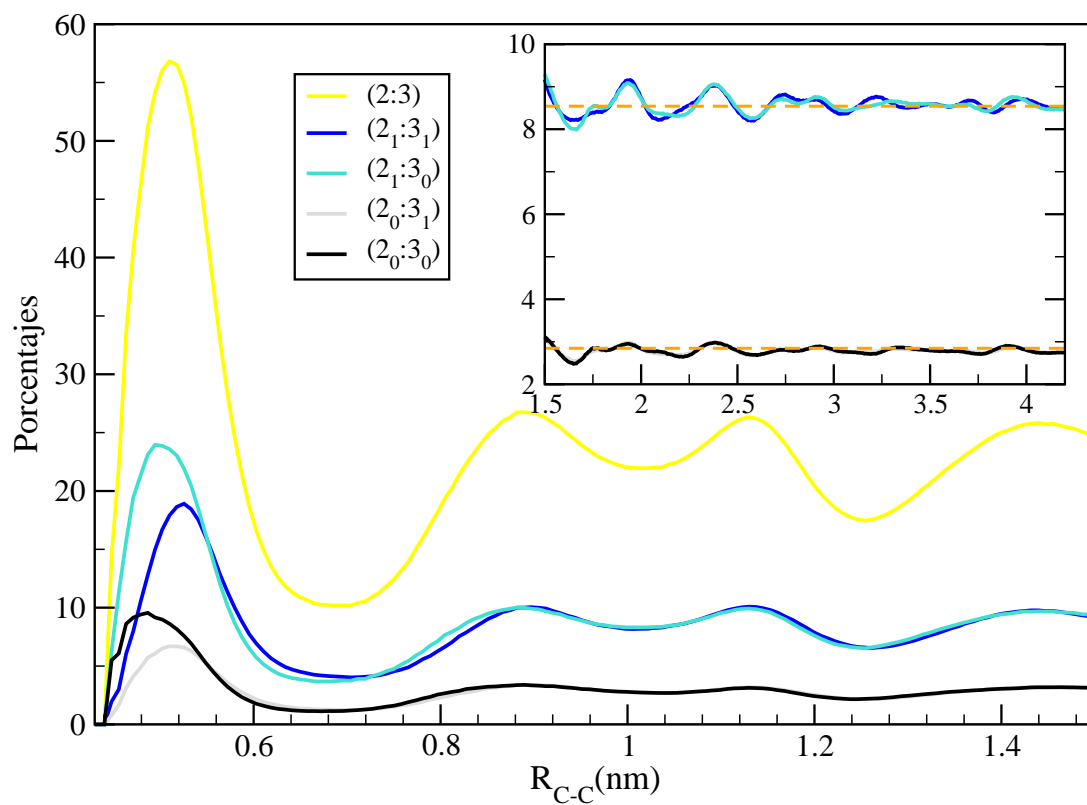


Figura 4.18: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (2:3) a 190K.

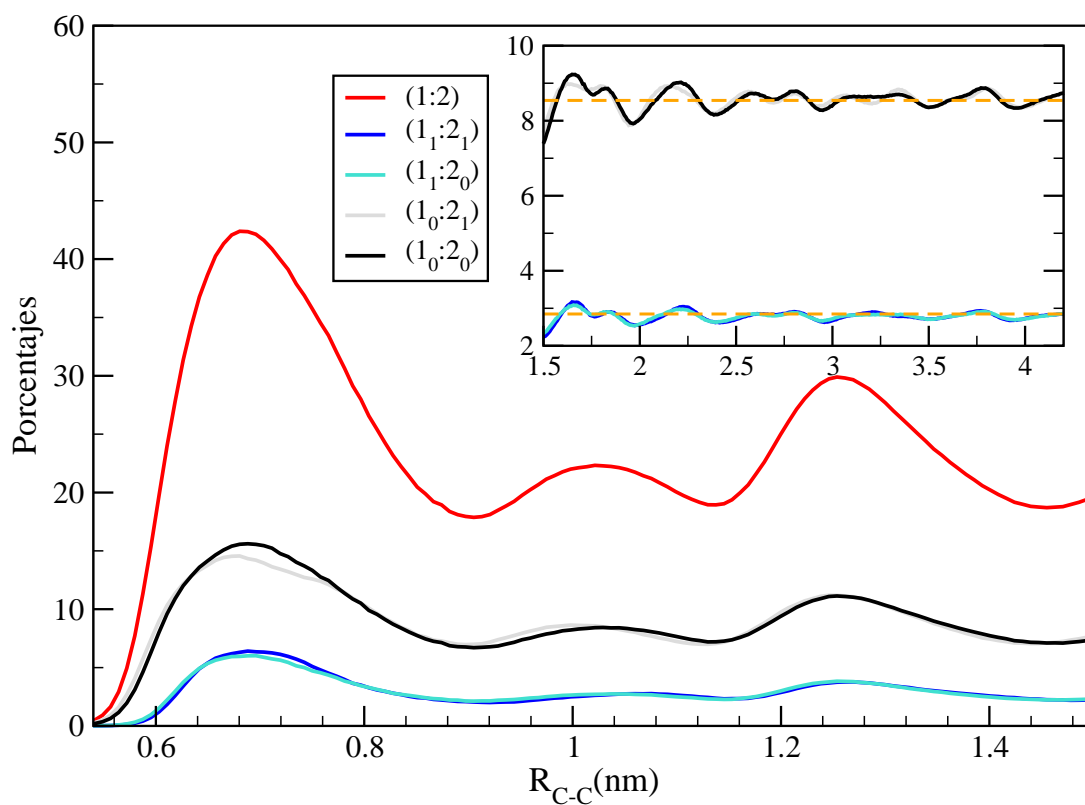
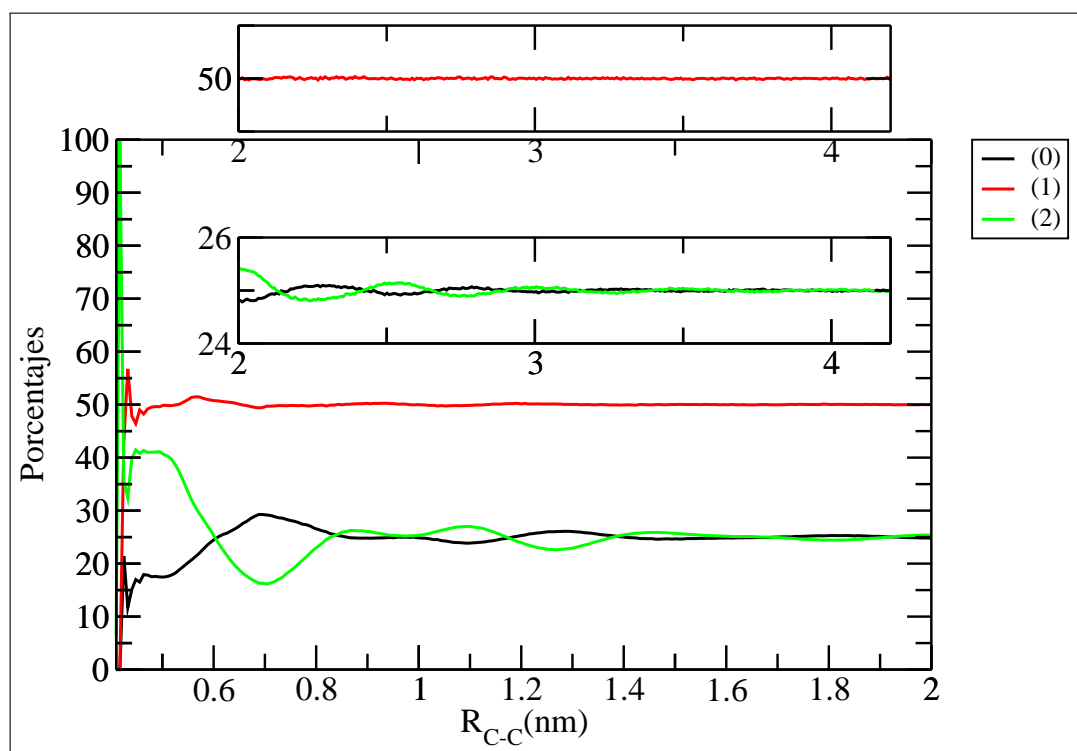
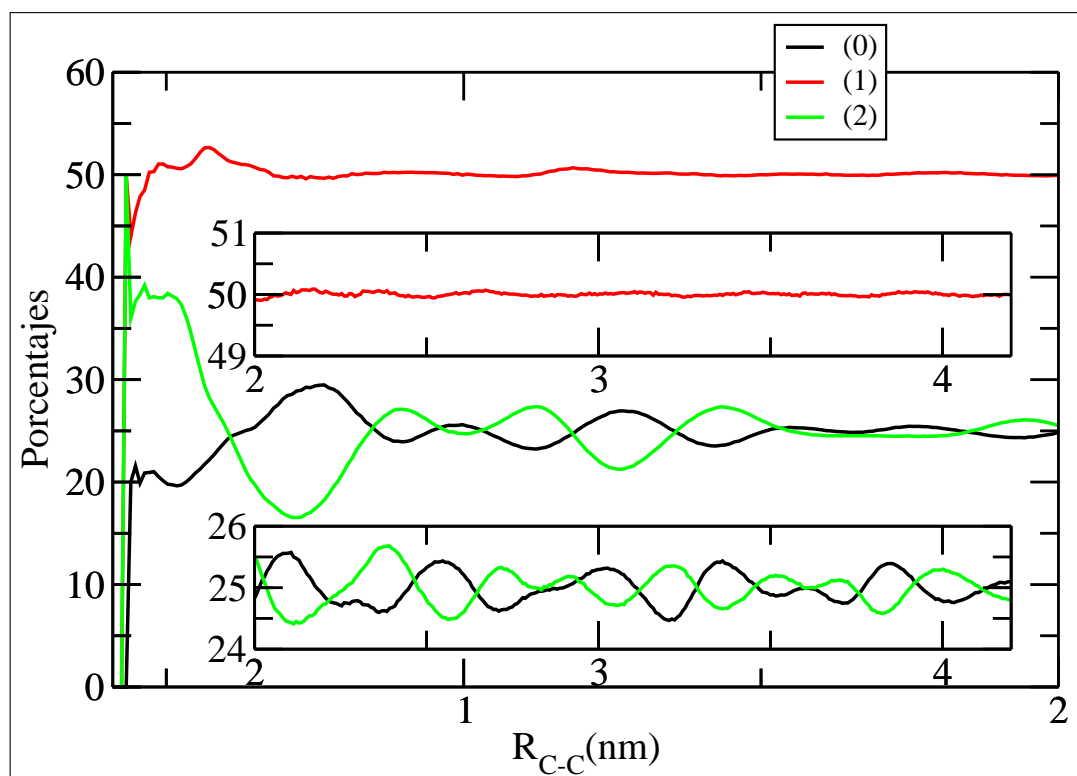


Figura 4.19: Porcentajes encontrados para las configuraciones desplegadas, correspondientes a (1:2) a 190K.



(a) 250K



(b) 190K

Figura 4.20: Porcentajes encontrados para las tres clasificaciones que corresponden a que haya 0, 1 o 2 bromos entre los planos que definen las configuraciones en la fase líquida (figura 4.20(a)) y en la fase plástica (figura 4.20(b)).

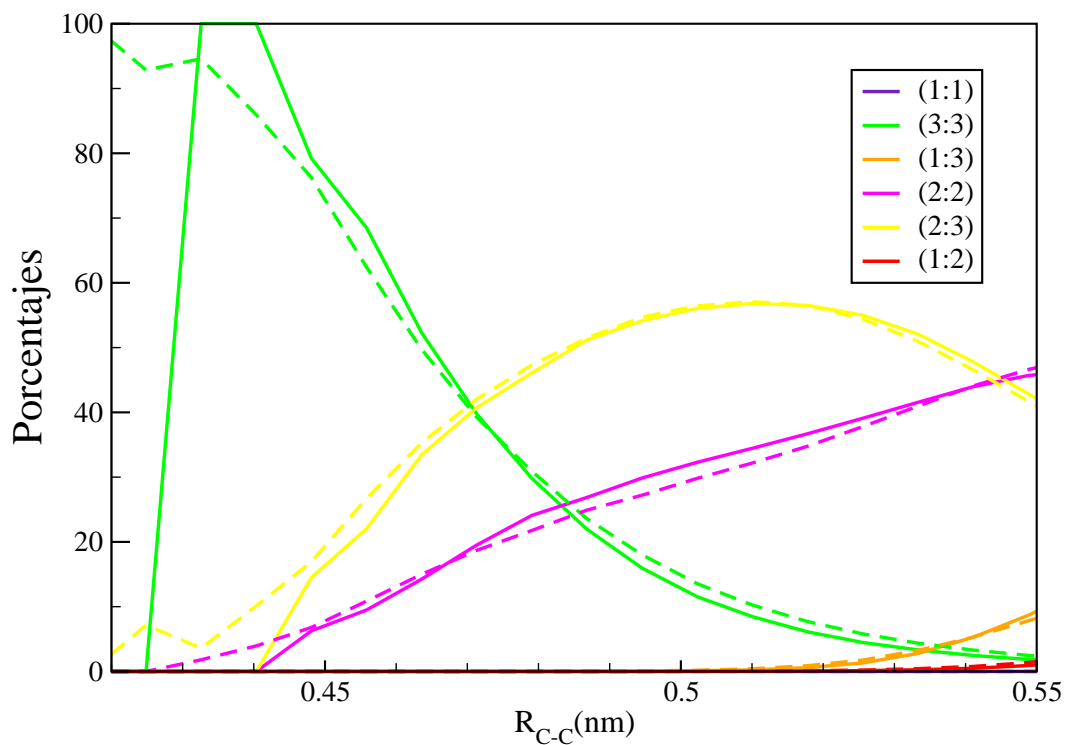


Figura 4.21: Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en el rango correspondiente a la molécula más cercana en la fase líquida (líneas de guiones) y en la fase plástica (líneas sólidas) a 250K y 190K respectivamente.

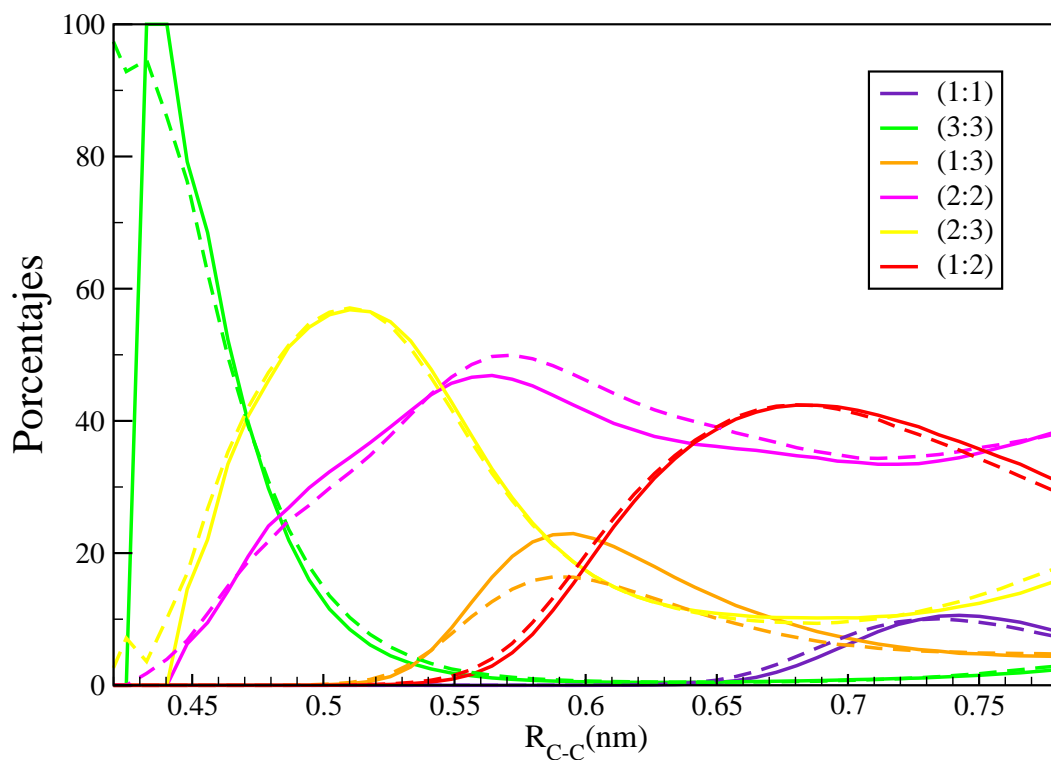


Figura 4.22: Porcentajes encontrados para las 6 configuraciones de Rey en la fase líquida (líneas de guiones) y en la fase plástica (líneas sólidas) a 250K y 190K respectivamente; en el rango correspondiente a la primera capa de solvatación.

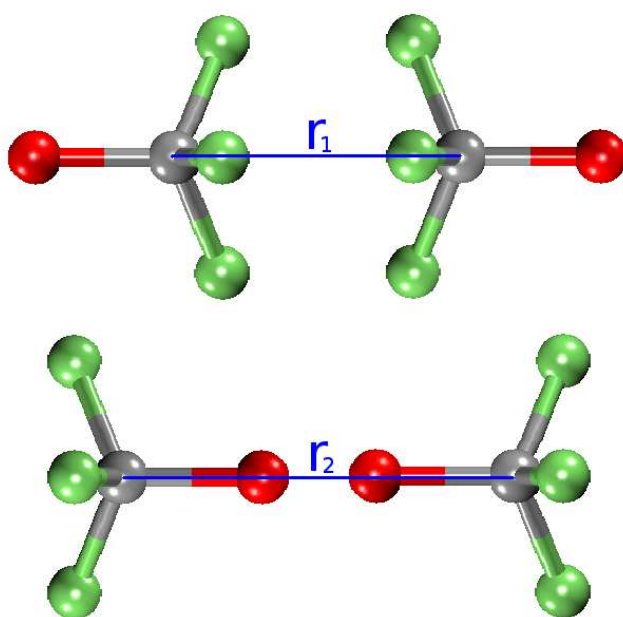


Figura 4.23: La distancia entre centros de masa de moléculas orientadas según la configuración (3:3), r_1 , es mayor a la distancia r_2 , entre moléculas orientadas según la configuración (1:1); como consecuencia, todas las moléculas primeras vecinas pueden estar orientadas según la configuración (3:3).

Capítulo 5

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados de las simulaciones de Dinámica Molecular, se ha estudiado la dinámica rotacional y orientacional del Triclorobromometano.

Para el estudio de la dinámica rotacional, se observaron las trayectorias de los centros de masa moleculares (mediante el cálculo de las coordenadas de los carbonos durante todo el tiempo de evolución del sistema), y se analizaron las rotaciones de las ligaduras de la molécula mediante el cálculo de los ángulos (en coordenadas esféricas, con origen en el centro de masa de cada molécula). Una visión más amplia de todo el sistema se obtuvo a partir del cálculo del desplazamiento cuadrático medio y de la función distribución de pares; cantidades que permiten analizar al mismo tiempo los movimientos de todos los centros de masa moleculares. Estos cálculos permitieron realizar una estimación de la temperatura de transición desde la fase plástica a la líquida (220K-225K).

Para caracterizar la dinámica de los grados de libertad rotacionales, se calcularon las funciones C_l , $l=1,2$. Éstas fueron ajustadas mediante exponenciales, lo que permitió determinar los tiempos de relajación del sistema a distintas temperaturas. El cociente entre estos tiempos de relajación, dio valores muy cercanos a un tercio, revelando que la dinámica rotacional es principalmente difusiva. Estos resultados ya habían sido reportados anteriormente para el Tetracloruro de carbono.

El estudio de la dinámica orientacional se realizó a partir de la proposición de tres métodos diferentes para clasificar las orientaciones de las moléculas a partir de una construcción geométrica simple, clara y bien definida; que permite obtener resultados analíticos para las orientaciones aleatorias (valores asintóticos de las orientaciones en las fases plástica y líquida). La gran ventaja es que esto permite distinguir entre orden orientacional y desorden.

Los tres métodos con los que se analizaron las correlaciones orientacionales para sistemas con moléculas del tipo XY_3Z (cuya geometría es la de un tetraedro distorsionado) fueron:

- El método de Rey [6], que se aplicó en las fases plástica y líquida.
- Una generalización del método de Rey a partir de la introducción de 21 subgrupos.
- El análisis de las orientaciones de los átomos del tipo Z por separado.

Se ha mostrado que las fases estudiadas, líquida y plástica comparten un orden orientacional fuertemente similar a cortas distancias intermoleculares, de acuerdo con resultados anteriores para el Tetracloruro y el Neopentano [6]. Tal similitud apoya la existencia de una estructura orientacional común, que podría ser válida para varias moléculas tetraédricas.

El análisis orientacional, reveló también correlaciones orientacionales de largo alcance, que son difíciles de detectar por métodos de difracción [6].

Estas definiciones producen estimaciones cuantitativas del orden orientacional. Permitieron visualizar directamente la existencia de orden, pues las distribuciones difieren sustancialmente de las predicciones analíticas para las orientaciones aleatorias.

En este trabajo no se hicieron correcciones de suma de Ewald al potencial (técnica muy utilizada en la física de materia condensada; que permite introducir condiciones periódicas de contorno de forma tal de que se puede evitar el truncamiento explícito) debido al largo tiempo de duración de las simulaciones. Sin embargo, es necesario hacerlas para corroborar los presentes resultados.

Queda por estudiar la transición vidrio-plástico del compuesto. Así como también otros compuestos que permitan generalizar los resultados del presente estudio. Otros compuestos que permitirán hacerlo serán los conformados como $CCl_{4-n}Br_n$; $n = 0, 2, 3, 4$. Mediante técnicas calorimétricas se ha establecido que estos compuestos exhiben una serie de transiciones sólido-sólido atribuidas a la activación térmica de grados de libertad rotacionales cuando se varía su temperatura. Cuando el compuesto es enfriado (lentamente) desde la fase líquida, forma un cristal fcc con los átomos de C en los sitios de red, sobre los que la molécula gira libremente. Enfriando aun más la muestra, se llega a una transición FCC-monoclínica con 32 moléculas por celda unidad. En esta fase las moléculas tienen posiciones definidas, aunque se producen saltos “instantáneos” entre posiciones equivalentes por simetría. Las mediciones hechas en esta fase para $n = 1, 2$ muestran la posibilidad de que se trate de una fase vítrea [34]. Quedan muchas preguntas abiertas respecto a los mecanismos de relajación en esta fase [35], que será interesante estudiar.

Apéndices

Apéndice A

Dinámica Molecular

A.1. Estructura de un programa de Dinámica Molecular

Los programas de Dinámica Molecular, funcionan bajo ciertas reglas básicas:

1. Establecer las condiciones de los desarrollos de las simulaciones: temperatura inicial, número de partículas, densidad, pasos de tiempo y potenciales, etcétera.
2. Dar las condiciones iniciales del sistema: esto es, definir todas las posiciones y velocidades iniciales de cada partícula.

Los siguientes dos pasos, son el núcleo de la simulación y se repiten hasta que se haya computado la evolución temporal del sistema para la cantidad de tiempo establecida en el primer paso:

3. Computar las fuerzas sobre todas las partículas.
4. Integrar las ecuaciones de movimiento de Newton.
5. Luego de completar los dos pasos anteriores, computar e imprimir los promedios de las cantidades medidas.

A.1.1. Inicialización

Para comenzar la simulación, se deben asignar posiciones y velocidades iniciales a todas las partículas del sistema. Las posiciones de las partículas deben elegirse de forma tal que sean compatibles con la estructura que se intenta simular. En cualquier evento, las partículas no deben ser posicionadas en lugares que resulten en un solapamiento apreciable de los núcleos atómicos o moleculares. Usualmente esto se hace ubicando inicialmente a las partículas en una red cúbica.

Una forma de computar las velocidades iniciales de todas las partículas es recurriendo a una distribución Maxwelliana:

$$P(\vec{v}) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{A.1})$$

Subsecuentemente, se deben corregir todas las velocidades, de forma tal que el momento total se anule. Las velocidades resultantes deben ser reescaladas para ajustar la energía cinética media. En equilibrio térmico, se debe cumplir:

$$\langle v_\alpha^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (\text{A.2})$$

Donde v_α es la componente α de la velocidad de una dada partícula. Esta definición puede ser usada para definir una temperatura instantánea al tiempo t :

$$k_B T(t) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{m v_{\alpha,i}^2(t)}{N_f} \quad (\text{A.3})$$

La temperatura instantánea puede ser ajustada para alcanzar la temperatura deseada T , escalando todas las velocidades con un factor $\sqrt{\frac{T}{T(t)}}$. Este ajuste inicial de la temperatura no es particularmente crítico, pues la temperatura cambiará de todas formas durante el tiempo en el que se alcance el equilibrio.

Como se verá más adelante, las velocidades en sí no son usadas en los algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton. Lo que sí se usa son las posiciones de todas las partículas al tiempo presente y en pasos de tiempo anteriores, combinadas con las fuerzas que actúan sobre las partículas para predecir las posiciones en el próximo paso de tiempo. Cuando se comienza la simulación, se debe realizar este procedimiento mediante la generación de posiciones previas aproximadas. Sin muchas más consideraciones de las leyes de la mecánica que la de la conservación del momento, se puede estimar la posición x (por ejemplo) de una partícula en una dirección como: $x_a(i) = x(i) - v(i)dt$. Esta aproximación podría ser mejorada, pero no es tan importante hacerlo, ya que solamente se necesita para comenzar la simulación.

A.1.2. Cálculo de la fuerza

Lo que más tiempo lleva en una simulación de Dinámica Molecular es el cálculo de la fuerza que actúa sobre cada partícula. Si el modelo elegido considera interacciones de pares aditivas, se deben considerar las contribuciones a la fuerza sobre la partícula i debida a todas sus partículas vecinas (este paso depende del potencial del sistema). Si se consideran solo las interacciones entre una partícula y la imagen más cercana de otra partícula, esto implica que, para un sistema de N partículas, se deben evaluar $\frac{N(N-1)}{2}$ distancias entre pares. Esto implica que, si no se hace eficiente el cálculo recurriendo a métodos con ingenio, la evaluación de las fuerzas llevará tiempos que aumentan como N^2 . Existen técnicas eficientes para acelerar la evaluación de las fuerzas de corto y largo alcance, de forma tal que el tiempo vaya como N .

A.1.3. Integración de las ecuaciones de Movimiento

Una vez que se calculan todas las fuerzas entre las partículas, se pueden integrar las ecuaciones de movimiento de Newton, este paso debe realizarse de manera eficiente y numéricamente estable. Se han diseñado varios algoritmos para hacerlo; los más usados son:

1. Algoritmos tipo verlet.
2. Predictor-Corrector

1. **Ventajas:** Fácil, rápido, estable. Conserva bien la energía para potenciales tipo Lennard-Jones. Guarda poca información.

Desventajas: No funciona tan bien cuando la molécula no es puntual.

2. **Ventajas:** Funciona muy bien para moléculas con estructura.

Desventajas: No conserva tan bien la energía para potenciales tipo Lennard-Jones. Necesita guardar más datos. Es más lento.

Algoritmo de Verlet

El primero, muy usado por su simpleza y por ser en general el más adecuado; parte del desarrollo en serie de Taylor de la posición de la partícula. Conociendo $\vec{x}(t)$, se quiere encontrar $\vec{x}(t + \Delta t)$:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \frac{d\vec{x}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{x}(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{x}(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}(t^4) \quad (\text{A.4})$$

A partir de la fuerza y la velocidad:

$$m\frac{d^2\vec{x}(t)}{dt^2} = \vec{f}(\vec{x}) \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d\vec{x}(t)}{dt} = \vec{v}(t) \quad (\text{A.6})$$

Lo que implica:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{f}(\vec{x})(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{x}(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}(t^4) \quad (\text{A.7})$$

$$\vec{x}(t - \Delta t) = \vec{x}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{f}(\vec{x})(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{x}(t)}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}(t^4) \quad (\text{A.8})$$

Sumando estas dos expresiones se llega finalmente al algoritmo:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \frac{1}{2m}\vec{f}(\vec{x})(\Delta t)^2 + \mathcal{O}(t^4) \quad (\text{A.9})$$

Apéndice B

Implementación de las simulaciones: GROMACS

B.1. Detalles Técnicos

B.1.1. Base para comenzar la simulación

Hay tres archivos fundamentales con los que se debe llevar a cabo la simulación. Estos son:

- `conf.gro`: Se listan las posiciones y velocidades iniciales de cada partícula. (GROMACS brinda la opción de generarlas aleatoriamente). Además si se elige que el volumen de la caja que contiene a las partículas sea constante, es aquí al final, donde se deben detallar sus dimensiones.
- `topol.top`: donde se listan todos los atributos constantes de cada átomo (masa, carga, distancias, parámetros de Lennard-Jones, reglas de combinación, etcétera).
- `grompp.mdp`: en el que se definen las características de los vínculos, la presión y/o la temperatura. Como la integración de las ecuaciones de Newton es discreta, se usan distintos tipos de acoplamiento térmico que deben ser especificados aquí. También deben especificarse la cantidad de pasos de la simulación, el largo de los pasos. En esta versión GROMACS siempre usa una distancia de *cutoff* (corte) para las interacciones de Lennard-Jones, este radio se fija en este archivo. Así como todos los datos que corresponden a la especificación de los parámetros de la simulación.

B.1.2. Lista de partículas a analizar

Las listas de grupos de partículas son necesarias en casi cualquier programa de GROMACS para medir cantidades en una simulación. Todos esos programas pueden generar índices de grupos por defecto; pero para cuando se requieren índices de grupos especiales, GROMACS cuenta con la orden `make_ndx`; que solo debe ser usada cuando se necesiten dichos grupos especiales.

Con el editor de índices se puede seleccionar sobre un átomo, un tipo de átomo, un residuo o una cadena.

Con esta orden se logra obtener entonces una lista con los números de los átomos seleccionados (por ejemplo una lista con los 20000 números que le corresponden a los

átomos de carbono del sistema, necesaria para calcular la función distribución radial entre carbonos, entre otras).

El archivo de entrada es el `conf.gro`. Los archivos creados se llaman: `.....ndx`.

B.1.3. Determinación de las coordenadas de las partículas del sistema durante la simulación

Para determinar las coordenadas de las partículas que componen al sistema simulado, GROMACS cuenta con la orden `g_traj`.

`g_traj` obtiene las coordenadas, velocidades y fuerzas según se le ordene.

Pueden especificarse varias condiciones, entre ellas, se detallan las utilizadas en el presente trabajo: lista de átomos de los que se quieren obtener las coordenadas (`-nndx`), que se consideren o no las condiciones periódicas de contorno (`nada` o `-nojump`), nombre del archivo de salida (por defecto `coord.xvg`, se puede cambiar con: `-ox nombre.xvg`), que no se calculen las coordenadas y y z (pero sí la x con `-noy -noz`).

Mediante estas especificaciones se usaron en el presente trabajo, por ejemplo para el cálculo de la coordenada x , sin considerar las condiciones periódicas de contorno para los carbonos del sistema (`c.ndx`); órdenes del tipo:

```
g_traj -n c.ndx -ox c_c250.xvg -nojump -noy -noz
```

B.1.4. Función desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio (MSD), definido en la ecuación 2.36, se calcula mediante el programa `g_msd`. Normalmente se usa un archivo indicando los números de los átomos para los que se debe promediar al calcular MSD. Un ejemplo de orden utilizada aquí fue:

```
g_msd -n c.ndx -dt 0.02 -o msd.xvg
```

Que permite calcular el desplazamiento cuadrático medio, en promedio para todos los átomos de carbono del sistema en pasos de 0.02ps.

B.1.5. Función distribución radial

La función distribución radial, o función correlación de pares $g_{AB}(r)$ entre partículas del tipo A y B , definida en la ecuación 2.37, puede ser calculada en GROMACS mediante la orden `g_rdf`. El programa de análisis de `g_rdf` divide al sistema en secciones esféricas (desde r hasta $r + dr$), y hace histogramas en lugar de la función delta.

Las órdenes utilizadas, que permitieron calcular la función distribución radial entre los carbonos del sistema, en pasos de 0.02ps fueron:

```
g_rdf -n c.ndx -bin 0.02 -o rdffc.xvg
```

B.1.6. Funciones correlación orientacionales

Las funciones correlación orientacionales, definidas en la ecuación 2.40; fueron calculadas mediante la orden `g_rotacf`:

```
g_rotacf -P 1 -d -n cbr.ndx -o rot.xvg
```

```
g_rotacf -P 2 -d -n cbr.ndx -o rot2.xvg
```

Donde la primera corresponde al polinomio de Legendre de grado 1, y la segunda al de grado 2.

B.2. Implementando GROMACS en paralelo

GROMACS puede ser compilado en paralelo contando con la librería MPI (*Message Passing Interface*). Todas las supercomputadoras están equipadas con librerías MPI optimizadas para la plataforma particular, para los *clusters* hay varias implementaciones libres de librerías MPI.

Una vez que la librería MPI está instalada, hay que activar la opción `--enable-mpi`.

Usualmente hay un programa llamado **mpirun** con el que se puede llevar a cabo el proceso en paralelo. Una línea típica de comando se ve como:

```
% mpirun -np 16 mdrun -s topol
```


Apéndice C

Cálculo analítico de los porcentajes de cada configuración orientacional cuando las moléculas se orientan aleatoriamente

Una gran ventaja de la clasificación orientacional propuesta por Rey [6], es que admite un simple cálculo analítico de la probabilidad de obtener una determinada configuración cuando las dos moléculas analizadas se orientan aleatoriamente entre sí. En este apéndice se reproduce este cálculo hecho por Rey.

Dado un par de moléculas tetraédricas, se quiere calcular la probabilidad $P_{i,j}$ de que después de rotaciones al azar de cada una, i átomos de cualquiera de las dos moléculas, y j de la otra se encuentren entre los dos planos paralelos que pasan por los centros de las moléculas, definidos en 4.1.1.

Como las rotaciones son independientes:

- Si el número de átomos (entre los planos) i de una molécula es distinto al número de átomos j de la otra, entonces:

$$P_{i,j} = P_i P_j + P_j P_i \quad (\text{C.1})$$

- Si $i = j$, entonces:

$$P_{i,i} = P_i P_i \quad (\text{C.2})$$

Entonces el cálculo se reduce a encontrar la probabilidad P_i de que luego de una rotación arbitraria (de la molécula izquierda por ejemplo), i de sus átomos se encuentren entre los dos planos.

Hay solo tres posibilidades: pueden haber uno, dos o tres átomos de esta molécula entre los planos.

Por razones de simetría $P_1 = P_3$ (figura C.1).

La condición de normalización implica que la suma de las probabilidades P_1 , P_2 y P_3 debe ser la unidad.

De esta forma, solamente es necesario computar cualquiera de las P_i ; lo que permite obtener los valores de todo el conjunto de probabilidades. Aquí se calculará P_1 , para la cual las relaciones resultan:

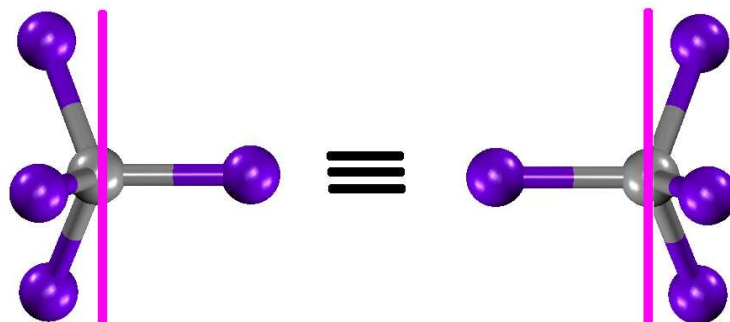


Figura C.1: $P_1 = P_3$

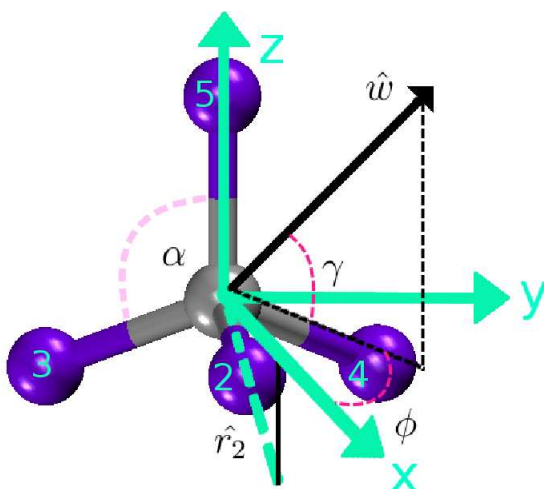


Figura C.2: Construcción geométrica generada para computar la probabilidad P_1 de que luego de rotaciones aleatorias de las moléculas, solo uno de sus átomos se encuentre entre los planos que pasan por los centros moleculares.

$$\begin{aligned}
 P_{1:1} &= P_{3:3} = P_1^2 \\
 P_{1:2} &= P_{2:3} = 2P_1 - 4P_1^2 \\
 P_{1:3} &= 2P_1^2 \\
 P_{2:2} &= 1 - 4P_1 + 4P_1^2
 \end{aligned}
 \tag{C.3}$$

Cálculo de P_1

Sea la de la figura C.2, una configuración en la que una de las ligaduras moleculares apunta en la dirección vertical (eje z). Con el fin de generar rotaciones de esta molécula para ver en qué casos del número total de posibilidades, esta ligadura aun se encuentra sobre el plano xy (y el resto de las ligaduras por debajo del mismo plano) será más conveniente pensar en términos de una molécula estática e inclinaciones aleatorias del plano xy. De esta forma, hay que determinar la probabilidad p_1 , de que la ligadura vertical, al rotar el plano, quede del mismo lado que su vector director (\hat{w} , el vector unitario perpendicular al plano e idéntico al versor que apunta en la dirección de z, para el plano sin mover), mientras que los otros tres *bonds* queden del otro lado del plano. Como el vector director visitará una pequeña área en la parte superior de la esfera unidad, centrada

alrededor de la ligadura vertical, esta probabilidad puede ser computada a partir de:

$$p_1 = \frac{\text{superficie de la esfera unitaria visitada por } \hat{w}}{\text{superficie total de la esfera unidad}(4\pi)} \quad (\text{C.4})$$

Dado que hay cuatro ligaduras posibles, la probabilidad que se quiere calcular será $P_1 = 4p_1$.

En términos de coordenadas esféricas, el vector unitario \hat{w} (representado en la figura C.2) se expresa:

$$\hat{w} = (\cos\gamma\cos\phi, \cos\gamma\sen\phi, \sen\gamma) \quad (\text{C.5})$$

con los ángulos variables (en general), en el rango:

$$0 \leq \phi \leq 2\pi \quad \text{y} \quad -\frac{\pi}{2} \leq \gamma \leq \frac{\pi}{2} \quad (\text{C.6})$$

Con el fin de simplificar los cálculos, la simetría del problema, permite limitar al ángulo ϕ al rango $0 \leq \phi \leq 60^\circ$. Esto significa que solo los planos con el vector director \hat{w} en este rango serán considerados, y el resultado final deberá ser multiplicado por 6. La ventaja que resulta de esta reducción, es que asegurando que el átomo 2 quede debajo del plano, los átomos 3 y 4 siempre quedarán debajo:

$$\hat{w} \cdot \hat{r}_2 \leq 0 \quad (\text{C.7})$$

Como $\hat{r}_2 = (\sen\alpha, 0, \cos\alpha)$, donde α denota el ángulo entre ligaduras, esta condición puede ser escrita como:

$$\sen\alpha \cos\gamma \cos\phi + \cos\alpha \sen\gamma < 0 \quad (\text{C.8})$$

Más aun, como:

$$\cos\alpha < 0 \quad (\text{C.9})$$

y

$$\cos\gamma > 0 \quad (\text{C.10})$$

(para todas las configuraciones consideradas)

Dividiendo la desigualdad C.8 por $\cos\gamma$, considerando C.10:

$$\sen\alpha \cos\phi + \cos\alpha \text{tg}\gamma < 0 \quad (\text{C.11})$$

Luego:

$$\cos\alpha \text{tg}\gamma < -\sen\alpha \cos\phi \quad (\text{C.12})$$

Debido a C.9:

$$\text{tg}\gamma > -\text{tg}\alpha \cos\phi \quad (\text{C.13})$$

Como la función tangente es monótona creciente:

$$\gamma > \text{tg}^{-1}(-\text{tg}\alpha \cos\phi) \quad (\text{C.14})$$

Considerando que el elemento de superficie en coordenadas esféricas es $dS = d\phi \cos\gamma d\gamma$; la probabilidad buscada puede ser escrita como:

$$P_1 = 6 \cdot 4 \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{3}} d\phi \int_{\text{tg}^{-1}(-\text{tg}\alpha \cos\phi)}^{\frac{\pi}{2}} \cos\gamma d\gamma = \frac{1}{2} - \frac{3}{\pi} \text{tan}^{-1} \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right) \quad (\text{C.15})$$

luego de insertar $\tan\alpha = -2\sqrt{2}$

Finalmente, de este resultado exacto, se obtienen, aplicando las igualdades C.3, las probabilidades (en paréntesis el mismo resultado expresado en porcentajes):

$$\begin{aligned} P_{1:1} = P_{3:3} &\simeq 0.03079 && (3\%) \\ P_{1:2} = P_{2:3} &\simeq 0.2278 && (23\%) \\ P_{1:3} &\simeq 0.06158 && (6\%) \\ P_{2:2} &\simeq 0.4212 && (42\%) \end{aligned} \tag{C.16}$$

Apéndice D

Estudio del Orden Orientacional: programa desarrollado

Se ha desarrollado un programa en lenguaje Fortran90 que permite analizar las orientaciones de las moléculas según la clasificación expuesta en el capítulo 4 a partir de sus coordenadas, obtenidas mediante el método de Dinámica Molecular.

Las orientaciones moleculares se han definido mediante una construcción geométrica simple, que apela al cálculo de la cantidad de átomos de cada molécula considerada que se encuentran entre los planos, definidos de forma tal que los centros de masa moleculares pasan por ellos, y cuya normal está en la dirección que une los centros de masa de las moléculas consideradas. Bajo este criterio, el programa desarrollado, a partir de las coordenadas de los átomos que conforman cada molécula, calcula la probabilidad normalizada, promediada en el tiempo y sobre el número de partículas de que ocurra una determinada configuración, en función de la distancia que separa a las dos moléculas consideradas.

El programa desarrollado, tiene como archivo de entrada a aquel que contiene las coordenadas de todas las partículas que componen al sistema para todo tiempo; y opera según el siguiente esquema:



Figura D.1: *División del intervalo de distancias posibles entre centros de masa moleculares para calcular la probabilidad de que ocurra una cierta orientación entre moléculas.*

1. La probabilidad de que ocurra alguna orientación depende de la distancia entre centros de masa moleculares; será cero (como mínimo) para distancias intermoleculares menores al diámetro molecular (pues no puede haber dos moléculas a distancias menores), y debido a las condiciones periódicas de contorno, podrá ser calculada solamente hasta distancias menores a la mitad del lado de la caja de simulación. Estas dos cantidades definen un intervalo de distancias posible. A partir de la cantidad de puntos que se especifican (s), con los que se quiere obtener cada probabilidad, el programa divide dicho intervalo, en intervalos más pequeños, y los numera de 1 a s (ver figura D.1).

2. Lee y guarda las coordenadas de todos los átomos del sistema para un tiempo.
3. Calcula las coordenadas de cada átomo componente de una misma molécula con respecto al centro de masa molecular.
4. Toma un centro de masa de una molécula, elije otro, que se encuentre a menor distancia que la mitad del lado de la caja de simulación y calcula:
 - el vector que une a los centros de masa moleculares, de donde obtiene la distancia entre las moléculas consideradas, y a partir de la cual puede determinar el intervalo de distancia que le corresponde (entre 1 y s).
 - el producto escalar entre este vector y el vector con dirección igual a la de la línea que une los centros de masa de las moléculas consideradas, para todos los átomos de las dos moléculas
 - en función del paso anterior (ver sección 4.1.1 para más detalles sobre este paso) determina cuántos átomos de cada molécula se encuentran entre los planos que definen las orientaciones, diferenciando si son bromos o cloros
 - dependiendo de cuántos sean los átomos de cada molécula entre los planos, suma 1 a la configuración correspondiente entre las 21 definidas, en el intervalo de distancia intermolecular que le corresponde

Este paso se repite hasta que quedan consideradas las orientaciones relativas entre todas las moléculas del sistema para el tiempo considerado.

5. Lee y guarda las coordenadas de todos los átomos del sistema para otro tiempo y repite los pasos anteriores. Esto se realiza hasta que se hagan todos los cálculos correspondientes para todos los tiempos de simulación.
6. Normaliza las probabilidades y las escribe en un archivo.
7. Suma, para cada configuración (i;j), las probabilidades de que haya cero, uno o dos bromos, para obtener así las probabilidades de que ocurran las configuraciones de Rey, y las escribe en otro archivo.
8. Suma, de las 21 configuraciones posibles, todas las que corresponden a tener cero bromos, un bromo o dos entre los planos, y las escribe en otro archivo.

Finalmente, se obtienen 3 archivos, cada uno con alguna de las tres posibles calificaciones propuestas en este trabajo.

Bibliografía

- [1] R. Brand, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Relaxation dynamics in plastic crystals. *Journal of Chemical Physics*, 116:10386, 2002.
- [2] C. Angell, K. Ngai, G. McKenna, P. McMillan, and S. Martin. Relaxation in glass-forming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 88:3113–3157, 2000.
- [3] Martin Dove. A simulation study of the disordered phase of CBr_4 : I. single-particle properties. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 19:3325–3341, 1986.
- [4] Rossend Rey. Orientational order and rotational relaxation in the plastic crystal phase of tetrahedral molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112:344–357, 2008.
- [5] Tomoto Ohta, Osamu Yamamuro, and Takasuke Matsuo. Heat capacities and phase transitions of $CBrCl_3$ and CBr_2Cl_2 . *The Journal of Physical Chemistry*, 99:2403–2407, 1995.
- [6] Rossend Rey. Quantitative characterization of orientational order in liquid carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 126:164506, 2007.
- [7] R. J. Baxter. *Exactly Solved Models in statistical mechanics*. Academic Press, London, 1982.
- [8] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [9] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [10] Tomoto Ohta, Osamu Yamamuro, and Takasuke Matsuo. Dielectric and calorimetric studies on dynamical properties of halomethane crystals. *Journal of the Korean Physical Society*, 32:839–841, 1998.
- [11] S. Lee-Dadswell, B. Torrie, O. Binbrek, and Powell. Disorder in solid cbr_2cl_2 and $cbrcl_3$. *Physica B*, pages 241–243, 1998.
- [12] R. Miller and C. Smith. *Journal of Chemical Physics*, 24:814, 1956.
- [13] Sergio Cannas. *Notas de Clase: Termodinámica y Mecánica Estadística II*. 2009.
- [14] Pablo Serra, Marcelo Carignano, and Mariano Zuriaga. *Notas de Clase: Introducción a las Simulaciones de Dinámica Molecular*. 2009.

- [15] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Cambridge, 2004.
- [16] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *The Journal of Chemical Theory and Computation*, 4:435–447, 2008.
- [17] S. Kämmerer, W. Kob, and R. Schilling. Dynamics of the rotational degrees of freedom in a supercooled liquid of diatomic molecules. *Physical Review E*, 56(5), 1997.
- [18] S. Kämmerer, W. Kob, and R. Schilling. *Condensed Matter*, pages 9709233–9709234.
- [19] R. Rey, L. Pardo, E. Llanta, K. Ando, D. López, J. Tamarit, and M Barrio. X-ray and molecular dynamics study of liquid structure in pure methylchloromethane compounds $(CH_3)_{4-n}CCl_n$. *Journal of Chemical Physics*, 112(17):7505–3517, 2000.
- [20] M. Lísal, I. Nezbeda, and W. Smith. The reaction ensemble method for the computer simulation of chemical and phase equilibria. ii. the $br_2 + cl_2 + brcl$ system. *Journal of Chemical Physics*, 110(17):8597, 1999.
- [21] Z. Xiaolei and Zhou Zhihua. A possible new solid phase observed from molecular dynamics study of CBr_4 . *The Journal of Physical Chemistry B*, 112:344–357, 2008.
- [22] M. Zuriaga, M. Carignano, and P. Serra. A molecular dynamics study of reorientational correlation times in the monoclinic phase of CCL_4 . (*enviado para su publicación*).
- [23] V. Marconi, P. Serra, and M. Carignano. Kinetics of string-gel formation in a system of dipolar colloidal particles. *Phil. Trans. of the Royal Soc. A. Part II*, 351:369, 2011.
- [24] D. van der Spoel, E. Lindhal, Berk Hess, et al. *GROMACS User manual version 4.0*. Department of Biophysical Chemistry, University of Groningen, 2006.
- [25] R. McClung. Rotational diffusion of spherical top molecules in liquids. ii. reorientation in liquid methane and solutions of methane in liquid Noble gases. *The Journal of Chemical Physics*, 55:3459, 1971.
- [26] C. Steenbergen and L. Graaf. *Physica A*, 1:96, 1979.
- [27] M. More, J. Lefebvre, and B. Hennion. Quasi elastic coherent neutron scattering in the disordered phase of cbr_4 : experimental evidence of local order and rotational dynamics of molecules. *J. Phisique*, 45:303–307, 1984.
- [28] O. Steinhauser and M. Neumann. *Mol. Phys.*, 40:115, 1980.
- [29] P. Egelstaff, D. Page, and J. Powles. *Mol. Phys.*, 20:881, 1971.
- [30] S. Pothoczki, L. Temleitner, and L. Pusztai. Extended orientational correlation study for molecular liquids containing distorted tetrahedral molecules: Application to methylene halides. *The Journal of Chemical Physics*, 132:164511, 2010.
- [31] L. Lowden and D. Chandler. *The Journal of Chemical Physics*, 61:5228, 1974.
- [32] I. MacDonald, D. Bonds, and M. Klein. *Mol. Phys*, 45:521, 1982.

-
- [33] F. Bermejo, E. Enciso, J. Alonso, N. Garcia, and W. Howells. *Mol. Phys*, 1169:64, 1988.
- [34] M. Barrio, J. Tamarit, P. Negrier, L.Pardo, N. Veglio, and D. Mondieig. *New J. Chem*, 32:232, 2008.
- [35] M. Zuriaga, L. Pardo, P. Lunkenheimer, J. Tamarit, N. Veglio, M. Barrio, F. J. Bermejo, and A. Loidl. New microscopic mechanism for secondary relaxation in glasses. *Physical Review Letter*, 103:75701, 2009.