

# DINÁMICA ROTACIONAL Y ORDEN ORIENTACIONAL EN COMPUESTOS FORMADORES DE FASES VÍTREAS

por Nirvana Belén Caballero

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

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Marzo, 2016

©FaMAF - UNC 2016

---

Directores

Dr. Pablo Serra

Dr. Mariano José Zuriaga



## Resumen

El estado vítreo es conocido y utilizado por el hombre desde tiempos ancestrales, contando en la actualidad con infinitud de aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, desde el punto de vista físico, la fenomenología vítrea aun está lejos de ser completamente comprendida.

En particular, la dinámica vítrea de moléculas rígidas es todavía controversial: la física tras los procesos de relajación conocidos como procesos de Johari-Goldstein, en los que las escalas de tiempo son más rápidas que la fijada por la viscosidad, todavía es desconocida.

Con el objetivo de comprender los mecanismos involucrados en las relajaciones, en esta tesis se adoptó la estrategia de estudiar sistemas reales con bajo grado de complejidad. Es así que se eligieron como sistemas modelo a compuestos de la forma  $XY_nZ_{4-n}$ .

En particular, se estudiaron sistemas de moléculas rígidas  $CBr_nCl_{4-n}$ ,  $n=0,1$  [1,2] que presentan una serie de transiciones sólido-sólido antes de la fusión, atribuidas a la habilidad de activar térmicamente los grados de libertad rotacionales dentro de la fase cristalina. Además, con el fin de estudiar el rol de la geometría en los compuestos  $CYCl_3$ , se estudiaron y compararon los compuestos con  $Y=H,Cl,Br$  [3].

Mediante simulaciones de dinámica molecular clásica, se investigó la dinámica de los compuestos  $CBrCl_3$ ,  $CHCl_3$  y  $CCl_4$ , en todas sus fases (líquida, plástica, cristalina de bajas temperaturas) en un amplio rango de temperaturas. De esta forma fue posible realizar un estudio sistemático de los procesos de relajación moleculares mediante los tiempos de correlación rotacionales, y de los movimientos moleculares. En todos los casos estudiados se compararon resultados con datos experimentales.

La dinámica revelada es que los procesos de relajación secundaria se deben a los distintos entornos moleculares de cada átomo no equivalente en la molécula. La heterogeneidad dinámica parece ser la causa de las relajaciones secundarias en esta familia de simples modelos

vítreos.

**Palabras Clave:**

Tiempos de correlación, fases vítreas, sistemas desordenados, fase plástica, fase líquida, orden orientacional, clasificaciones para el estudio del orden orientacional, dinámica molecular, GROMACS.

**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.kt**, Molecular crystals.

**61.20.Ja**, Computer simulation of liquid structure.

**61.43.-j**, Disordered solids.

**61.43.Fs**, Glasses.

[1] Nirvana B. Caballero, Mariano Zuriaga, Marcelo Carignano and Pablo Serra. *The plastic and liquid phases of  $CCl_3Br$  studied by molecular dynamics simulations*. The Journal of Chemical Physics, 094515 **136**, 2012.

DOI: 10.1063/1.3692605.

[2] Nirvana B. Caballero, Mariano Zuriaga, Marcelo Carignano and Pablo Serra. *Dynamic Heterogeneity in the Monoclinic Phase of  $CCl_4$* . The Journal of Physical Chemistry B, 860-865 **120**(4), 2016.

DOI 10.1021/acs.jpcc.5b11658.

[3] Nirvana B. Caballero, Mariano Zuriaga, Marcelo Carignano and Pablo Serra. *Molecular kinetics of solid and liquid  $CHCl_3$* . Chemical Physics Letters, 69-73 **585**, 2013.

DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.105.

## Agradecimientos

*Me siento enormemente agradecida con las personas que me guiaron, enseñaron, ayudaron, alentaron y acompañaron durante estos años. Agradezco su honradez. Cada uno ha colaborado con mi formación y con el desarrollo de esta tesis de forma invaluable y difícil de delimitar.*

*En especial y principalmente agradezco a mi director Pablo Serra y a mi codirector Mariano Zuriaga.*

*A Marcelo Carignano y Daniel Stariolo.*

*Al Grupo de Teoría de la Materia Condensada.*

*A Rodolfo Acosta, Adolfo Banchio, Carlos Bederián, Gustavo Monti, Mario del Pópulo y Nicolas Wolovick.*

*A los profesores que me dieron clases, que me enseñaron sobre lo que no se aprende en los libros.*

*A las familias Stariolo, Manzo-Mendoza Coto, Ávila-Castellano.*

*A mis amigos del Settlers, de la facultad, del Guri, de la oficina, a los que andan por diversas partes del mundo, a los de siempre y de ahora.*

*A mi familia, que ahora es Caballero-Feltan-Lenzi-Galina con Dardatti, Osudar, Elman y Ochipinti.*

*A mi Papá, Mamá y Meli; Hugo, Esther, Cami, Abu, Abuelos y Nonnos.*

*A Jere. ♥*

*Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, al Instituto de Física Enrique Gaviola, a la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, a la Universidad Nacional de Córdoba, al Centro de Computación de Alto Desempeño de la Universidad y a los diversos organismos que me dieron becas para ir a distintos lugares a aprender.*

*“Los hombres no pueden ser más perfectos que el sol  
El sol quema con la misma luz con la que calienta.  
El sol tiene manchas.  
Los desagradecidos no hablan más que de las manchas.  
Los agradecidos hablan de la luz.”*  
*J. M.*

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>xvii</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>xx</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Lineamientos generales . . . . .	1
1.1.1. Objetivos y Metodología . . . . .	3
1.2. Sistemas modelo para el estudio de relajaciones involucradas en la transición vítreo . . . . .	6
1.2.1. Características de la familia de compuestos $CBr_nCl_{4-n}$ . . . . .	10
1.2.2. Compuestos estudiados: $CCl_4$ , $CBrCl_3$ y $CHCl_3$ . . . . .	12
1.2.3. Relajaciones de los procesos dinámicos . . . . .	12
<b>2. Métodos</b>	<b>17</b>
2.1. Estudio de sistemas de partículas mediante Dinámica Molecular . . . . .	17
2.1.1. Idea general . . . . .	18
2.1.2. Breve marco teórico . . . . .	18
2.1.3. Hipótesis ergódica . . . . .	21
2.1.4. Interacciones y ecuaciones de movimiento . . . . .	24
2.1.5. Ensamblajes alternativos . . . . .	25
2.1.6. Detalles técnicos . . . . .	30
2.1.7. Observables en Dinámica Molecular . . . . .	35
2.2. GROMACS . . . . .	38
2.2.1. Limitaciones de la DM . . . . .	40

2.2.2. Esquemas de <i>cut-off</i> . . . . .	41
2.3. Resonancia cuadrupolar nuclear . . . . .	42
2.4. Espectroscopía dieléctrica . . . . .	42
2.5. Análisis Dieléctrico . . . . .	43
<b>3. Estudio de las fases plástica y líquida de CBrCl<sub>3</sub></b>	<b>47</b>
3.1. Modelo y detalles computacionales . . . . .	51
3.2. Análisis de la estructura de CBrCl <sub>3</sub> . . . . .	52
3.3. Orden orientacional y su clasificación . . . . .	54
3.3.1. Orden de corto alcance . . . . .	58
3.3.2. Relajación rotacional: dinámica individual de las moléculas . . . . .	64
3.4. Conclusiones del Capítulo . . . . .	68
<b>4. Cinética molecular de CHCl<sub>3</sub></b>	<b>69</b>
4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .	71
4.2. Funciones distribución radial . . . . .	74
4.3. Resultados . . . . .	77
4.3.1. Resultados experimentales . . . . .	79
4.3.2. Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .	80
4.4. Conclusiones del Capítulo . . . . .	88
<b>5. Heterogeneidad dinámica en la fase monoclinica de CCl<sub>4</sub></b>	<b>89</b>
5.1. Modelo y detalles computacionales . . . . .	92
5.2. Grupos de moléculas . . . . .	93
5.3. Funciones distribución radial . . . . .	94
5.4. Procesos reorientacionales de las moléculas . . . . .	94
5.4.1. Detección de saltos reorientacionales . . . . .	94
5.4.2. Caracterización de saltos reorientacionales . . . . .	96
5.5. Conclusiones del Capítulo . . . . .	105
<b>6. Fase monoclinica de CBrCl<sub>3</sub></b>	<b>107</b>
6.1. Modelo y detalles computacionales . . . . .	109
6.2. Análisis de las condiciones iniciales . . . . .	111
6.3. Factor de estructura . . . . .	112
6.4. Funciones distribución radial . . . . .	112
6.5. Procesos reorientacionales de las moléculas . . . . .	116
6.5.1. Tiempos de correlación rotacionales . . . . .	120

---

6.6. Simulaciones de Monte Carlo . . . . .	122
6.7. Conclusiones del Capítulo . . . . .	130
<b>7. Conclusiones</b>	<b>133</b>
7.1. Perspectivas . . . . .	138
7.2. Novedades presentadas en esta tesis: sugerencias para el uso de los resultados	139
<b>Bibliografía</b>	<b>152</b>



## Índice de figuras

1.1.	Figura adaptada de [Brand et al., 2002]: Representación esquemática de las posibles transiciones desde un líquido a un vidrio estructural, un cristal ordenado o un cristal vítreo. . . . .	8
1.2.	Espectros dieléctricos para $\text{CBrCl}_3$ y $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , medidos por Zuriaga <i>et al</i> [Zuriaga et al., 2009]. Se observa un pico de bajas frecuencias asociado a la relajación $\alpha$ . En el flanco de altas frecuencias de este pico, se observa otro pico asociado a la relajación $\beta$ , aun a altas temperaturas. . . . .	13
3.1.	Funciones distribución radial C-C para la fase plástica cristalina de $\text{CBrCl}_3$ a $T = 220$ K (línea negra) y la fase líquida a $T = 300$ K (línea azul). También se incluyen resultados obtenidos mediante Dinámica Molecular (líneas naranja y roja) y <i>Reverse Monte Carlo</i> (línea celeste) por otros autores: datos de Pothoczki <i>et al</i> [Pothoczki et al., 2012] para $\text{CBrCl}_3$ y de Rey [Rey, 2007] para $\text{CCl}_4$ en la fase líquida. . . . .	53
3.2.	Funciones distribución radial en función de la distancia adimensionalizada ( $r/r_m$ ) para la fase líquida de $\text{CCl}_4$ y $\text{CBrCl}_3$ . . . . .	54
3.3.	Números de coordinación moleculares para $\text{CBrCl}_3$ en la fase líquida a $T=300$ K (línea azul) y $\text{CCl}_4$ de la referencia [Rey, 2007] (línea roja). Las líneas horizontales indican las posiciones del primer máximo, y del primer y segundo mínimo de la función distribución radial. En la subfigura se muestran los números de coordinación para distancias en las que la densidad local de $\text{CBrCl}_3$ en la fase líquida (línea azul) es mayor que la del caso cristalino (línea negra). . . . .	55
3.4.	Construcción geométrica propuesta por Rey [Rey, 2007] para clasificar las orientaciones moleculares relativas de moléculas tetraédricas. . . . .	55

3.5. Probabilidad de ocurrencia de las configuraciones dependientes de la distancia para $\text{CBrCl}_3$ (líneas continuas) y los resultados obtenidos por Rey para el tetracloruro de carbono [Rey, 2007] (líneas discontinuas), ambos en la fase líquida a 300 K. . . . .	58
3.6. Producto de la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones dependientes de la distancia y la función distribución radial carbono-carbono para $\text{CBrCl}_3$ . . . . .	59
3.7. Función distribución de pares acumulativa de las diferentes subclases para $\text{CBrCl}_3$ . Las líneas verticales denotan la distancia radial que abarca 4 y 12 moléculas. . . . .	60
3.8. Probabilidades dependientes de la distancia para cada una de las subclases en las clases (2,2), (2,3) y (1,2). La línea entrecortada corresponde a la fase plástica, la línea continua corresponde a la fase líquida. . . . .	61
3.9. Probabilidad de ocurrencia de las distintas subclases en la clase (3,3) para $\text{CBrCl}_3$ en la fase líquida (línea continua) y plástica (línea entrecortada). . . . .	62
3.10. Probabilidades dependientes de la distancia $P_k$ de que ocurran configuraciones con $k=0,1,2$ átomos sustituidos entre planos para la fase plástica (línea entrecortada) y la fase líquida (línea continua). . . . .	63
3.11. Función distribución radial multiplicada por las probabilidades dependientes de la distancia $P_k$ de que ocurran configuraciones con $k=0,1,2$ átomos sustituidos entre planos para la fase plástica (línea entrecortada) y la fase líquida (línea continua). . . . .	63
3.12. Funciones de correlación rotacionales $C_l^b(t)$ con $l=1$ y $l=2$ para $b=\text{C-Cl}$ y $b=\text{C-Br}$ en la fase líquida (300 K) y plástica (220 K). . . . .	64
3.13. Tiempos de correlación rotacionales $\tau_1$ y $\tau_2$ en las fases plástica ( $T \leq 200$ K) y líquida ( $T \geq 210$ K) de $\text{CBrCl}_3$ , calculados a partir de las funciones de correlación rotacionales $C_1^b$ y $C_2^b$ para $b$ correspondiente a los vectores unitarios $\vec{u}^{\text{C-Br}}$ y $\vec{u}^{\text{C-Cl}}$ . La línea celeste corresponde al cociente $\tau_1^b/\tau_2^b$ . En la figura también se incluyen, en negro, $\tau_2$ obtenidos por otros autores: rombos y cuadrados corresponden a resultados de RMN [Gillen et al., 1972, O'Reilly et al., 1974] y de Dinámica Molecular [Rey, 2008b] para $\text{CCl}_4$ . El círculo corresponde a un valor de $\tau_2$ para $\text{CBr}_4$ obtenido mediante <i>scattering</i> de neutrones [More et al., 1984]. . . . .	66

3.14. Trayectorias de los vectores unitarios $\vec{u}^{CBr}$ (negro) y $\vec{u}^{CCl}$ (bordó) de una molécula arbitraria a dos temperaturas T=300 K (fase líquida) y T=220 K (fase plástica) para $10 \tau_1$ . Los movimientos rotacionales son isotrópicos solamente a altas temperaturas. . . . .	67
4.1. Moléculas de CBrCl <sub>3</sub> y CHCl <sub>3</sub> . Ambas pueden ser modeladas como rígidas. El cloroformo, tiene un peso molecular de 119.39 u. y momento dipolar 1.1 D. El triclorobromometano tiene peso molecular 198.27 u. y momento dipolar 0.21 D. . . . .	71
4.2. Funciones distribución radial H-H, obtenidas mediante Dinámica Molecular a T= 300 K (fase líquida) para los conjuntos de parámetros DH HF y MDH HF, comparadas con resultados de difracción de rayos X y de neutrones [Pothoczki et al., 2010b]. . . . .	75
4.3. Funciones de correlación C <sub>1</sub> (a) y C <sub>2</sub> (b) en función del tiempo para los sistemas de CHCl <sub>3</sub> líquido. Las líneas de guiones corresponden a todas las ligaduras C-Cl. Las líneas continuas corresponden a todas las ligaduras C-H. . . . .	76
4.4. Probabilidades P <sub>ij</sub> (r) de ocurrencia de las distintas configuraciones (i,j) y sus subclases para los sistemas simulados con distintos conjuntos de parámetros: M DH HF (línea continua), DH HF (línea de guiones). También se incluyen resultados de Pothoczki [Pothoczki et al., 2011] (línea de puntos). . . . .	77
4.5. Celda unidad ortorrómbica correspondiente al grupo espacial Pnma 62 con cuatro moléculas de CHCl <sub>3</sub> . . . . .	78
4.6. <sup>35</sup> Cl tiempos de relajación Spin-red de $\nu^{(+)}$ (círculos) y $\nu^{(-)}$ (triángulos). La subfigura superior a la derecha muestra el espectro de Resonancia Cuadrupolar Nuclear a 77 K. La subfigura recuadrada, abajo a la izquierda muestra los tiempos $\tau$ de correlación reorientacionales extraídos de los datos de T <sub>1</sub> . . . . .	79
4.7. Funciones de autocorrelación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Cl (línea negra) y C-H (línea roja) para cloroformo sólido sobrecalentado a 240 K. . . . .	81
4.8. Funciones de autocorrelación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Cl (línea negra) y C-H (línea roja) para cloroformo líquido a 190 K (líneas continuas) y 240 K (líneas entrecortadas). . . . .	83

4.9. Funciones distribución de pares para CH (panel superior) CCl (panel intermedio) y CC (panel inferior). Las líneas negras, rojas y verdes corresponden al sistema en la fase líquida a 190 K, 240 K y 300 K, respectivamente. Las líneas azules corresponden a la fase sólida a 190 K. . . . .	85
4.10. Probabilidades de encontrar distintas orientaciones relativas entre moléculas vecinas en la fase líquida a 190 K (línea entrecortada) y 300 K (línea continua).	86
4.11. Probabilidades de encontrar distintas orientaciones relativas entre moléculas vecinas para $\text{CHCl}_3$ (línea continua) y $\text{CBrCl}_3$ (línea entrecortada) en la fase líquida a 300 K. . . . .	87
4.12. Producto de las probabilidades condicionales $P_k$ y las funciones distribución radial C-C para $\text{CHCl}_3$ a 190 K (línea entrecortada) y 300 K (línea continua).	87
5.1. Función distribución radial carbono-carbono para todas las posibles combinaciones de grupos en el sistema a 160 K (línea negra) y 220 K (línea azul). En el gráfico se muestran en rojo los valores experimentales de las distancias carbono-carbono en la celda monoclinica. . . . .	95
5.2. Arriba: Variación de las coordenadas relativas $x$ de los cuatro átomos de cloro de la molécula $n$ -ésima en magenta ( $\text{Cl}_1$ ), cian ( $\text{Cl}_2$ ), verde ( $\text{Cl}_3$ ) y naranja ( $\text{Cl}_4$ ). Las cuatro funciones individuales de testeo también se muestran en el color correspondiente, junto a la curva final para la función respuesta (en negro). El valor umbral de 50 se muestra en rojo. Las funciones fueron calculadas usando $\Delta t=50$ ps. . . . .	97
5.3. Distribución de frecuencias normalizada de los ángulos de reorientación para los cuatro grupos de moléculas. Los resultados corresponden a las simulaciones de producción a 160 K. El máximo que ocurre en el valor de ángulo tetraédrico indica que todas las rotaciones son de tipo $C_3$ . . . . .	98
5.4. Funciones de autocorrelación $C_j(t)$ de las cuatro ligaduras C- $\text{Cl}_j$ promediadas sobre moléculas del sistema pertenecientes al mismo grupo. Las líneas sólidas corresponden a resultados de simulaciones de dinámica molecular, y las líneas de guiones se derivan de la ecuación maestra (5.4). Diferentes colores corresponden a las cuatro diferentes ligaduras. . . . .	100
5.5. Distribución de los tiempos de espera a dos temperaturas y las correspondientes curvas de Poisson (en rojo) para los ejes de rotación más rápidos de los grupos $G_I$ , $G_{II}$ and $G_{III}$ . . . . .	102

5.6. Celda unidad de $\text{CCl}_4$ . Los ejes coloreados en rojo, azul, violeta y amarillo representan las direcciones más rápidas de rotación para cada molécula de los grupos $G_I$ , $G_{II}$ , $G_{III}$ y $G_{IV}$ , respectivamente. . . . .	103
5.7. Tiempos de relajación obtenidos mediante simulaciones de Dinámica Molecular (símbolos llenos), y resultados del estudio mediante Resonancia Cuadrupolar Nuclear de $\text{CCl}_4$ [Zuriaga et al., 2012] (símbolos no llenos, en el gráfico se aclara a cuántos cloros -líneas de RCN- corresponden los distintos símbolos). Las líneas rojas representan el comportamiento de $\tau_\alpha$ (línea más alta) y $\tau_\beta$ (línea más baja) de $\text{CBrCl}_3$ tomadas de la referencia [Zuriaga et al., 2012]. . . . .	105
6.1. Funciones de correlación rotacionales ( $l=1$ ) para el $\text{CBrCl}_3$ a 160 K (fase monoclinica) para la ligadura C-Br (en negro) y las tres ligaduras C-Cl (en rojo, azul y verde) para simulaciones realizadas bajo dos condiciones iniciales diferentes: una corresponde a seleccionar el lugar del bromo en cada molécula según los definidos ejes rápidos (ejes $a_3$ ) para el $\text{CCl}_4$ en la celda monoclinica (líneas continuas) y otra a seleccionar aleatoriamente de los cuatro sitios disponibles en la molécula, uno para el bromo (líneas discontinuas). . . . .	113
6.2. Factor de estructura $S_c(\vec{Q})$ en función de $\vec{Q}$ en 7 distintas direcciones para la celda simulada (arriba) y para la celda monoclinica experimental a 160 K. . . . .	114
6.3. Funciones distribución radial carbono-carbono para todas las posibles combinaciones de grupos en el sistema a 160 K para el $\text{CCl}_4$ (línea negra) y el $\text{CBrCl}_3$ (línea azul). En el gráfico se muestran en naranja los valores experimentales para las distancias carbono-carbono en la celda monoclinica, obtenidos por Binbrek <i>et al</i> [Binbrek et al., 1999]. . . . .	115
6.4. Coordenadas relativas al carbono para una molécula del grupo $G_I$ de $\text{CBrCl}_3$ a 160 K. En negro se muestran las coordenadas relativas correspondientes al átomo de bromo; en rojo, azul y verde las correspondientes a los átomos de cloro. Se observa que los átomos intercambian posiciones de equilibrio medias en cada salto reorientacional. . . . .	116
6.5. Probabilidad de ocurrencia de ángulos de reorientación para la ligadura C-Br (línea continua) y una de las ligaduras C-Cl (línea discontinua), discriminadas por grupo a 160 K. . . . .	117

- 6.6. Funciones de autocorrelación de las cuatro ligaduras de las moléculas de  $\text{CBrCl}_3$ , promediadas sobre moléculas pertenecientes al mismo grupo a 160 K. A la izquierda se muestran las mismas funciones obtenidas para  $\text{CCl}_4$  en el Capítulo 5 a la misma temperatura. . . . . 119
- 6.7. Funciones de correlación rotacionales para la ligadura C-Br y una de las ligaduras C-Cl a todas las temperaturas simuladas (que abarcan desde los 160 a los 210 K, en intervalos de 10 K). . . . . 121
- 6.8. Funciones de correlación rotacionales para las ligaduras C-Br a todas las temperaturas simuladas. . . . . 122
- 6.9. Tiempos de relajación de los bromos del sistema de  $\text{CBrCl}_3$  para los cuatro grupos de moléculas en el sistema, obtenidos a partir de Dinámica Molecular (símbolos coloreados); y los tiempos obtenidos a partir de experimentos de dieléctrico para  $\text{CBrCl}_3$  [Zuriaga et al., 2012] (símbolos negros vacíos). . . . . 123
- 6.10. Exponentes de *stretching*  $\beta$ , obtenidos a partir de ajustar las funciones de correlación rotacionales según la Ecuación (6.4). También se muestran los coeficientes  $\beta$  obtenidos a partir de experimentos de dieléctrico para  $\text{CBrCl}_3$  por Zuriaga *et al* [Zuriaga et al., 2012]. . . . . 123
- 6.11. Energía por molécula en función de los pasos de Monte Carlo para un sistema de  $\text{CBrCl}_3$  interactuante según un potencial de Lennard-Jones más Coulomb, que parte desde una configuración inicial aleatoria para los bromos a  $T=200$  K. El sistema en pocos pasos de MC llega a un valor de la energía en el que se estabiliza. . . . . 125
- 6.12. Orientación de los vectores C-Br para los cuatro grupos de moléculas en el sistema de  $\text{CBrCl}_3$  luego de 50 mil pasos de Monte Carlo a  $T=200$  K. Las ligaduras C-Br se muestran en negro, rojo, verde y azul para los grupos  $G_I$ ,  $G_{II}$ ,  $G_{III}$  y  $G_{IV}$  respectivamente. En magenta y celeste se muestran las direcciones de los ejes preferenciales de rotación obtenidos en el caso del  $\text{CCl}_4$ . En gris se muestran todas las ligaduras C-Cl. . . . . 127

- 6.13. Coordenadas relativas al carbono de una molécula de  $\text{CBrCl}_3$  del grupo  $G_{II}$  en función de los pasos de Monte Carlo para el bromo (en negro) y los tres cloros (en rojo, verde y azul). A la derecha se muestra la configuración del sistema para todas las moléculas del grupo a los 50 mil pasos de MC. Las líneas gruesas negras son paralelas a las ligaduras C-Br, y las líneas finas grises, paralelas a las direcciones de las ligaduras C-Cl. La molécula coloreada es la molécula para la que se calcularon las coordenadas relativas de la izquierda. La orientación de la molécula a los 50 mil pasos de MC que se muestra esquematizada, es la más probable: de los 100 mil pasos de MC analizados, solo durante un 3% de la trayectoria el bromo se aparta de esa posición. . . . . 128
- 6.14. Probabilidad de ocurrencia de los ángulos  $\theta$  entre las direcciones de los dipolos de  $\text{CBrCl}_3$  y las direcciones cartesianas  $x$  (en negro),  $y$  (en rojo) y  $z$  (en verde) para una configuración en la que los dipolos están orientados aleatoriamente (dentro de las restricciones impuestas por la estructura cristalina), identificada como 0 MCS, y para una configuración obtenida luego de realizar 50 mil pasos de MC para los cuatro grupos de moléculas en el sistema. . . . . 129



# Índice de tablas

1.1. Secuencia de fases y temperaturas de transición de halometanos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , $n=0..4$ [Yamamuro et al., 1998] . . . . .	11
3.1. Longitud de las ligaduras moleculares, parámetros para el potencial intermolecular de $\text{CBrCl}_3$ y masas atómicas de los átomos constituyentes. . .	51
3.2. Configuraciones de las 21 subclases para moléculas del tipo $\text{XZY}_3$ , donde $m+n=k$ es el número de átomos de tipo Z entre planos. . . . .	56
3.3. Probabilidades asintóticas para las 6 clases de Rey [Rey, 2007], y las 21 subclases de configuraciones para moléculas $\text{XZY}_3$ , donde $k=m+n$ es el número de átomos de tipo Z entre planos. Los valores corresponden a las configuraciones listadas en la Tabla 3.2 . . . . .	57
4.1. Parámetros del potencial de Lennard-Jones y Coulomb reportados en la literatura para el $\text{CHCl}_3$ ; en unidades de nm para $\sigma$ , kJ/mol para $\epsilon$ y e para la carga q. . . . .	72
4.2. Longitud de las ligaduras de la molécula de $\text{CHCl}_3$ en nm. . . . .	72
4.3. Datos obtenidos de las simulaciones para los distintos conjuntos de parámetros evaluados y datos experimentales para el $\text{CHCl}_3$ obtenidos de [Huntress and Wesley, 1969, Shroeder et al., 1978, Loughnane et al., 1999] para los tiempos de relajación $\tau_1$ y $\tau_2$ , [Kovacs et al., 1989, Kato et al., 2006] para el coeficiente de difusión traslacional D, [Lide, 2003] para el momento dipolar $\mu$ y la densidad $\rho$ . . . . .	73
4.4. Distancias y parámetros para el potencial intermolecular de $\text{CHCl}_3$ . . . . .	78

---

4.5. Rotaciones moleculares en $\text{CHCl}_3$ sólido. $k_R$ es el número de moléculas que rotan al menos una vez en una simulación de $t_0=50$ ns. $P(k_R)$ es la correspondiente probabilidad, calculada a partir del tiempo de relajación experimental, y $\tau_{Cl}$ es el tiempo de relajación de las ligaduras moleculares C-Cl, calculados a partir de las simulaciones de Dinámica Molecular. . . . .	82
5.1. Parámetros del modelo de $\text{CCl}_4$ . . . . .	92
5.2. Frecuencias de reorientación promedio para el $\text{CCl}_4$ , $w_i$ ( $i = 1, \dots, 4$ ) (en $\text{ns}^{-1}$ ) para los cuatro grupos de moléculas alrededor de las cuatro posibles direcciones para los ejes de rotación. Para el eje de rotación más rápido de cada grupo, la inversa de la frecuencia $w_3$ es una muy buena aproximación del tiempo de espera medio entre saltos ( $\lambda^{-1}$ ). . . . .	99
6.1. Parámetros del modelo de $\text{CBrCl}_3$ . . . . .	110
6.2. Frecuencias de reorientación promedio para el $\text{CBrCl}_3$ , $w_i$ ( $i = 1, \dots, 4$ ) (en $\text{ns}^{-1}$ ) para los cuatro grupos de moléculas alrededor de las cuatro posibles direcciones para los ejes de rotación. . . . .	118
6.3. Frecuencias de reorientación promedio para cada tipo de átomo en la molécula de $\text{CBrCl}_3$ en $\text{ns}^{-1}$ para los cuatro grupos de moléculas, a las temperaturas más baja y más alta simulada. . . . .	118

# CAPÍTULO 1

## Introducción

### Contenido

---

<b>2.1. Estudio de sistemas de partículas mediante Dinámica Molecular</b>	<b>17</b>
2.1.1. Idea general . . . . .	17
2.1.2. Breve marco teórico . . . . .	18
2.1.3. Hipótesis ergódica . . . . .	21
2.1.4. Interacciones y ecuaciones de movimiento . . . . .	23
2.1.5. Ensamblajes alternativos . . . . .	24
2.1.6. Detalles técnicos . . . . .	29
2.1.7. Observables en Dinámica Molecular . . . . .	34
<b>2.2. GROMACS . . . . .</b>	<b>38</b>
2.2.1. Limitaciones de la DM . . . . .	40
2.2.2. Esquemas de <i>cut-off</i> . . . . .	40
<b>2.3. Resonancia cuadrupolar nuclear . . . . .</b>	<b>41</b>
<b>2.4. Espectroscopía dieléctrica . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>2.5. Análisis Dieléctrico . . . . .</b>	<b>43</b>

---

## 1.1. Lineamientos generales

El estado vítreo es conocido y utilizado por el hombre desde tiempos ancestrales. En la actualidad tiene infinitud de aplicaciones tecnológicas que abarcan desde la gran escala hasta la nanoescala: su uso se extiende en arquitectura, en las aplicaciones más avanzadas en telecomunicaciones como las fibras ópticas; en medicina, como implantes bioactivos; o en farmacología [Jones and Clare, 2012], debido al carácter termodinámico inestable de la fase vítrea que da lugar a la máxima solubilidad. Sin embargo, desde un punto de vista físico, el

estado vítreo es uno de los menos comprendidos y supone uno de los retos de la física de la materia condensada. Aunque se han realizado importantes avances durante los últimos 20 años, la comprensión de este estado es aun muy vaga.

Los vidrios son materiales extremadamente misteriosos; poseen una rigidez mecánica similar a la de materiales cristalinos. En un cristal, la rigidez es una consecuencia directa del orden periódico de largo alcance, ya que no es posible mover una única partícula sin además mover un gran conjunto de vecinos para mantener el orden cristalino. Los vidrios, si bien son mecánicamente rígidos, no parecen caracterizarse por poseer orden de largo alcance. La comparación entre cristales y vidrios sugiere que tal vez ocurre una ruptura de simetría más sutil durante la formación de una fase vítrea [Debenedetti and Stillinger, 2001].

Experimentalmente, se enfrenta la dificultad de que los materiales cerca de la transición vítrea, se vuelven muy viscosos como para fluir en las escalas de tiempo experimentales, y caen fuera del equilibrio térmico sin ninguna transición de fase termodinámica reproducible.

La característica fundamental de la transición vítrea 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 vítrea son las cuestiones fundamentales aun sin respuesta [Angell et al., 2000].

Los cristales moleculares pueden exhibir numerosas transiciones de fase sólido-sólido antes de fundirse (considerando tanto fases termodinámicas como vítreas). Estas transiciones pueden atribuirse a las simetrías discretas que poseen las moléculas, ausentes en cristales atómicos, que llevan a la existencia de distintos grados de libertad rotacionales. Así, además de presentar transiciones entre fases con diferente estructura cristalina, también es posible observar transiciones de fase orientacionales entre fases que poseen similar estructura, dando lugar a una rica variedad de diferentes tipos de desorden: posicional [Ramos et al., 2007], orientacional [Ramos et al., 2007, Brand et al., 2002] y conformacional [Bujak et al., 2008]. Desde un punto de vista dinámico, los diferentes desórdenes existentes en una determinada fase de un material pueden paralizarse, lo que da lugar a fases no ergódicas.

La comprensión de los mecanismos microscópicos que llevan a producir estas transiciones vítreas ha sido un tema de intensa investigación en los últimos años y continúa presentando una gran cantidad de preguntas abiertas. Claramente no puede entenderse la física involucrada estudiando solamente la termodinámica y la mecánica estadística (de equilibrio) de estos sistemas. Resulta imprescindible estudiar la dinámica a escalas de tiempo entre el picosegundo y el microsegundo.

Una de las cuestiones fundamentales en la física de los cristales moleculares que dan lugar a fases no ergódicas concierne a la descripción microscópica de los mecanismos

cooperativos (relajación  $\alpha$ ) que tienen lugar cuando a la fase desordenada se la somete a un enfriamiento y, en particular, de las relajaciones secundarias (o relajación  $\beta$  de Johari-Goldstein [Johari and Goldstein, 1970]) consideradas como precursoras de la relajación  $\alpha$  (*coupling model*) o intrínsecamente asociadas a procesos de “jaula” (*mode coupling theory*) [Reichman and Charbonneau, 2005]. Además, se cuestiona fuertemente sobre el carácter homogéneo o heterogéneo de estas relajaciones, lo que ha dado lugar a propuestas límite como “islas de movilidad”, un caso extremo del efecto “jaula” [Johari and Goldstein, 1970].

Recientemente Zuriaga *et al* [Zuriaga et al., 2009], mediante el estudio experimental con Espectroscopía Dieléctrica (ED) y las técnicas de Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), de la dinámica de moléculas rígidas (derivados halogenometanos), propusieron la posibilidad de un nuevo mecanismo para las relajaciones secundarias en una fase no ergódica con simetría traslacional de largo alcance. La cuestión radica en si para fases no ergódicas provenientes de: (i) congelación de un líquido (*structural glass*), (ii) de una fase desordenada orientacionalmente (*orientational glass*) o (iii) incluso de fases con desorden conformacional (*conformational glass*) es posible la existencia de mecanismos que den lugar a relajaciones secundarias.

Un ejemplo de compuestos que presentan fases vítreas orientacionales que permiten el estudio de relajaciones secundarias mediante técnicas de dinámica molecular es la familia  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ ;  $n=0, \dots, 4$  [Negrier et al., 2007].

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 cúbico centrado en las caras (fcc), con los átomos de carbono 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 rotaciones “instantáneos” entre orientaciones equivalentes por simetría. Las mediciones hechas en esta fase para  $n=1,2$  muestran la posibilidad de que se trate de una fase vítrea [Barrio et al., 2008]. Quedan muchas preguntas abiertas respecto a los mecanismos de relajación en esta fase [Zuriaga et al., 2009], su estudio es uno de los tópicos principales de la presente tesis.

### 1.1.1. Objetivos y Metodología

El objetivo de la investigación llevada a cabo en esta tesis, fue el de comprender los mecanismos físicos que dan lugar a la existencia de procesos de relajación secundaria en

cristales moleculares con algún tipo de desorden (orientacional, conformacional o estadístico de ocupación).

En forma más específica, se estudiaron en detalle los procesos dinámicos involucrados en materiales formadores de fases vítreas de compuestos particulares buscando primero reproducir razonablemente los principales resultados experimentales ya publicados en la literatura [Zuriaga et al., 2009, Zuriaga et al., 2012], utilizando simulaciones de Dinámica Molecular clásica (DM, entiéndase en toda la tesis DM como Dinámica Molecular clásica), con vistas a entender los procesos de relajación en estos compuestos. A tal fin, se estudió la familia  $CBr_nCl_{4-n}$ , en los casos de  $n=0$  y  $n=1$ , en todas sus fases (líquida, plástica y cristalina de bajas temperaturas) en un amplio rango de temperaturas.

Además, con el fin de estudiar el rol del tamaño del átomo sustituyente en los compuestos  $CYCl_3$ , se estudiaron y compararon los compuestos con  $Y=H,Cl,Br$ .

El estudio de estos compuestos, se realizó principalmente por medio de DM. Esto es, en la evolución temporal del sistema siempre se consideró que el mismo está compuesto por partículas clásicas interactuando vía potencial de pares. La dinámica propiamente dicha se llevó a cabo utilizando el programa GROMACS [van der Spoel et al., 2006, Hess et al., 2008]; un *software* específico para dinámica molecular, de distribución gratuita, muy veloz en computadoras de un solo procesador, que además escala muy bien con el número de procesadores cuando es utilizado en paralelo [Hess et al., 2008]. Además, desde su versión 4.6 también cuenta con aceleración GPU. Este *software* ha sido probado en cientos de trabajos que utilizan DM en sistemas físicos, químicos y biológicos (ver por ejemplo trabajos que citan a la Referencia [Hess et al., 2008]), resultando altamente adecuado para el tipo de simulaciones que se requirieron.

Este *software* fue complementado con programas desarrollados a lo largo de la tesis con el fin de obtener distintas propiedades y magnitudes. Como ejemplo, una cantidad de interés es el número de saltos reorientacionales instantáneos por unidad de tiempo de moléculas pertenecientes a distintos grupos dentro de la celda unidad y la correspondiente distribución de tiempos entre saltos. Para este tipo de cálculos se desarrollaron programas en lenguaje fortran90 que calculan estas cantidades a partir de las posiciones instantáneas de cada partícula. Estos cálculos presentaron una serie de inconvenientes técnicos que plantearon desafíos: por ejemplo, las fluctuaciones en la posición pueden llegar a ser mayores que los saltos que se requiere medir.

Una de las cuestiones fundamentales para lograr realizar simulaciones de DM que reproduzcan adecuadamente el comportamiento macroscópico del sistema, es la elección correcta de potenciales interatómicos que describan los campos de fuerza que experimentan

los átomos o moléculas. Dentro de la literatura existen múltiples tipos de potenciales, cuyo uso debe determinarse según el compuesto que interesa simular o la propiedad de interés.

En el caso de sistemas compuestos por moléculas relativamente simples, en general se usan potenciales consistentes 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 estiman generalmente a partir de información obtenida de distintos datos experimentales, cálculos ab-initio entre pares de partículas, etcétera. No es el propósito de esta tesis el cálculo de potenciales, así que se trabajó con potenciales existentes en la literatura, publicados por grupos que se especializan en el área. Sin embargo, 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. Entonces, un problema que surgió fue que estos potenciales fueron obtenidos en algunos casos para una fase específica distinta a la que se pretendía estudiar, y por lo tanto en ciertas ocasiones no resultaron adecuados; por esto, en base a los parámetros preexistentes en la literatura, se trabajó para lograr modificaciones, de forma tal que los potenciales intermoleculares produzcan interacciones que describan sistemas en las fases de interés.

Realizadas las simulaciones se obtuvo información de (a) la dinámica reorientacional de las moléculas a partir de las funciones de autocorrelación angulares, las cuales pueden ser medidas experimentalmente mediante técnicas de Relajación Dieléctrica (RD) y *Scattering* Raman [Sherwood, 1979] o de los experimentos de RMN y RCN [Affouard et al., 2001] y (b) la dinámica colectiva a partir de la función intermedia de *scattering*, la cual puede ser comparada con los experimentos de *scattering* coherente de neutrones [Affouard et al., 2005]. En el caso particular de los compuestos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , para cada una de las ligaduras C-Cl y C-Br se calcularon las funciones de correlación rotacionales en cada una de las cuatro moléculas no equivalentes de la celda unidad. A partir de estas mediciones se determinaron los tiempos de correlación correspondientes, los cuales fueron comparados con resultados experimentales provenientes de RCN y RD.

Es destacable, que si bien el trabajo es teórico-computacional, los sistemas concretos que se estudiaron de forma numérica, son también tratados experimentalmente por el Dr. Zuriaga, Co-director de tesis. Durante todo el desarrollo del trabajo se realizaron comparaciones con resultados experimentales de Mariano J. Zuriaga, Silvina C. Perez, ambos pertenecientes al grupo de Resonancia Magnética Nuclear de la Facultad de Matemática, Astronomía y

Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); y de sus colaboradores Luis C. Pardo, Josep Ll. Tamarit, Nestor Veglio, María Barrio del *Grup de Caracterització de Materials, Departament de Física i Enginyeria Nuclear, Universitat Politècnica de Catalunya* (España), Francisco J. Bermejo de *Department of Electricity and Electronics, University of the Basque Country* (España) y Alois Loidl de *Experimental Physics V, Center for Electronic Correlations and Magnetism, University of Augsburg* (Alemania).

Esta tesis fue desarrollada en FaMAF-UNC.

El trabajo fue esencialmente computacional; para llevarlo a cabo, se utilizaron principalmente dos *clusters* de computadoras.

Durante la primera etapa se trabajó con el *cluster* Bandurria de computadoras del grupo de Teoría de la Materia Condensada de dicha institución. Este *cluster* posee actualmente 20 computadoras de 4, 8 y 16 procesadores cada una. Tres de las computadoras tienen GPUs.

En la segunda etapa se contó además con acceso al *Cluster* Mendieta, perteneciente al Centro de Computación de Alto Desempeño (CCAD) de la Universidad Nacional de Córdoba; que forma parte del Sistema Nacional de Computación de Alto Desempeño (SNCAD) del Ministerio de Ciencia y Técnica de la República Argentina (MinCyT).

## 1.2. Sistemas modelo para el estudio de relajaciones involucradas en la transición vítrea

En el estado líquido y gaseoso, las interacciones entre los átomos o moléculas que componen el material, permiten que éstos puedan fluir bajo una compresión relativamente pequeña [Barker and Henderson, 1976]. La diferencia entre los gases y los líquidos reside esencialmente en la densidad. Van der Waals explicitó la continuidad entre los dos estados: a temperaturas por debajo de la temperatura crítica dos fases fluidas pueden coexistir en equilibrio; la fase más densa es llamada *líquida* y la menos densa *gaseosa*.

En experimentos de difracción, los líquidos no muestran picos de Bragg marcados, evidenciando que no poseen orden de largo alcance en cuanto a las posiciones de los átomos o moléculas que los componen. Debido a la alta movilidad de sus partículas constituyentes, tienden a ser homogéneos e isotrópicos. Sin embargo, sus átomos o moléculas son afectados por las interacciones entre vecinos, lo que hace que exista cierto orden de corto alcance; es decir, que las posiciones relativas y las orientaciones entre las entidades más cercanas son afectadas por sus vecinas y se correlacionan aunque este fenómeno no persista a grandes distancias [Barker and Henderson, 1976].

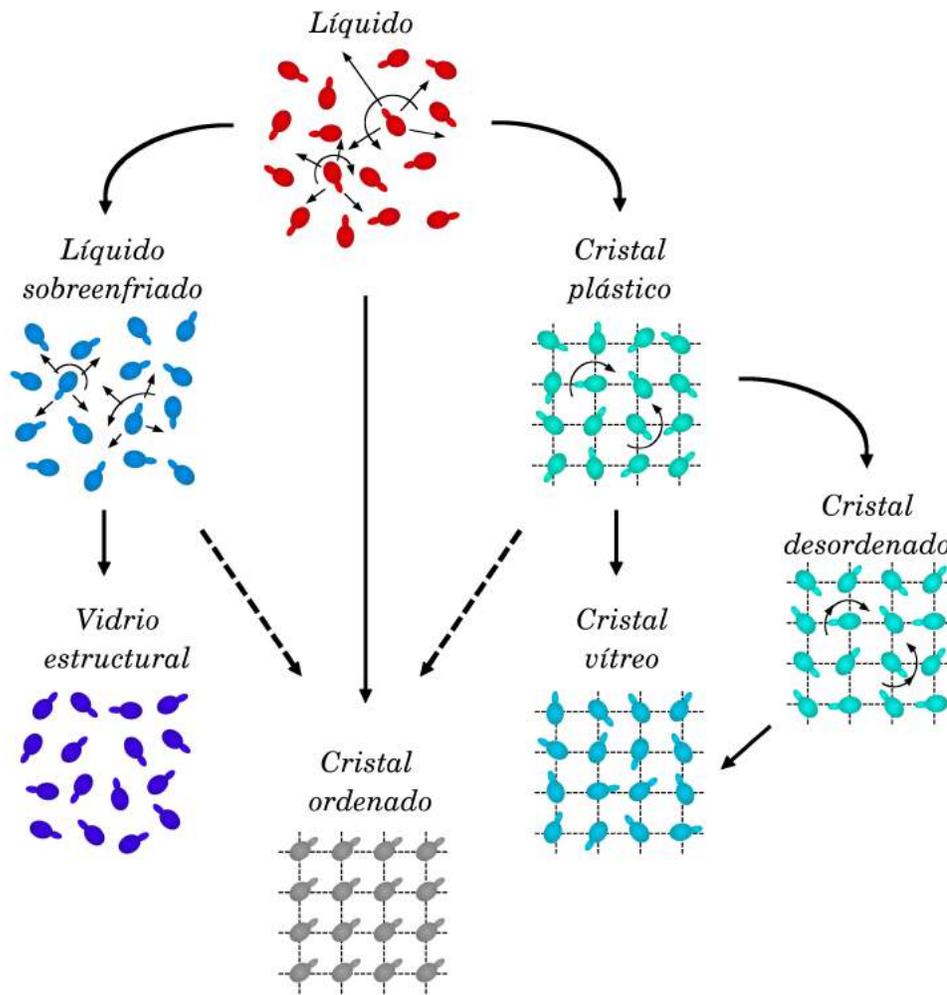
Los sólidos cristalinos son rígidos y en experimentos de difracción muestran picos de Bragg pronunciados, demostrando arreglos ordenados para los átomos o moléculas que los componen. Esto hace que haya una clara distinción entre un sólido cristalino y un fluido. Sin embargo, pueden existir fases en las que la distinción no es tan clara. Tal es el caso de los cristales plásticos, que retienen el orden traslacional característico de los sólidos, pero poseen el desorden rotacional presente en los líquidos de moléculas no esféricas. Usualmente están compuestos por moléculas pequeñas con un alto grado de simetría [Dove et al., 1986]. Por otro lado, el orden rotacional puede persistir en un rango de temperaturas en el que hay desorden traslacional (cristales líquidos), dando lugar a una rica variedad de fases como la nemática o esméctica, entre otras.

Los cristales plásticos pueden ser enfriados lo suficientemente rápido como para que el estado dinámico desordenado de altas temperaturas sea sobreenfriado, evitando el orden orientacional que usualmente ocurre a bajas temperaturas; así es posible que el sistema alcance una fase orientacionalmente desordenada, donde la dinámica de relajación orientacional se asemeja a la dinámica de relajación de los vidrios convencionales [Brand et al., 2002].

Por otro lado, hay sistemas en los que al bajar la temperatura desde la fase plástica, se logra una fase donde los movimientos reorientacionales de las moléculas están restringidos a un cierto número de posiciones definidas con respecto a los ejes cristalinos. Son cristales desordenados en el sentido de que las orientaciones moleculares no tienen orden orientacional de largo alcance; y puede ocurrir que alcancen una fase vítrea orientacional donde los grados de libertad rotacionales son ralentizados. Junto a los cristales plásticos se clasifican como fases orientacionalmente desordenadas (OD).

En la Figura 1.1 se muestra una representación esquemática de las posibles transiciones desde un líquido a un vidrio estructural, un cristal ordenado o un cristal vítreo.

Es notable que, luego de tantas décadas de estudio intenso, aun no hay un entendimiento fundamental generalmente aceptado de los estados vítreos o del proceso de formación de los mismos. Se sabe que una amplia variedad de líquidos (moleculares, metálicos, coloidales, etc.) pueden ser enfriados a estados estables o metaestables de larga duración, en los que permanecen no cristalinos. A medida que esos sistemas se enfrían, su viscosidad se incrementa dramáticamente, como si sus mecanismos de relajación internos fueran controlados por procesos activados térmicamente, cuyas barreras crecieran en altura a medida que decrece la temperatura. Cuando se observa en mayor detalle, se ve que el sistema pasa por una relajación anómalamente lenta (*stretched exponencial*) en su llegada al equilibrio [Langer, 2014]. Finalmente, tal material sale del equilibrio termodinámico y se vuelve vítreo por debajo



**Figura 1.1:** Figura adaptada de [Brand et al., 2002]: Representación esquemática de las posibles transiciones desde un líquido a un vidrio estructural, un cristal ordenado o un cristal vítreo.

de una temperatura  $T_g$ , definida por Angell [Angell et al., 2000] y otros, en términos de una escala de tiempo muy larga, elegida arbitrariamente. Este material podría o no, pasar por una brusca transición vítrea dinámica a una temperatura  $T_0 < T_g$  inaccesible experimentalmente, en la que la viscosidad extrapola al infinito. Los estados vítreos a temperaturas por debajo de  $T_g$ , generalmente exhiben varios tipos de procesos de envejecimiento, pero se comportan como sólidos en el sentido de que se ven infinitamente viscosos y poseen un *shear modulus* no nulo.

Además de esta evidencia dinámica, la transición vítrea exhibe propiedades termodinámicas características. Kauzmann mostró en 1948 que la entropía deducida de mediciones de calor específico de un estado formador de fases vítreas a alta temperatura,

extrapola hacia un valor comparable con la entropía del estado cristalino correspondiente a una temperatura termodinámica de transición  $T_K$ , que es aproximadamente la temperatura dinámica  $T_0$ . El calor específico salta irreversiblemente desde valores menores a mayores con el incremento de la temperatura cerca del punto de transición. Entonces, una fracción apreciable de los grados de libertad de un material vítreo se pierden. El estado vítreo es no ergódico; de alguna forma es incapaz de explorar una fracción estadísticamente importante de su espacio configuracional en escalas de tiempo experimentales. Al aumentar la temperatura del sistema, los grados de libertad perdidos se reactivan y el calor específico crece abruptamente.

Estas características básicas de las transiciones vítreas han sido testeadas en un amplio rango de observaciones de laboratorio y simulaciones numéricas. Sin embargo, el incremento dramático en tiempos de equilibrio que ocurre cerca de la transición vítrea, representa una abrumadora dificultad que se sobrepone a todas estas observaciones. Este ralentizamiento de la dinámica en la fase vítrea es cualitativamente más extremo que su análogo en fluidos o fenómenos críticos magnéticos, por lo que ha sido extremadamente difícil probar los aspectos más fundamentales de la física de los vidrios, ya sea mediante técnicas experimentales o computacionales. Este obstáculo natural al progreso es la mayor razón por la que la comunidad de los científicos ha tenido tantas dificultades para entender estos fenómenos.

Aun así, algunos desarrollos que comenzaron en 2010, principalmente las simulaciones numéricas hechas por Tanaka y sus colaboradores [Tanaka et al., 2010] han arrojado resultados “optimistas” hacia una teoría acerca de las transiciones de fase vítreas. Por muchos años los teóricos en este campo han tenido la intuición de que el ralentizamiento vítreo debería estar acompañado por el crecimiento de alguna longitud de escala interna [Langer, 2014]. Sin embargo, al mismo tiempo, se ha aceptado la teoría de que el estado vítreo se mantiene microscópicamente similar a un líquido en todo el camino hacia la transición vítrea. Esta teoría se ha basado en la observación de que las funciones de correlación densidad-densidad no muestran signos de desarrollar orden de largo alcance. En efecto, Tanaka señaló que uno debe saber qué medir. Al mirar las correlaciones entre las orientaciones de diferentes tipos de topologías locales, encontró evidencia de que una variedad de sistemas formadores de vidrios de hecho exhiben longitudes de escala divergentes. Más destacablemente, encontró que estas longitudes de escala parecen ser consistentes con universalidades tipo Ising.

Los resultados más convincentes de Tanaka son para esferas y discos duros moderadamente polidispersos, donde no hay energía potencial almacenada, y donde el orden es controlado solamente por restricciones estéricas [Langer, 2014]. Este límite de núcleo duro es más simple y realista que el límite de campo medio que usualmente ha sido usado en este campo.

Los resultados de Tanaka, si fueran confirmados por investigaciones posteriores, apuntan a la necesidad de reevaluar mucho del trabajo teórico existente en este campo. Para comenzar esa reevaluación, Langer [Langer, 2014] propone enfocarse primero en el modelo realista más simple de líquidos equilibrados formadores de vidrio, y posponer la discusión de los estados vítreos en sí, dejando pendiente un mejor entendimiento de cómo se forman. Mediante simple y realista se refiere a los modelos en los que partículas clásicas, moviéndose o difundiendo a velocidades térmicas determinadas, interactúan entre sí vía fuerzas de corto alcance.

La transición vítrea en la mayoría de los materiales, se debe a la pérdida de grados de libertad traslacionales y rotacionales. Este proceso de pérdida de grados de libertad, ocurre con tiempos de relajación que dependen de la temperatura de forma similar a la de la viscosidad microscópica.

Este tipo de fenómenos ocurre en una gran diversidad de sistemas. También se observan en sistemas simples, que tienen orden cristalino de largo alcance con respecto a las posiciones moleculares, y desorden orientacional y en sistemas en los que las moléculas realizan saltos reorientacionales entre un número reducido de sitios, donde los grados de libertad rotacionales se activan térmicamente. Los sistemas cristalinos con orden de largo alcance, pero que presentan desorden en los grados de libertad rotacionales, se conocen como cristales plásticos o fases orientacionalmente desordenadas. Las mismas sirven como sistema modelo para cuantificar la importancia de los grados de libertad traslacionales y rotacionales para la dinámica vítrea. Es decir, que el grado de complejidad del sistema estudiado puede ser drásticamente disminuido y aun así pueden mantenerse las propiedades que caracterizan a las fases vítreas.

Los compuestos de la forma  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  con  $n=0, \dots, 4$  son sistemas simples con estas características, por lo que sirven para el estudio de los procesos dinámicos involucrados y sus relajaciones.

### 1.2.1. Características de la familia de compuestos $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$

Los compuestos de la forma  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  con  $n=0, \dots, 4$  son sistemas simples con una forma tetraédrica para  $n=0, 4$ , y una forma cuasitetraédrica para los demás casos (tetraedros distorsionados). Esta serie de compuestos presenta una serie de transiciones sólido-sólido antes de fundirse que se atribuyen a la habilidad de adquirir grados de libertad rotacionales con el aumento de la temperatura. En la Tabla 1.1 se presentan las secuencias de fases y las temperaturas de transición de estos halometanos: cristalizan desde el líquido a una fase sólida cristalina plástica con red fcc o romboédrica, donde los centros de masa moleculares se encuentran en los sitios de red y las moléculas pueden rotar alrededor de estas posiciones;

**Tabla 1.1:** Secuencia de fases y temperaturas de transición de halometanos  $CBr_nCl_{4-n}$ ,  $n=0 \dots 4$  [Yamamuro et al., 1998]

$CCl_4$	II	225.35 K	Ib		250.3 K	Líquido	
$CBrCl_3$	II	238.19 K	Ib	259.34 K	Ia	267.9 K	Líquido
$CBr_2Cl_2$	II			258.8 K	Ia	294.4 K	Líquido
$CBr_4$	II			320.0 K	Ia	363.2 K	Líquido

como consecuencia, existe orden de largo alcance para las posiciones moleculares y desorden orientacional. Cuando se enfrían desde la fase plástica, a bajas temperaturas, por debajo de 226, 238 y 259 K para  $CCl_4$ ,  $CBrCl_3$  y  $CBr_2Cl_2$  respectivamente, adquieren una fase sólida cristalina monoclinica isoestructural para todos los compuestos. Esta estructura compleja  $C2/c$  monoclinica contiene 32 moléculas por celda unidad, y una unidad asimétrica con cuatro moléculas. En esta estructura las moléculas tienen orientaciones definidas y realizan saltos alrededor de los ejes de simetría. Existe un gran desorden orientacional en las fases Ia (cúbica,  $Fm\bar{3}m$ ) e Ib (romboédrica  $R\bar{3}$ ), mientras que en la fase II (monoclinica,  $C2/c$ ), las moléculas están orientadas según ciertos ejes cristalinos. Sin embargo, para la distinción entre átomos de cloro y bromo, las orientaciones moleculares aun se encuentran desordenadas en la fase II. En los casos con  $n=2$  ( $CBr_2Cl_2$ ) y  $n=3$  ( $CBrCl_3$ ), con simetrías  $C_{2v}$  y  $C_{3v}$  respectivamente, con una ocupación estadística del 75 % para los átomos de Cl y 25 % para los átomos de Br en el caso del  $CBrCl_3$ , y 50 %-50 % para el caso del  $CBr_2Cl_2$ .

Una transición de fase vítrea, con una discontinuidad en la capacidad calorífica de  $5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , fue observada a los 90 K en la fase II de  $CBrCl_3$  y  $CBr_2Cl_2$ .

Tal transición se debe a la paralización de las reorientaciones moleculares en los estados desordenados con respecto a la distinción entre átomos de Cl y Br. Además la ocurrencia de más de un mecanismo de relajación podría estar asociada a la presencia de cuatro moléculas cristalográficas independientes en la fase II [Yamamuro et al., 1998].

La serie de compuestos  $CBr_nCl_{4-n}$  resulta de gran interés porque permite un estudio sistemático de la importancia de la simetría y tamaño molecular, así como de las interacciones intermoleculares en la secuencia de fases. Estos sistemas son entonces buenos modelos para cuantificar la importancia de los grados de libertad rotacionales y traslacionales en la dinámica vítrea [Zuriaga et al., 2012, Krivchikov et al., 2015], pues el grado de desorden puede ser menor que en otros sistemas, y aun así pueden mantenerse las propiedades que caracterizan a las fases vítreas.

### 1.2.2. Compuestos estudiados: $\text{CCl}_4$ , $\text{CBrCl}_3$ y $\text{CHCl}_3$

#### $\text{CCl}_4$

El tetracloruro de carbono es una molécula altamente simétrica; el átomo de carbono se encuentra en el centro de los cuatro átomos de cloro, su geometría es completamente tetraédrica, por lo que la especificación de una sola distancia basta para especificar su conformación. Debido a su simetría, la molécula de  $\text{CCl}_4$  es apolar, su primer momento no nulo es el octupolar. El tetracloruro de carbono posee una gran simplicidad intramolecular, por lo que resulta un buen candidato a ser usado como referencia para el comportamiento de otras moléculas más complejas de la familia de compuestos de interés.

#### $\text{CBrCl}_3$

La molécula de triclorobromometano,  $\text{CBrCl}_3$  posee un átomo de diferencia con la de  $\text{CCl}_4$ . Claramente, cuando la especie molecular de uno de los sitios es sustituida, una contribución diferente a la interacción estérica ocurrirá con respecto al  $\text{CCl}_4$ . Sin embargo, la distorsión en la simetría debido al átomo diferente no es muy grande, dejando a la molécula con geometría cuasitetraédrica. Lo que si ocurre es que la molécula tiene momento dipolar no nulo ( $\mu=0.21$  D [Yamamuro et al., 1998, Miller and Smith, 1956]), cuya dirección coincide con la de la ligadura C-Br.

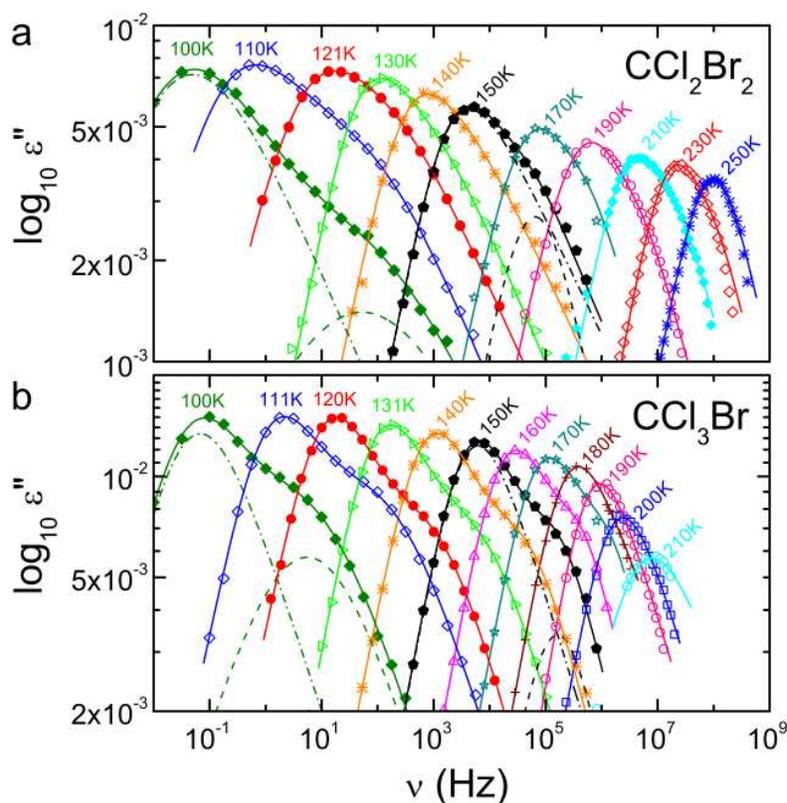
#### $\text{CHCl}_3$

La molécula de cloroformo,  $\text{CHCl}_3$  posee también geometría de tetraedro levemente distorsionado y momento dipolar no nulo, mayor que el de  $\text{CBrCl}_3$  ( $\mu=1.1$  D [Martin et al., 2006]). Permite un análisis de la influencia del átomo sustituyente en la cinética molecular.

### 1.2.3. Relaxaciones de los procesos dinámicos

Una cuestión concerniente a los materiales que presentan fases vítreas, que aun no ha sido resuelta, es la naturaleza del espectro de susceptibilidad. La naturaleza de las características de este espectro ha sido foco de un intenso debate en el pasado reciente [Lunkenheimer and Loidl., 2002].

La parte imaginaria de la susceptibilidad en los materiales formadores de fases vítreas, muestra un pico a bajas frecuencias, llamado relajación  $\alpha$ , generalmente asociado a procesos que involucran relajaciones cooperativas de regiones de moléculas. A frecuencias más altas, se



**Figura 1.2:** Espectros dieléctricos para  $CBrCl_3$  y  $CBr_2Cl_2$ , medidos por Zuriaga et al [Zuriaga et al., 2009]. Se observa un pico de bajas frecuencias asociado a la relajación  $\alpha$ . En el flanco de altas frecuencias de este pico, se observa otro pico asociado a la relajación  $\beta$ , aun a altas temperaturas.

observa un segundo pico, llamado relajación  $\beta$ , cuyo origen microscópico representa aun un misterio y ha sido ampliamente debatido. La aparición de este pico es usualmente asociada a procesos de relajación secundarios más rápidos, de Johari-Goldstein, y han sido uno de los tópicos más discutidos dentro del campo de la dinámica de fases vítreas, debido a su origen controversial, y su carácter universal.

Las teorías propuestas explican este pico como consecuencia de la dinámica intramolecular o lo atribuyen a algún tipo de característica inherente de los materiales formadores de fases vítreas [Zuriaga et al., 2009].

La característica más relevante que se observa en el espectro dieléctrico de  $CBrCl_3$  y  $CBr_2Cl_2$  es un pico bien definido en el flanco de altas frecuencias del pico correspondiente a la relajación  $\alpha$  [Zuriaga et al., 2009]. Este pico secundario, se mueve a frecuencias más bajas con la disminución de la temperatura, como puede ser observado en la Figura 1.2.

La dinámica vítrea de moléculas rígidas es todavía controversial: la física tras los procesos

de relajación conocidos como procesos de Johari-Goldstein, en los que las escalas de tiempo son más rápidas que la fijada por la viscosidad, todavía es desconocida. Por ello el interés en estudiar los procesos de relajación involucrados en sistemas simples formadores de fases vítreas.

El concepto de heterogeneidad dinámica como característica clave para describir materiales vítreos, surgió de estudios experimentales de líquidos moleculares con gran viscosidad cerca de la transición vítrea [Berthier, 2011].

En estos sistemas, el espectro de relajación medido a través de espectroscopía dieléctrica, muestra un amplio rango de tiempos de relajación que son fuertemente no exponenciales. Esto sugiere la existencia de una amplia distribución de tasas de relajación. El origen microscópico de esta amplia distribución de tiempos se debe a la presencia de desorden, lo que implica que átomos con diferentes entornos se muevan de forma diferente.

La heterogeneidad dinámica, que se incrementa cuando el sistema se acerca a la transición vítrea, se caracteriza por la existencia de fluctuaciones espacio-temporales en un sentido dinámico local. La consecuencia es que, debido a los diferentes entornos de las moléculas, y por lo tanto, las interacciones intermoleculares diferentes, el sistema es, a un dado tiempo, un mosaico de regiones que relajan con diferentes escalas de tiempo. En un tiempo inmediatamente posterior, el sistema se reordena y las regiones cambian sus configuraciones. La dinámica de estas regiones puede variar en órdenes de magnitud de una a la otra, y se espera que los tamaños y escalas de las regiones crezcan considerablemente cuando la temperatura decrezca.

Tal proceso complejo, que involucra no solo fluctuaciones espaciales sino también tiempos de escala grandes y concomitantes, hace dificultosa la determinación unívoca tanto de la dinámica, como de las longitudes espaciales características de los compuestos formadores de vidrios canónicos. Para aclarar esta complejidad, sistemas como los tratados en este trabajo, ofrecen una oportunidad única para ahondar en el misterio de la transición vítrea.

Uno de los problemas en el estudio de cristales con fases OD es que las técnicas experimentales convencionales usualmente son incapaces de brindar información sobre el desorden. Esto se debe primordialmente a que no sobreviven características estructurales en una función respuesta o susceptibilidad que se mida [Dove et al., 1986]. Por esta razón las simulaciones computacionales juegan un rol importante en el estudio de cristales orientacionalmente desordenados.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera, en el Capítulo 2 se describe el método

de Dinámica Molecular, con un breve marco teórico y algunos detalles técnicos importantes. Además se describen las técnicas experimentales que producen los resultados a los que se hace alusión en la tesis, usados para validar los modelos simulados.

En el Capítulo 3 se estudian las fases plástica y líquida del  $\text{CBrCl}_3$  mediante el modelado del compuesto a través de simulaciones de DM. Se analizan la estructura orientacional y las relajaciones moleculares características de ambas fases, a partir de la proposición de un método para estudiar el orden orientacional.

A continuación, en el Capítulo 4 se presenta un análisis detallado de la cinética molecular del  $\text{CHCl}_3$  en un rango de temperaturas que abarca las fases sólida y líquida. Mediante simulaciones de DM se caracteriza la dinámica rotacional en ambas fases, y se estudia la estructura local en términos de las orientaciones moleculares relativas. Se propone un método para estimar las temperaturas de transición de los modelos simulados; y se presentan resultados experimentales de RCN.

Los últimos dos capítulos de resultados, Capítulos 5 y 6 están abocados al estudio mediante DM de la fase monoclinica de  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBrCl}_3$ , respectivamente. Se estudian en detalle los procesos de relajación involucrados en esta fase, obteniendo un muy buen acuerdo con resultados de RCN en ambos casos, y por lo tanto permitiendo una descripción detallada de los resultados experimentales sobre la relajación en estos compuestos. En el último de estos capítulos, además se proponen simulaciones de Monte Carlo para estudiar la fase monoclinica del  $\text{CBrCl}_3$ .

Finalmente en el Capítulo 7 se exponen las conclusiones del trabajo desarrollado.



# CAPÍTULO 2

## Métodos

### Contenido

---

<b>3.1. Modelo y detalles computacionales . . . . .</b>	<b>48</b>
<b>3.2. Análisis de la estructura de <math>\text{CBrCl}_3</math> . . . . .</b>	<b>50</b>
<b>3.3. Orden orientacional y su clasificación . . . . .</b>	<b>53</b>
3.3.1. Orden de corto alcance . . . . .	54
3.3.2. Relajación rotacional: dinámica individual de las moléculas . . . . .	61
<b>3.4. Conclusiones del Capítulo . . . . .</b>	<b>66</b>

---

*En este capítulo se discuten aspectos relevantes acerca de las técnicas de simulación utilizadas para estudiar distintos sistemas.*

*Además se describe brevemente cómo son las técnicas experimentales que producen los resultados a los que se hace alusión en la tesis, y que son usados para validar los modelos simulados.*

## 2.1. Estudio de sistemas de partículas mediante Dinámica Molecular

Los experimentos tienen un rol central en la ciencia. A lo largo de la historia, han permitido desarrollar o comprobar teorías. Por otro lado, las simulaciones computacionales permiten entender propiedades de sistemas atómicos moleculares en términos de su

estructura y de las interacciones microscópicas presentes. Sirven como complemento de los experimentos convencionales, permitiendo comprender aspectos que de otra manera serían inaccesibles. Una de las principales herramientas de simulación es la Dinámica Molecular (DM).

### 2.1.1. Idea general

Las simulaciones de Dinámica Molecular son una técnica de estudio de las propiedades de equilibrio y transporte de sistemas clásicos de muchos cuerpos. Se basan en la resolución de las ecuaciones de Newton para el movimiento de un sistema de  $N$  partículas interactuantes:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i \quad i = 1 \dots N, \quad (2.1)$$

donde se encuentran involucradas la masa  $m_i$  de las partículas, sus posiciones  $\vec{r}_i$  y la resultante de las fuerzas de interacción que actúan sobre cada partícula  $i$ .

Las fuerzas de interacción entre las partículas del sistema son las derivadas de menos una función potencial  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ :

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i}. \quad (2.2)$$

Un algoritmo de DM requiere que se especifiquen las condiciones iniciales de todas las partículas: se deben precisar las posiciones y las velocidades de todos los átomos del sistema a un tiempo inicial. Luego se computan las fuerzas que actúan sobre cada partícula, por lo que debe especificarse un potencial de interacción y se integran las ecuaciones de movimiento. Las ecuaciones son resueltas simultáneamente en pequeños intervalos de tiempo. Como resultado se obtienen las coordenadas de las partículas constituyentes como función del tiempo, que representan la trayectoria del sistema. Promediando sobre una trayectoria se pueden extraer propiedades macroscópicas del sistema.

### 2.1.2. Breve marco teórico

La base teórica para la Dinámica Molecular abarca muchos de los resultados importantes producidos por Euler, Hamilton, Lagrange y Newton.

El gran poder de las simulaciones computacionales reside en que permiten el estudio de las propiedades de sistemas de muchas partículas. Para poder comparar los resultados obtenidos mediante las simulaciones con los obtenidos en un experimento de laboratorio, es necesario recurrir al marco teórico que brindan 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 gran número de partículas interactuantes (del orden del número de Avogadro  $\sim \mathcal{O}(10^{23})$ ). Estas partículas 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.

La conexión entre los niveles de descripción microscópico y macroscópico puede ser establecida a partir de la Mecánica Estadística. Al tratar un número muy grande de partículas, es necesaria 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. Es decir que al fijar las condiciones iniciales macroscópicas el problema termodinámico queda completamente especificado. Sin embargo, la especificación de las condiciones iniciales macroscópicas no determina unívocamente las condiciones mecánicas iniciales de las partículas constituyentes del sistema; 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 equivalentes en este sentido. La expresión matemática de este concepto se basa en asignar una probabilidad a todos los posibles estados del sistema al tiempo inicial. 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).

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 postula 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, existe una constante de movimiento  $E$ , llamada energía del sistema tal que sobre la trayectoria  $(\vec{p}(t), \vec{q}(t))$  se tiene  $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E$ . 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:

$$\int \rho(\vec{p}, \vec{q}, t) d^N p d^N q = 1. \quad (2.3)$$

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:

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & \text{si } E \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E + \Delta \\ 0 & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (2.4)$$

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:

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(\vec{p}(t), \vec{q}(t)) dt. \quad (2.5)$$

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

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

### 2.1.3. Hipótesis ergódica

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 (2.5). Al calcular de esta forma los promedios temporales, se está asumiendo implícitamente que para  $T$  (tiempo) suficientemente grande, el promedio temporal no depende de las condiciones iniciales. No obstante, esta sutil suposición no es cierta en general [Frenkel and Smit, 2002]. Para disgregar sutilezas, 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 (ci), entonces:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{c.i} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\vec{p}(t), \vec{p}(0); \vec{q}(t), \vec{q}(0)) dt}{n^{\circ} c.i}}. \quad (2.6)$$

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  $E$ :

$$\frac{\sum_{c.i} g(\vec{p}(0), \vec{p}(0))}{n^{\circ} c.i} \longrightarrow \frac{\int_E g(\vec{p}(0), \vec{p}(0))}{\rho}. \quad (2.7)$$

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:

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle f(\vec{p}(t), \vec{p}(0), \vec{q}(t), \vec{q}(0)) \rangle_{est} dt. \quad (2.8)$$

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

(2.8), 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 de 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.

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 [Cannas, 2013, Serra et al., 2009].

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  $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ :

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}, \quad (2.9)$$

donde  $\vec{r}_i$ ,  $i=1, \dots, N$  son las coordenadas de todas las partículas del sistema, es decir, las componentes de  $\vec{q}$ , y  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . 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 en 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

$$\langle G \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M G_{\mu}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.10)$$

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.

### 2.1.4. 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 cortas distancias. 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 [Rapaport, 2004], para un par de átomos  $i$  y  $j$ , localizados en  $\vec{r}_i$  y  $\vec{r}_j$ , la energía potencial es

$$u^{LJ}(r_{ij}) = -4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right], \quad (2.11)$$

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

$$\vec{f} = -\nabla u(r). \quad (2.12)$$

Entonces la fuerza que ejerce el átomo  $j$  sobre el  $i$  resulta

$$\vec{f}_{ij} = \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \vec{r}_{ij}. \quad (2.13)$$

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

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{f}_{ij}, \quad (2.14)$$

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  $\vec{f}_{ji} = -\vec{f}_{ij}$ , entonces cada par de átomos debe ser examinado una sola vez.

### 2.1.5. Ensamblés alternativos

La Dinámica Molecular es una herramienta para generar estados de equilibrio que satisfacen ciertos requerimientos específicos. Las ecuaciones de movimiento usadas en Dinámica Molecular se basan en la mecánica newtoniana. Sin embargo, desde el punto de vista puramente mecánico es posible modificar la dinámica y abarcar una mayor cantidad de problemas que se asemejen a los experimentos llevados a cabo en un laboratorio.

Es posible realizar una serie de modificaciones a la técnica, logrando extremadamente pequeñas desviaciones de los movimientos con respecto a las ecuaciones de Newton [Rapaport, 2004].

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 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. La idea principal consiste en emplear un mecanismo de respuesta para corregir las desviaciones en el parámetro controlado a partir del valor medio presente; el valor instantáneo fluctúa, pero el tamaño de las fluctuaciones puede ser regulado.

#### Control de la temperatura: Método de Nosé-Hoover

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:

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

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 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 [Rapaport, 2004]. 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 usual 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:

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

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

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

La primera de estas ecuaciones de movimiento se asemeja a la ecuación de Newton 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:

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

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.

### Control de la temperatura: Método de re-escalado de velocidades

El termostato de re-escalado de velocidades consiste en un algoritmo que imita el acoplamiento del sistema a un baño térmico externo con temperatura  $T_0$ . El efecto de este algoritmo es que si la temperatura del sistema se desvía de  $T_0$ , entonces es corregida de acuerdo con:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}, \quad (2.28)$$

lo que significa que las desviaciones de la temperatura decaen exponencialmente con una constante de tiempo  $\tau$ .

Las velocidades de cada partícula son re-escaladas cada una cantidad de pasos que debe especificarse.

Además hay un término estocástico adicional, que asegura una correcta distribución de la energía cinética, al modificarla de acuerdo con

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{K K_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}}, \quad (2.29)$$

donde  $K$  es la energía cinética,  $N_f$  el número de grados de libertad del sistema y  $dW$  un proceso de Wiener [van der Spoel et al., 2006]. Este termostato produce un correcto ensamble canónico.

### Control de la presión: Barostato de Berendsen

De la misma forma en la que es posible controlar la temperatura, el sistema también puede ser acoplado a un barostato que controle la presión. Uno de los algoritmos útiles para equilibrar el sistema en simulaciones de Dinámica Molecular es el algoritmo de Berendsen.

Este algoritmo es simple, re-escala las coordenadas y los vectores de la caja de simulación a cada paso de simulación (o cada un número especificado de pasos  $n_{PC}$  que puede adaptarse

según el sistema que se quiera simular) a través de una matriz  $\mu$ , que tiene el efecto de una relajación cinética de la presión hacia una presión de referencia dada  $P_0$ , de acuerdo con

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_P}. \quad (2.30)$$

La matriz de escaleo  $\mu$  está dada por

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{n_{PC}\Delta t}{3\tau_p} \beta_{ij} \{P_{0ij} - P_{ij}(t)\}, \quad (2.31)$$

aquí  $\beta$  es la compresibilidad isotérmica del sistema. En algunos casos esta matriz será diagonal (con iguales elementos en la diagonal).

### Control de la presión: Barostato de Parrinello-Rahman

En los casos en los que las fluctuaciones en la presión o en el volumen son importantes (especialmente para sistemas pequeños) podría ser necesario recurrir a otro tipo de algoritmo para reproducir el ensamble NPT.

El algoritmo de Parrinello-Rahman, que es similar al algoritmo de Nosé-Hoover para el control de la temperatura, y en teoría produce el ensamble correcto; consiste en representar a los vectores de la caja con una matriz  $\vec{b}$  que respeta la ecuación de movimiento

$$\frac{d\vec{b}^2}{dt^2} = VW^{-1}\vec{b}^{-1}(P - P_{ref}). \quad (2.32)$$

El volumen de la caja se denota por  $V$ , y  $W$  es la matriz que determina la fuerza del acoplamiento. Las matrices  $P$  y  $P_{ref}$  son la presión y la presión de referencia respectivamente.

Las ecuaciones de movimiento para las partículas también cambian:

$$\frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - M \frac{d\vec{r}_i}{dt}, \quad (2.33)$$

$$M = \vec{b}^{-1} \left[ \vec{b} \frac{d\vec{b}'}{dt} + \vec{b}' \frac{d\vec{b}}{dt} \right] \vec{b}'^{-1}. \quad (2.34)$$

La matriz (inversa)  $W^{-1}$  determina la fuerza del acoplamiento y cómo la caja puede ser deformada.

## 2.1.6. Detalles técnicos

### Tamaño del sistema

Los sistemas estudiados mediante simulaciones computacionales, usualmente contienen un pequeño número de átomos:  $10 \leq n \leq 10^5$ . 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  $\mathcal{O}(n)$  [Hess et al., 2008] para sistemas grandes, pero el *loop* de fuerza-energía siempre, inevitablemente determina la velocidad total, y claramente, los sistemas más pequeños siempre resultarán más rápidos de simular.

### 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 cientos de miles. La mayoría de las simulaciones exploran las propiedades estructurales y termodinámicas de un sistema que contiene entre unos pocos cientos 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) tenga 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 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. 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 importante preguntarse si las propiedades de un sistema pequeño y periódico, y del sistema macroscópico que éste representa, son las mismas. Esto dependerá del rango del potencial intermolecular y del fenómeno bajo estudio [Allen and Tildesley, 1987]. 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.

### 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  $j$ .

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  $E$ :

$$E = \sum_{i < j} v_c(\vec{r}_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} [v(r) - v_c(r)] 4\pi r^2 dr, \quad (2.35)$$

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 (2.41) es igual a 1 para  $r > r_c$  (es decir que hay una distribución uniforme de las partículas). Claramente la convención de la imagen periódica más cercana puede ser aplicada solamente si la corrección a la energía es pequeña. De la Ecuación (2.35) 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  $2.5\sigma$ , 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  $-0.535\epsilon$  [Frenkel and Smit, 2002]. 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

**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:

$$v_t(r) = \begin{cases} v(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (2.36)$$

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.

$$v_{sim}(tc) = \begin{cases} v(r) - v(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c. \end{cases} \quad (2.37)$$

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

La ventaja de usar este potencial es que las fuerzas intermoleculares son siempre finitas <sup>1</sup>. 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:

$$\Delta P_{tail} = \frac{4\pi\rho^2}{2} \int_{r_c}^{\infty} r^2 \vec{r} \cdot \vec{f}(\vec{r}), \quad (2.38)$$

---

<sup>1</sup>La primera derivada de la fuerza es discontinua en el radio de corte, algunos autores también remueven esta discontinuidad.

donde  $\vec{f}$  es la fuerza

$$\vec{f}(\vec{r}) = -\nabla v(r). \quad (2.39)$$

En el caso en el que potencial intermolecular es el de Lennard-Jones 2.11 esta corrección resulta:

$$\Delta P^{LJ} \approx \frac{8\pi}{3} \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[ \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]. \quad (2.40)$$

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.

## 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 orientacionalemte 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.

### 2.1.7. 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. Hay una gran variedad de observables que pueden ser calculados a partir de la trayectoria descrita por el sistema, entre ellos el desplazamiento cuadrático medio

#### Funciones Distribución radial

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

La función distribución radial, también llamada función de 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:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (2.41)$$

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  $\sigma$ , debe cumplirse:

$$g(r) = 0 \quad 0 \leq r \leq \sigma.$$

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:

$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r \tilde{r}^2 g(\tilde{r}) d\tilde{r}, \quad (2.42)$$

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:

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} g(r) d\vec{r}, \quad (2.43)$$

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

### Funciones de correlación rotacionales

Para los grados de libertad rotacionales las funciones de correlación convenientes para caracterizar la dinámica son las funciones  $C_l(t)$  [Kämmerer et al., 1997], definidas como:

$$C_l(t) = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \langle P_l(\vec{u}_n(t) \cdot \vec{u}_{n'}(0)) \rangle, \quad (2.44)$$

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 de correlación rotacionales (también llamadas funciones de autocorrelación rotacionales) son sencillamente generalizaciones de la función de *scattering*

intermedia (Transformada de Fourier en el espacio de la función de correlación de Van Hoove<sup>2</sup>) al caso en el que están presentes los grados de libertad orientacionales. Más detalles acerca de este punto pueden ser encontrados en la referencia [Kämmerer et al., 1997]. La relevancia experimental de las funciones  $C_l(t)$  está dada por el hecho de que para  $l = 1$  y  $l = 2$  pueden ser obtenidas a partir de 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:

$$c_1(t) = \langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle \quad (2.45)$$

y

$$c_2(t) = \left\langle \frac{1}{2} [3 (\vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0))^2 - 1] \right\rangle. \quad (2.46)$$

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  $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{1}{3}$  [Rey, 2008b].

### Acerca de los potenciales del sistema

En todos los casos estudiados se modeló la interacción entre moléculas mediante un potencial de pares de Lennard-Jones más Coulomb. Las moléculas fueron modeladas como de cinco sitios interactuantes, localizados en los átomos de las moléculas estudiadas.

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

$$V_{L-J} = - \sum_{i,j=1}^4 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right], \quad (2.47)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre el sitio  $i$  de una molécula y el sitio  $j$  de otra. Los valores de  $\epsilon$  y  $\sigma$  en general son elegidos de forma tal que el sistema cumpla con ciertas propiedades experimentales.

---

<sup>2</sup>La función de 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:

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

Al potencial de Lennard-Jones se le adicionó un término de interacción coulombiana:

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.48)$$

que considera a los átomos como cargas puntuales  $q_i$  y  $q_j$  interactuantes.

La interacción entre átomos de moléculas diferentes fue aproximada usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

- promedio aritmético para  $\sigma$ :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j). \quad (2.49)$$

- promedio geométrico para  $\epsilon$ :

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.50)$$

## 2.2. GROMACS

Las simulaciones de Dinámica Molecular realizadas para esta tesis se llevaron a cabo usando GROMACS.

GROMACS es un *software* específico para realizar simulaciones de Dinámica Molecular y minimización de energía. Estas son dos de las muchas técnicas usadas en química computacional y modelado molecular. La química computacional abarca desde la mecánica cuántica de moléculas hasta la dinámica de grandes complejos moleculares. El modelado molecular indica el proceso general de describir sistemas químicos complejos en términos de modelos atómicos realistas, con el objetivo principal de entender y predecir propiedades macroscópicas basadas en el conocimiento detallado a escala atómica. Usualmente, el modelado molecular es usado para diseñar nuevos materiales, para lo cual se requiere predecir de forma precisa las propiedades físicas del sistema realista.

Las propiedades físicas macroscópicas pueden distinguirse por:

- a) *propiedades de equilibrio estáticas*, como la energía potencial promedio de un sistema o la función distribución radial y

- b) *propiedades dinámicas o de no equilibrio*, como la viscosidad, procesos de difusión en membranas, la dinámica de los cambios de fase, o la dinámica de defectos en un cristal.

La elección de la técnica depende de la pregunta a responder y de la factibilidad del método para dar resultados confiables en el estado presente del arte. Idealmente, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, describe las propiedades de un sistema molecular con gran exactitud, pero nada más complejo que el estado de equilibrio de unos pocos átomos puede ser resuelto a este nivel *ab initio*. Entonces, las aproximaciones son necesarias; cuanto mayor es la complejidad de un sistema y mayor es el tiempo de duración del proceso de interés, mayor es la cantidad de aproximaciones requeridas. En cierto punto (alcanzado mucho antes de lo que desearíamos), el enfoque *ab initio* debe ser aumentado o reemplazado por parametrizaciones empíricas del modelo usado. Donde las simulaciones basadas en principios físicos de interacciones atómicas aun fallan debido a la complejidad del sistema, el modelado molecular se basa enteramente en un análisis de similitud de datos estructurales y químicos conocidos. Los métodos QSAR (*Quantitative Structure Activity Relations*) y muchas predicciones de estructuras de proteínas basadas en la homología pertenecen a la última categoría.

Las propiedades macroscópicas siempre son promedios de ensamble sobre un ensamble estadístico representativo (ya sea de equilibrio o de no equilibrio) de sistemas moleculares. Para el modelado molecular, esto tiene dos consecuencias importantes:

- El conocimiento de una sola estructura, aun si es la estructura correspondiente al mínimo global de energía, no es suficiente. Es necesario generar un ensamble representativo a una dada temperatura, para computar propiedades macroscópicas. Pero esto no es suficiente para computar propiedades termodinámicas de equilibrio basadas en energías libres, como equilibrios de fase, constantes de *binding*, solubilidades, estabilidad relativa de conformaciones moleculares, etc. El cálculo de energías libres y potenciales termodinámicos requiere extensiones especiales de técnicas de simulación molecular.
- Mientras que las simulaciones moleculares proveen en principio, detalles atómicos de las estructuras y movimientos, tales detalles usualmente no son importantes para las propiedades macroscópicas de interés. Esto abre el camino a la simplificación de la descripción de interacciones y a promediar sobre detalles irrelevantes. La ciencia de la mecánica estadística provee el marco teórico para tales simplificaciones. Existe una jerarquía de métodos que van desde considerar grupos de átomos como una

unidad, describiendo el movimiento en un número reducido de coordenadas colectivas, promediando sobre moléculas solventes con potenciales de fuerza media combinados con dinámica estocástica, hasta dinámica mesoscópica que describe las densidades, más que los átomos y flujos como respuesta a los gradientes termodinámicos más que velocidades o aceleraciones como respuesta a fuerzas.

Para generar ensambles representativos de equilibrio hay dos métodos disponibles: Simulaciones de Monte Carlo y simulaciones de Dinámica Molecular.

Para la generación de ensambles de no equilibrio y para el análisis de eventos dinámicos, solo el segundo método es apropiado. Mientras que las simulaciones de Monte Carlo son más simples que las de DM (no requieren el cálculo de fuerzas), no dan estadísticas significativamente mejores que las de DM en un dado tiempo de computación. Por lo tanto, DM es la técnica más universal [van der Spoel et al., 2006]. Si una configuración inicial está muy lejana del equilibrio, las fuerzas pueden ser excesivamente grandes y la simulación de DM podría fallar. En esos casos, se requiere una robusta minimización de la energía. Otra razón para realizar una minimización de la energía es la remoción de toda la energía cinética del sistema: si se deben comparar “fotos” del sistema, la minimización de la energía reduce el ruido térmico en las estructuras y energías potenciales, así pueden ser mejor comparadas.

### 2.2.1. Limitaciones de la DM

#### **Las simulaciones son clásicas**

El uso de las ecuaciones de movimiento de Newton automáticamente implica el uso de mecánica clásica para describir el movimiento de los átomos. Esto está bien para la mayoría de los átomos a temperaturas normales, pero hay excepciones: algunos átomos son livianos y el movimiento de los protones es en algunos casos esencialmente de carácter cuántico.

#### **Los electrones están en el estado fundamental**

En DM se usan campos de fuerza conservativos, esto es, son solamente función de las posiciones de los átomos. Esto significa que los movimientos electrónicos no se consideran: se supone que los electrones están en el estado fundamental, ajustan su dinámica instantáneamente cuando las posiciones atómicas cambian (aproximación de Born-Oppenheimer). Casi siempre esto está bien, pero claro, los procesos de transferencia electrónica y los estados de excitación electrónica no pueden ser tratados. Tampoco las reacciones químicas pueden ser tratadas apropiadamente.

#### **Los campos de fuerza son aproximados**

Los campos de fuerza proveen las fuerzas. No son realmente parte del método de

simulación y sus parámetros pueden ser modificados y ajustados de acuerdo a las necesidades o conocimiento de las propiedades físicas del sistema. Pero la forma de las fuerzas que pueden ser usadas en un programa particular está sujeta a limitaciones. Los campos de fuerza incorporados en GROMACS son aditivos de a pares (además de las fuerzas de largo alcance de Coulomb), pero no puede incorporar polarizabilidades y no contiene ajuste fino de las interacciones de ligadura.

### **El campo de fuerza es aditivo de a pares**

Esto significa que todas las fuerzas que no son de ligadura resultan de la suma de interacciones de pares no ligados. Las interacciones que no son aditivas de a pares, de las cuales el ejemplo más importante es la interacción a través de la polarizabilidad atómica, son representadas por potenciales efectivos de pares. Solo son incorporadas las contribuciones que no son aditivas de a pares en promedio. Esto también significa que las interacciones de a pares no son puras, es decir, no son válidas para pares aislados.

### **2.2.2. Esquemas de *cut-off***

Desde la versión 4.6, GROMACS soporta dos esquemas de cut-off: uno basado de grupos de átomos y otro que usa un *Verlet Buffer* [van der Spoel et al., 2006]. Hay diferencias importantes que afectan los resultados, rendimiento y características. El esquema de grupo (casi siempre) puede funcionar como el esquema de Verlet, pero esto baja el rendimiento (producción de nanosegundos por día). El esquema de grupo es especialmente rápido para moléculas de agua, que son abundantes en muchas simulaciones.

En el esquema de grupo, se genera una lista de vecinos, que consiste en pares de grupos de al menos un átomo. Estos grupos originalmente eran grupos de carga.

Los grupos de carga fueron originalmente introducidos para reducir los artefactos de la interacción coulombiana. Cuando se usa un *cut-off* plano, surgen saltos significativos en el potencial y las fuerzas cuando los átomos con cargas parciales se mueven dentro y fuera del radio de *cut-off*. Cuando todas las fracciones químicas tienen una carga neta cero, estos saltos pueden reducirse moviendo grupos de átomos con carga neta cero, llamados *grupos de carga*, dentro y fuera de la lista de vecinos. Esto reduce los efectos de *cut-off* desde el nivel carga-carga al nivel dipolo-dipolo, que decae mucho más rápido. Con la llegada de métodos de electrostática de rango completo, como el de Ewald, el uso de grupos de carga no se requiere para tener precisión. Incluso podría tener un efecto negativo leve en la exactitud o la eficiencia, dependiendo de cómo se haga la lista de vecinos y como se calculen las interacciones.

Hay una razón importante aun por la cual usar grupos de carga: la eficiencia. Donde sea

aplicable, la búsqueda de vecinos se lleva a cabo sobre la base de grupos de carga que se definen en la topología molecular.

### 2.3. Resonancia cuadrupolar nuclear

Durante el trabajo de tesis, los resultados de las simulaciones para los tiempos de relajación moleculares fueron comparados con resultados de Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN).

La RCN pura, se basa en la interacción del momento cuadrupolar nuclear, usado como sensor, con el gradiente de campo eléctrico generado por las cargas circundantes. Esta interacción da lugar a niveles discretos de energía, que pueden ser detectados, al igual que en Resonancia Magnética Nuclear (RMN), mediante la medición de la absorción (dispersión) de la señal en un circuito resonante que contiene a la muestra objeto de estudio. En este sentido esta técnica es equivalente a RMN, donde los niveles de energía discretos son generados por la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo estático.

El número de líneas en el espectro de RCN es proporcional al número de núcleos no equivalentes en la celda cristalina, y el área bajo la curva del espectro, es proporcional al número de núcleos resonantes a esa frecuencia. Por lo tanto, la RCN es una técnica sensible a cualquier modificación dinámica o estructural que ocurra en el cristal.

Además de la frecuencia de RCN, otros parámetros son, como en RMN, el tiempo de relajación spin-red ( $T_1$ ) y el tiempo de relajación spin-spin  $T_2$  [Smith, 1980]. La dependencia con la temperatura de todos los parámetros de RCN los vuelve muy útiles a la hora de describir los procesos moleculares que ocurren en el cristal (transiciones de fase, reorientaciones moleculares). Como cada línea está asociada a un átomo no equivalente,  $T_1$  y  $T_2$  son medidos para cada línea del espectro con el objetivo de obtener información dinámica microscópica [Chihara and Nakamura, 1980].

### 2.4. Espectroscopía dieléctrica

La espectroscopía dieléctrica mide las propiedades dieléctricas de un medio, como función de la frecuencia. Se basa en la interacción de un campo externo con el momento dipolar eléctrico de la muestra. La técnica mide la impedancia del sistema sobre un rango de frecuencias.

La impedancia es la oposición al flujo de corriente alterna en un sistema complejo. Un sistema pasivo eléctrico complejo se compone de elementos que disipan energía (resistor) y

elementos que almacenan energía (capacitor). Si el sistema es puramente resistivo, entonces la oposición a la corriente alterna, o la corriente directa es simplemente la resistencia.

Casi todos los sistemas físico-químicos poseen propiedades de almacenamiento y disipación de energía. Los experimentos de espectroscopía dieléctrica los examinan.

Existen varios mecanismos dieléctricos diferentes, relacionados a la forma en que el medio bajo estudio reacciona frente al campo aplicado. Cada mecanismo dieléctrico posee una frecuencia característica, que es el recíproco del tiempo característico del proceso. En general, los mecanismos dieléctricos se pueden dividir en procesos de relajación y de resonancia.

La relajación dieléctrica es el resultado del movimiento de los dipolos (relajación dipolar) y las cargas eléctricas (relajación iónica) debido a un campo alterno aplicado [Vassilikou-Dova and Kalogeras, 2009].

La relajación dipolar se origina de dipolos permanentes e inducidos que se alinean a un campo eléctrico. La orientación de su polarización es perturbada por el ruido térmico (que desalinea los vectores dipolares con respecto a la dirección del campo), y el tiempo necesario por los dipolos para relajarse depende de la viscosidad local.

La relajación iónica comprende la conductividad iónica y la relajación espacial e interfacial de carga. La conductividad iónica predomina a bajas frecuencias e introduce sólo pérdidas en el sistema. La relajación de interfaz tiene lugar cuando portadores de carga son atrapados en interfaces de sistemas heterogéneos.

## 2.5. Análisis Dieléctrico

El término análisis dieléctrico se refiere a un grupo de técnicas que miden los cambios en las diferentes propiedades físicas de un material polar, tales como polarización, permitividad y conductividad con la temperatura y la frecuencia. La reorientación de los dipolos y la difusión traslacional de las partículas cargadas en un campo eléctrico oscilante proveen las bases del análisis basado en los métodos de corriente alterna, que involucran principalmente medidas de la permitividad compleja en los dominios de frecuencia o tiempo a una temperatura constante o variable.

El monitoreo dieléctrico de procesos cooperativos (largo alcance) provee un enlace entre la espectroscopía molecular, que monitorea las propiedades de los constituyentes individuales y las técnicas que caracterizan las propiedades de *bulk* del material bajo investigación, especialmente la viscosidad y el comportamiento reológico.

La asociación de las señales de relajación con los movimientos de ciertas especies moleculares o iónicas es usualmente resultado del suficiente conocimiento acerca de la

composición, la microestructura y la morfología de la muestra junto a investigaciones paralelas con métodos no dieléctricos (como RMN o IR).

La mayor ventaja del análisis dieléctrico sobre otras técnicas térmicas usadas comúnmente, es su aplicabilidad sobre un gran rango de frecuencias (1  $\mu\text{Hz}$  - 100 GHz).

La descomposición del espectro dieléctrico en sus procesos de relajación individual provee información de las amplitudes relativas (fuerza de relajación) y de los tiempos característicos (tiempos de relajación) de los movimientos individuales.

El análisis dieléctrico ha sido aplicado a numerosos sistemas macromoleculares con arquitecturas complejas. La dinámica en tales sistemas involucra una serie de procesos de relajación que van desde movimientos muy localizados a movilidad segmentada cooperativa (relajación  $\alpha$  o transición vítrea) o aún, procesos de relajación de larga escala. En el caso más simple, los métodos dieléctricos guardan las señales adscriptas a la movilidad rotacional de unidades moleculares polares pequeñas (relajación  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... o transiciones secundarias).

Los fenómenos de dispersión y absorción dieléctrica se deben a la relajación dipolar que surge de los movimientos reorientacionales de los dipolos moleculares; y a la conducción eléctrica que surge del movimiento traslacional de las cargas eléctricas (iones, electrones). Ocurren en un rango de frecuencias de radiación de  $10^{-6}$  a  $10^{12}$  Hz.

En 1927, Debye estableció que la relajación dieléctrica, que es la dispersión de la permitividad real ( $\epsilon'$ ), y la ocurrencia de absorción dieléctrica ( $\epsilon''$ ) en el dominio de frecuencias para líquidos y sólidos dipolares, se debía a los movimientos reorientacionales de los dipolos moleculares. Luego siguieron numerosos estudios dieléctricos, especialmente aquellos llevados a cabo por Smith y Cole [Kremer and Schonhals, 2003].

Ha sido demostrado, mediante técnicas de dieléctrico, espectroscopía mecánica y resonancia magnética nuclear, que en una gran cantidad de vidrios ocurren procesos de relajación molecular (tanto por debajo de la  $T_g$  como por debajo de alguna  $T_g$  efectiva tal como la definida por la frecuencia de medición en algún método experimental particular).

La mayoría de las explicaciones para este fenómeno en polímeros y vidrios moleculares ha sido en términos de la obstaculización de modos internos moleculares de movimiento que se mantienen activos aun cuando la molécula como un todo es congelada en la matriz vítrea.

En vidrios de silicato, en los que la estructura de red asumida no es consistente con la existencia de moléculas individuales, se han propuesto dos tipos de explicaciones: las relajaciones de la red en si misma que involucran movimientos obstaculizados alrededor de las ligaduras de silicio-oxígeno, o difusión entre sitios de una red rígida de especies móviles como iones alcalinos.

En cualquiera de los dos casos, las relajaciones son extrínsecas al estado vítreo, y surgen

de grados de libertad que de forma fortuita permanecen activos por debajo de la temperatura de transición vítrea, pero que no son relevantes para los tipos de movimientos moleculares que dan lugar a la respuesta viscoelástica de un líquido, y cuyo congelamiento da lugar a la transición vítrea experimental.

Johari y Goldstein han propuesto en el primero de sus trabajos acerca del tema [Johari and Goldstein, 1970], en la base de un análisis cualitativo de fluido viscoso y transición vítrea, que las relajaciones secundarias podrían ser universales o casi universales en los materiales formadores de fases vítreas. Para testear esta hipótesis, en el segundo trabajo de esta serie, los autores estudian la movilidad molecular en vidrios formados a partir de moléculas sin grados de libertad de movimiento internos, capaces de dar lugar a relajaciones.

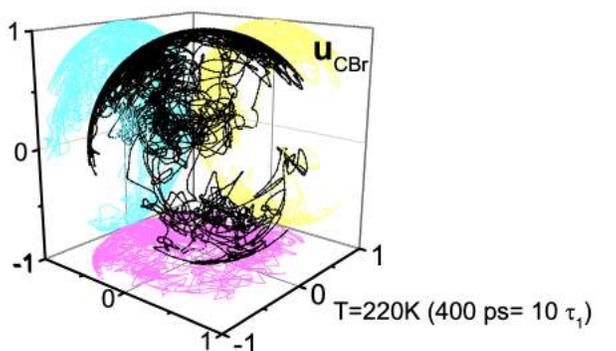
Los materiales compuestos por moléculas rígidas tienen una baja viscosidad en el punto de fusión, por lo que usualmente no son formadores de fases vítreas. Una investigación sobre sistemas de moléculas rígidas que si las forman, ha mostrado que las soluciones de moléculas rígidas diluidas en la molécula rígida no polar cis-decalina, que también forma un vidrio en estado puro, pueden ser enfriadas hasta una fase vítrea.

El método dieléctrico para investigar la movilidad molecular en vidrios de moléculas rígidas, tiene la ventaja que es fácil de aplicar sobre un mismo espécimen en un amplio rango de temperaturas y frecuencias, con un suficientemente alto grado de precisión.



# CAPÍTULO 3

## Estudio de las fases plástica y líquida de $\text{CBrCl}_3$



### Contenido

---

4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .	68
4.2. Funciones distribución radial . . . . .	71
4.3. Resultados . . . . .	74
4.3.1. Resultados experimentales . . . . .	76
4.3.2. Simulaciones de Dinámica Molecular . . . . .	78
4.4. Conclusiones del Capítulo . . . . .	86

---

*Los sistemas cristalinos con orden posicional de largo alcance y desorden orientacional, sirven como sistemas modelo para cuantificar la importancia de los grados de libertad traslacionales y rotacionales en la dinámica vítrea. El triclorobromometano ( $CBrCl_3$ ) tiene una rica variedad de fases: cristaliza desde el líquido a una fase plástica que posee orden posicional de largo alcance y desorden en cuanto a los grados de libertad orientacionales. Con la disminución de la temperatura, el compuesto tiene una transición de fase hacia una fase monoclinica, y al disminuir la temperatura aun más, presenta una fase vítrea orientacional.*

*En este capítulo, se estudian las fases plástica y líquida del  $CBrCl_3$  mediante el modelado del compuesto a través de simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Se analizan la estructura orientacional y las relajaciones moleculares características de ambas fases.*

Además de los vidrios canónicos, los cristales plásticos han despertado un gran interés dentro de la comunidad científica [Leslie-Pelecky et al., 1994, Brand et al., 1997, Kuchta et al., 1998, Benkhof et al., 1998, Brand et al., 1999]. En los cristales plásticos los centros de masa moleculares forman una red cristalina, pero las moléculas se encuentran dinámicamente desordenadas con respecto a sus grados de libertad orientacionales. Tal comportamiento fue inicialmente propuesto en 1924 para cloruro de hidrógeno (HCl) [Simon and von Simson, 1924]. La mayoría de los cristales plásticos están formados por moléculas globulares. Usualmente esto es causa de una alta plasticidad, propiedad que da nombre al término *cristal plástico*.

Debido a su simetría traslacional, los cristales plásticos son mucho más simples de tratar en simulaciones o desarrollos teóricos sobre la transición vítrea por lo que estos materiales se consideran como sistemas modelo para materiales formadores de vidrios estructurales [Brand et al., 2002]. De hecho, la dinámica de relajación orientacional de los cristales plásticos en muchos aspectos se semeja a la dinámica de relajación de los materiales formadores de vidrios convencionales.

Especialmente, en muchos casos, enfriando lo suficientemente rápido, el estado dinámicamente desordenado de altas temperaturas puede ser sobreenfriado, evitando el orden orientacional que usualmente ocurre a bajas temperaturas. A bajas temperaturas, luego de una temperatura mínima, ocurre una fase tipo vítrea, orientacionalmente desordenada, que es estática en las escalas de tiempo alcanzadas. Conjuntamente, la dinámica muestra un

ralentizamiento de muchos órdenes de magnitud típico de los líquidos formadores de fases vítreas.

El estado vítreo orientacional en los cristales plásticos es análogo a los líquidos sobreenfriados y al estado vítreo de materiales formadores de vidrio convencionales, en el sentido de que es no ergódico, es decir, que luego de esperar el tiempo suficiente (a veces inaccesible) se espera que el material alcance una fase completamente ordenada (con orden posicional y orientacional).

La fase plástica cristalina (también llamada fase rotadora o fase orientacionalmente desordenada), característica de moléculas globulares entre otros compuestos, es una fase intermedia entre el cristal ordenado y la fase líquida. Es un estado termodinámico caracterizado por presentar orden traslacional de largo alcance para los centros de masa moleculares, y desorden en cuanto a las orientaciones de las moléculas [Parsonage and Staveley, 1978, Sherwood, 1979].

La formación de esta fase orientacionalmente desordenada se relaciona con la obstaculización de los procesos reorientacionales, que se conoce, toman lugar en escalas de tiempo típicas del líquido, de donde se infiere que el desorden orientacional es del mismo tipo que el encontrado en las fases líquidas [Rey, 2008a]. De esta forma, además del interés intrínseco que presenta, esta fase constituye un escenario conveniente en el que estudiar las relajaciones rotacionales que en principio, se encuentran libres de algunas complicaciones características de las fases líquidas, como el intercambio de moléculas entre capas de solvatación.

En los últimos años ha surgido el interés de estudiar los detalles de la dinámica rotacional a nivel molecular con técnicas experimentales y teóricas en distintos compuestos con esta fase [Woutersen et al., 1997, Laage1 and Hynes, 2006, Rey, 2008b, Rey, 2008a], pues se considera que la fase plástica constituye en muchos aspectos un modelo simplificado para estudiar las características de la transición vítrea. Para explotar esta similitud, es necesario un análisis satisfactorio del orden orientacional en las fases plástica y líquida. Desafortunadamente, la gran simetría característica de las moléculas tetraédricas ha obstaculizado los esfuerzos en esta dirección, por lo que la mayoría de los estudios se han realizado en la fase líquida.

Recientemente se ha propuesto una forma de clasificación de orientaciones relativas, que facilita el entendimiento cuantitativo del orden orientacional en ambas fases para moléculas del tipo  $XZY_3$  con  $Z=Y$  [Rey, 2007] y con  $Z \neq Y$  [Pothoczki et al., 2010c] (aunque el análisis no está limitado solamente a estas fases). Este enfoque produce para las correlaciones orientacionales, funciones similares a las funciones distribución radiales, que resultan tan útiles para la caracterización del orden posicional en función de la distancia. Es por ello que

parece adecuado el uso de las mismas herramientas para obtener un análisis cuantitativo del orden orientacional. Sin embargo, este análisis orientacional propuesto por Rey [Rey, 2007] y extendido por Pothoczki [Pothoczki et al., 2010c], presenta algunas falencias que son superadas al proponer modificaciones en esta tesis.

Las moléculas cuasiesféricas de la familia  $CBr_{4-n}Cl_n$ , con  $n=0, \dots, 4$  son ejemplos típicos de cristales plásticos. Esta serie de compuestos ofrece la posibilidad de una investigación sistemática del efecto de la simetría y el tamaño moleculares y las interacciones intermoleculares en la secuencia de fases y la dinámica reorientacional.

Los compuestos tetrahalometanos con simetría molecular  $T_d$  han sido objeto de múltiples estudios experimentales y computacionales. Sin embargo, los compuestos con menor simetría ( $C_{3v}$  o  $C_{2v}$ ) han atraído más la atención hacia investigaciones experimentales, y poco trabajo se ha hecho desde el punto de vista computacional, que brinda los detalles a nivel de dinámica molecular necesarios para comprender el orden orientacional y las relajaciones.

El  $CBrCl_3$  en particular, resulta el más interesante de los compuestos de la familia, pues además de que posee una rica variedad de fases, incluyendo una fase vítrea orientacional; la molécula, cuasitetraédrica debido al quiebre en la simetría tetraédrica, producido porque uno de los átomos de los vértices del tetraedro es más grande, permite definir un eje para analizar la orientación de las moléculas y la relajación con respecto a ese eje.

El polimorfismo del compuesto  $CBrCl_3$ , con simetría molecular  $C_{3v}$ , ha sido estudiado por distintos métodos, entre los que se encuentran estudios calorimétricos [Ohta et al., 1995], *scattering* de neutrones [Binbrek et al., 1999], difracción de rayos X y densitometría [Parat et al., 2005]. Estos estudios coinciden en que el  $CBrCl_3$  tiene a bajas temperaturas una fase monoclinica (fase III) que a 238 K se transforma en una fase orientacionalmente desordenada con estructura de red romboédrica (fase II). Con el aumento de la temperatura, esta fase se transforma a 259 K en una fase también orientacionalmente desordenada, con estructura de red cúbica centrada en las caras *fcc* (*face centered cubic*) (fase I). Esta fase orientacionalmente desordenada *fcc* puede ser sobreenfriada hasta las 230 K. El compuesto licúa a los 267 K.

El capítulo presente está organizado de la siguiente manera: en la primera sección se describe la literatura asociada al tema, los trabajos previos y las características ya conocidas del  $CBrCl_3$  en las fases de interés. En la segunda sección se discute sobre la clasificación del orden orientacional relativo entre moléculas. En la tercera sección se describe el modelo simulado y la metodología para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular. En la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos acerca del orden orientacional y la dinámica rotacional. Finalmente, se exponen los resultados generales

hallados.

### 3.1. Modelo y detalles computacionales

Se ha modelado la molécula de  $\text{CBrCl}_3$  como tetredro rígido con el átomo de carbono en el centro, tres átomos de cloro en los tres vértices y un átomo de bromo en el vértice restante. Estos tetraedros no son regulares, pues la longitud de la ligadura C-Cl difiere de la longitud C-Br. Las interacciones intermoleculares se modelaron mediante un potencial de Lennard-Jones más un término coulombiano. Los parámetros de Lennard-Jones para las interacciones entre especies diferentes de átomos se calcularon mediante las reglas de combinación de Lorenz-Berthelot:

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}, \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j); \quad (3.1)$$

donde  $i$  y  $j$  representan los tres tipos de átomos presentes en la molécula.

Los parámetros de interacción y las longitudes de las ligaduras se encuentran especificadas en la Tabla 3.1. Estos parámetros fueron obtenidos a partir de un proceso de refinamiento, partiendo de valores reportados en la literatura, tomados de distintas fuentes. Las cargas de los átomos de carbono y cloro son el resultado de cálculos *ab initio* para  $\text{CCl}_4$  [Llanta and Rey, 2001, Rey et al., 2000], mientras que la carga del átomo de bromo fue elegida de forma tal que se reproduzca el momento dipolar experimental de la molécula de  $\text{CBrCl}_3$ ,  $\mu = 0.21$  D [Yamamuro et al., 1998, Miller and Smith, 1956].

**Tabla 3.1:** Longitud de las ligaduras moleculares, parámetros para el potencial intermolecular de  $\text{CBrCl}_3$  y masas atómicas de los átomos constituyentes.

	$\epsilon$ [kJ/mol]	$\sigma$ [nm]	q [e]	distancia [nm]	m [u]
C	0.2276	0.37739	-0.687	C-Cl 0.1766	11.999
Cl	1.40	0.356	0.170	Cl-Cl 0.2884	35.453
Br	2.13	0.372	0.177	C-Br 0.1944	79.909

En la literatura se presentan numerosos valores distintos para los parámetros de Lennard-Jones usados para modelar los átomos de carbono, cloro y bromo [McDonald et al., 1982, Rey et al., 2000, Evans and Evans, 1985, Barclay et al., 1992, Li et al., 2010]. Para elegir los adecuados a los propósitos del presente estudio, se ajustaron los parámetros de Lennard-Jones en una serie de simulaciones de prueba, buscando que los sistemas reproduzcan la densidad experimental a 273 y 300 K [Parat et al., 2005].

La configuración inicial de la fase plástica cúbica centrada en las caras se preparó usando una constante de red  $a=0.852$  nm [Lee-Dadswell et al., 1997]. En todos los casos las moléculas fueron inicialmente colocadas en los sitios de la red fcc ideal, y se le asignaron velocidades y orientaciones iniciales aleatorias.

Las simulaciones de dinámica molecular clásicas se realizaron para un sistema de  $N=4000$  moléculas (20000 átomos) usando GROMACS v4.5.4 [van der Spoel et al., 2006, Hess et al., 2008]. Las ecuaciones de Newton clásicas fueron integradas usando el algoritmo de *leap-frog* con un paso de tiempo de 0.001 ps.

Las simulaciones de equilibración fueron hechas bajo condiciones de presión, temperatura y número de moléculas constantes durante 2 ns.

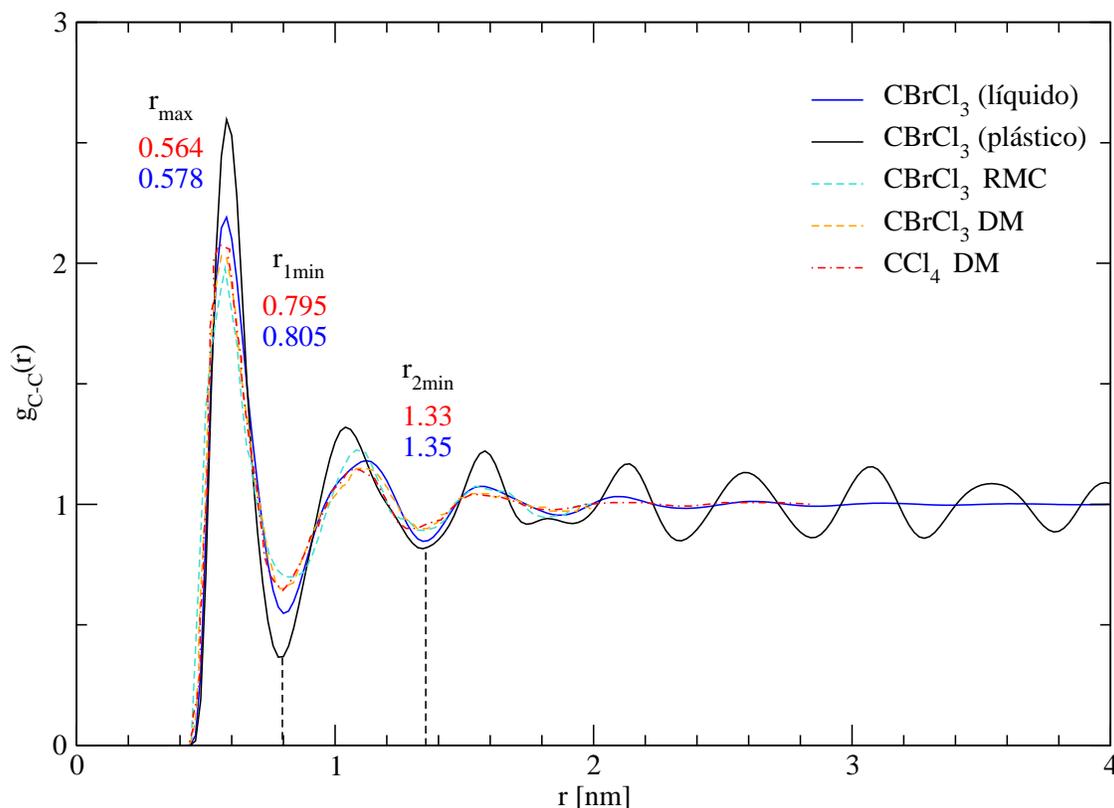
La presión se controló mediante el barostato de Parrinello-Rahman con una constante de tiempo de 0.5 ps y una compresibilidad de  $4.5 \times 10^{-5} \text{bar}^{-1}$ . El valor para la compresibilidad se estimó a partir de las curvas presión en función de volumen, reportadas en la referencia [Parat et al., 2005]. Con el valor obtenido para la densidad en estas simulaciones, se realizaron simulaciones de producción de 2 ns, bajo condiciones de número de moléculas, volumen y temperatura constantes (NVT).

Como el primer término no nulo de la interacción eléctrica es una fuerza dipolo-dipolo, no se usaron correcciones de largo alcance para las interacciones electrostáticas. Para validar este enfoque, se realizaron algunas simulaciones de prueba, en las que se incluyeron algoritmos de suma de Ewald para las cargas eléctricas en un sistema más pequeño de 500 moléculas sin diferencia apreciable en los resultados.

## 3.2. Análisis de la estructura de $\text{CBrCl}_3$

En las Figuras 3.1 y 3.2 se muestran las funciones distribución radial carbono-carbono para las fases plástica y líquida de  $\text{CBrCl}_3$ , llamadas  $g_{CC}(r)$ . Por comparación, se incluyen también resultados obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Molecular por Pothoczki *et al* [Pothoczki et al., 2012] en la fase líquida de  $\text{CBrCl}_3$ . Además, se comparan los resultados obtenidos para el  $\text{CCl}_4$  líquido en la referencia [Rey, 2007], los cuales están en excelente acuerdo con los resultados experimentales de *scattering* de neutrones.

Las funciones  $g_{CC}(r)$  correspondientes a los líquidos moleculares muestran un comportamiento similar, con oscilaciones discernibles hasta distancias mayores a  $r \approx 2.5$  nm. La fase sólida muestra el comportamiento típico de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, y las correlaciones de largo alcance se reflejan en el patrón oscilante que existe aún a las distancias más grandes consideradas. La única distinción entre la estructura de

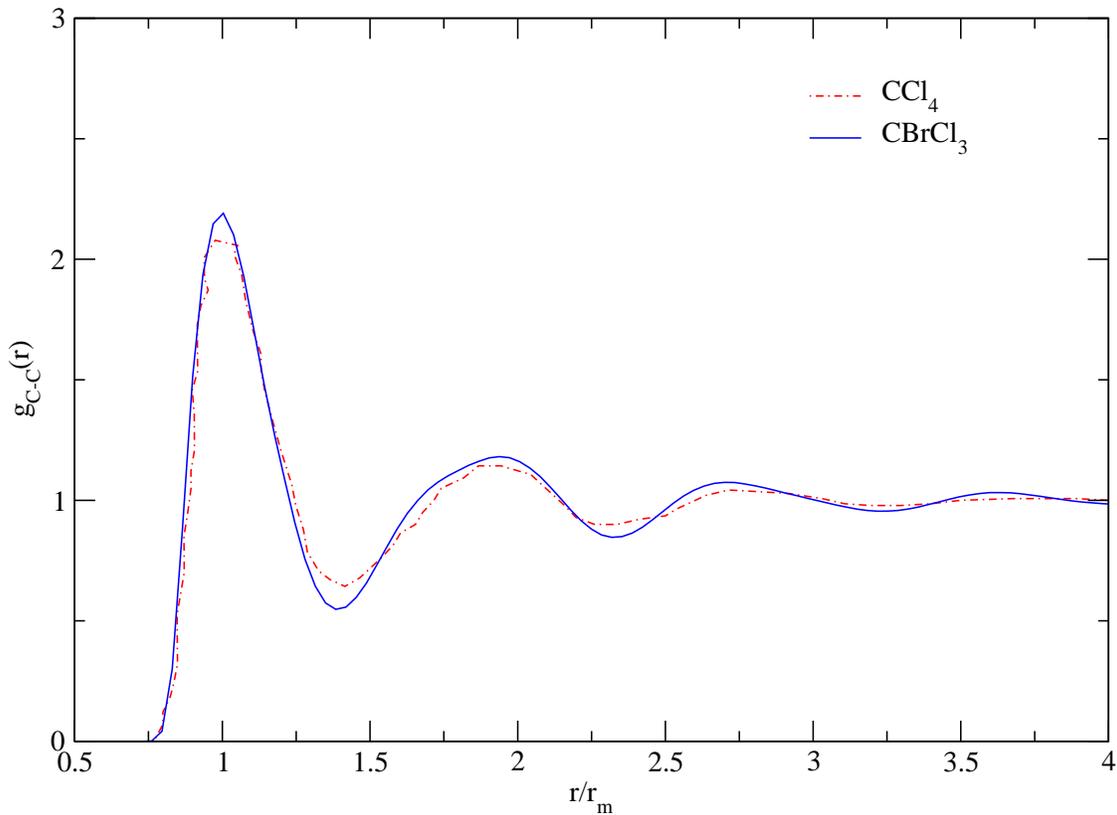


**Figura 3.1:** Funciones distribución radial C-C para la fase plástica cristalina de  $\text{CBrCl}_3$  a  $T = 220 \text{ K}$  (línea negra) y la fase líquida a  $T = 300 \text{ K}$  (línea azul). También se incluyen resultados obtenidos mediante Dinámica Molecular (líneas naranja y roja) y Reverse Monte Carlo (línea celeste) por otros autores: datos de Pothoczki et al [Pothoczki et al., 2012] para  $\text{CBrCl}_3$  y de Rey [Rey, 2007] para  $\text{CCl}_4$  en la fase líquida.

los dos líquidos son las diferencias cuantitativas en la posición de los máximos y de los mínimos en las funciones de distribución radial, como se indican en la Figura 3.1. Estas diferencias reflejan la diferencia de tamaño entre los átomos de Cl y Br, haciendo al  $\text{CBrCl}_3$  efectivamente de mayor tamaño que el  $\text{CCl}_4$ . En la Figura 3.2, se muestran las funciones de distribución radial para ambos líquidos, como función de la distancia normalizada por la posición del primer máximo,  $r_m$ .

Un orden posicional común emerge de este gráfico. El primer mínimo ocurre a  $r=1.4r_m$ , tal y como se observa en una gran cantidad de otros líquidos de compuestos de moléculas tetraédricas [Rey, 2009].

En la Figura 3.3 se muestran las funciones de distribución radial cumulativas para los mismos sistemas que los expuestos en la Figura 3.2. El primer y segundo número de coordinación son aproximadamente 13 y 61 para los dos casos. En el recuadro dentro de la Figura 3.3 se muestran los detalles a cortas distancias, incluyendo la fase plástica cúbica



**Figura 3.2:** Funciones distribución radial en función de la distancia adimensionalizada ( $r/r_m$ ) para la fase líquida de  $CCl_4$  y  $CBrCl_3$ .

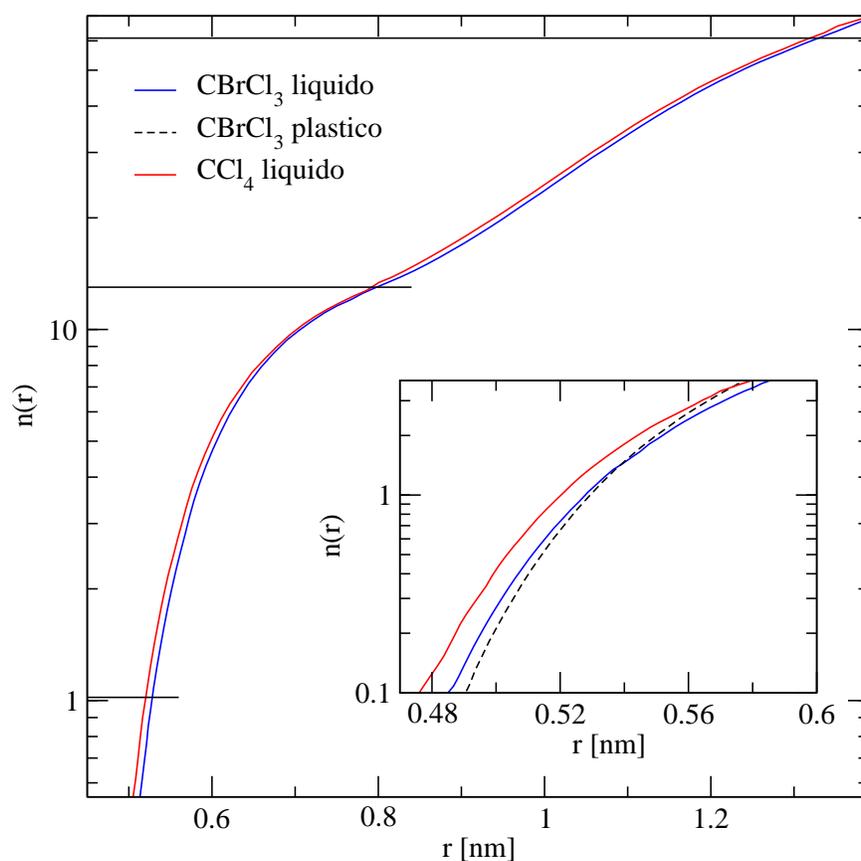
centrada en las caras de  $CBrCl_3$ . Cómo ha sido previamente observado para el caso de  $CCl_4$ , para cortas distancias, la función distribución radial para el líquido toma mayores valores que la correspondiente a la fase cristalina. Esto se debe simplemente a que el líquido tiene una mayor energía térmica, que permite un mayor acercamiento entre las moléculas. Este efecto es pequeño, y de hecho, ambas curvas se interceptan antes de alcanzar el máximo.

### 3.3. Orden orientacional y su clasificación

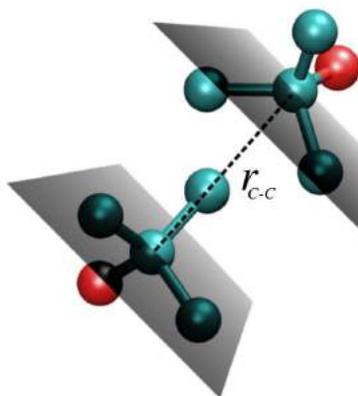
Con el objetivo de analizar el orden orientacional de las moléculas en las fases simuladas, se recurrió al uso de una serie de clasificaciones orientacionales.

En uno de sus trabajos, Rey [Rey, 2007] propone un criterio geométrico para clasificar la orientación relativa de dos moléculas tetraédricas (del tipo  $XY_4$ ) en seis clases bien definidas.

Las clases se definen a partir de considerar dos planos paralelos, cada uno de ellos pasando por un átomo de tipo X, cuya normal es paralela a la línea que une ambos átomos de tipo X. Por ejemplo, para el caso de  $CCl_4$ , los dos planos paralelos contienen un átomo de C, y



**Figura 3.3:** *Números de coordinación moleculares para  $\text{CBrCl}_3$  en la fase líquida a  $T=300\text{ K}$  (línea azul) y  $\text{CCl}_4$  de la referencia [Rey, 2007] (línea roja). Las líneas horizontales indican las posiciones del primer máximo, y del primer y segundo mínimo de la función distribución radial. En la subfigura se muestran los números de coordinación para distancias en las que la densidad local de  $\text{CBrCl}_3$  en la fase líquida (línea azul) es mayor que la del caso cristalino (línea negra).*



**Figura 3.4:** *Construcción geométrica propuesta por Rey [Rey, 2007] para clasificar las orientaciones moleculares relativas de moléculas tetraédricas.*

**Tabla 3.2:** Configuraciones de las 21 subclases para moléculas del tipo  $XZY_3$ , donde  $m+n=k$  es el número de átomos de tipo Z entre planos.

Subclase	$(1_m, 1_n)$	$(1_m, 2_n)$	$(1_m, 3_n)$	$(2_m, 2_n)$	$(2_m, 3_n)$	$(3_m, 3_n)$
m=n=0	Y-Y	Y-Y <sub>2</sub>	Y-Y <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> -Y <sub>3</sub>	Y <sub>3</sub> -Y <sub>3</sub>
m=0, n=1	Y-Z	Y-YZ	Y-Y <sub>2</sub> Z	Y <sub>2</sub> -YZ	Y <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> Z	Y <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> Z
m=1, n=0		Z-Y <sub>2</sub>	Z-Y <sub>3</sub>		YZ-Y <sub>3</sub>	
m=n=1	Z-Z	Z-YZ	Z-Y <sub>2</sub> Z	YZ-YZ	YZ-Y <sub>2</sub> Z	Y <sub>2</sub> Z-Y <sub>2</sub> Z

son perpendiculares a la línea que une los dos C. Un esquema de la construcción geométrica se puede observar en la Figura 3.4.

Por la geometría de las moléculas tetraédricas, entre ambos planos, por cada una de las moléculas, pueden quedar 1, 2 o 3 átomos de la misma molécula. Así, las seis clases se denotan como (1,1), (1,2), (1,3), (2,2), (2,3) y (3,3), donde los números se refieren a la cantidad de átomos de cada molécula incluidos entre los dos planos paralelos, en la Figura 3.4 se muestra la configuración (1,2). Se denotarán  $P_{ij}$  a las probabilidades de obtener una configuración (i,j).

Extendimos esta clasificación para moléculas del tipo  $XZY_3$ , mediante la definición de subclases en forma paralela a Pothoczki *et al* [Pothoczki et al., 2011] (su trabajo fue publicado con anterioridad).

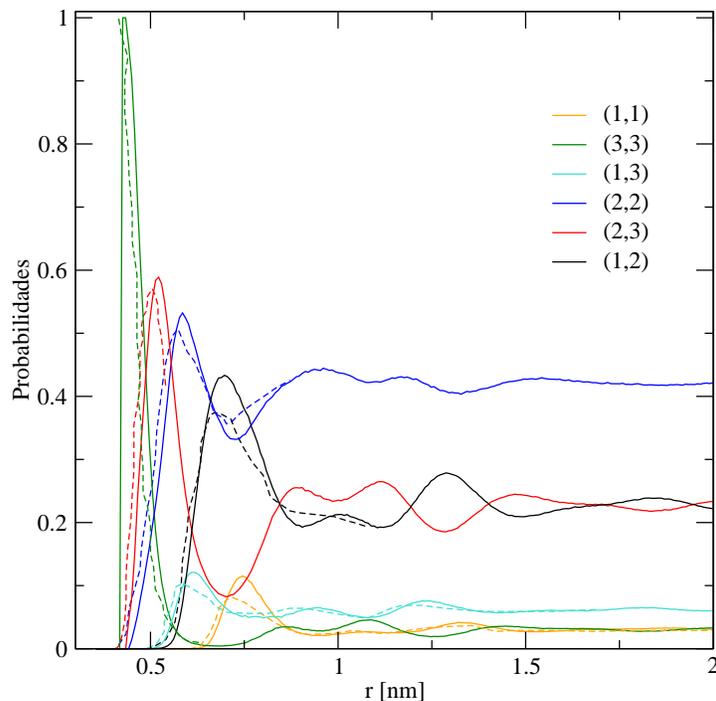
Otra clasificación, propuesta en esta tesis, se basa en caracterizar cada clase por el número k de átomos de tipo Z entre los planos. Como solo hay un átomo de tipo Z en cada molécula, k puede tomar los valores 0, 1 o 2, dependiendo de las orientaciones relativas de las moléculas.

Dos moléculas pueden contribuir con un número k de átomos de tipo Z entre planos. Para el caso k=1, hay una sola configuración posible de la clase (i,i), y dos posibles para la clase (i,j). Así, cada una de las clasificaciones originales de Rey puede ser subdividida en tres o cuatro subclases, explícitamente definidas en la Tabla 3.2, y denotadas como  $(i_m, j_n)$  con  $m+n=k$ .

Las probabilidades para las seis clases de moléculas del tipo  $XY_4$ , calculadas por Rey [Rey, 2007], a partir de propiedades geométricas de moléculas tetraédricas, y de integración numérica, se muestran en la Tabla 3.3. Las probabilidades de ocurrencia de las diferentes subclases pueden ser calculadas analíticamente asumiendo que las orientaciones relativas de las moléculas son independientes y no correlacionadas. Este es el caso si las moléculas se encuentran distanciadas espacialmente en una cantidad r grande, en el límite asintótico de  $r \rightarrow \infty$ . La probabilidad para cada subclase se calcula multiplicando la probabilidad de la clase correspondiente por el cociente entre el número de configuraciones de la subclase y el número total de configuraciones de la clase. Los valores asintóticos para las probabilidades

**Tabla 3.3:** Probabilidades asintóticas para las 6 clases de Rey [Rey, 2007], y las 21 subclases de configuraciones para moléculas  $XZY_3$ , donde  $k=m+n$  es el número de átomos de tipo  $Z$  entre planos. Los valores corresponden a las configuraciones listadas en la Tabla 3.2

Clase	(1,1)	(1,2)
$P_c \simeq$	0.031	0.23
Subclase	$(1_m, 1_n)$	$(1_m, 2_n)$
k=0	$\frac{9}{16}P_c \simeq 0.017$	$\frac{9}{24}P_c \simeq 0.085$
k=1	$\frac{6}{16}P_c \simeq 0.012$	$\frac{9}{24}P_c \simeq 0.085$
		$\frac{3}{24}P_c \simeq 0.028$
k=2	$\frac{1}{16}P_c \simeq 0.0019$	$\frac{3}{24}P_c \simeq 0.028$
Clase	(1,3)	(2,2)
$P_c \simeq$	0.062	0.42
Subclase	$(1_m, 3_n)$	$(2_m, 2_n)$
k=0	$\frac{3}{16}P_c \simeq 0.012$	$\frac{9}{24}P_c \simeq 0.085$
k=1	$\frac{9}{16}P_c \simeq 0.035$	$\frac{9}{24}P_c \simeq 0.085$
	$\frac{1}{16}P_c \simeq 0.0038$	$\frac{18}{36}P_c \simeq 0.021$
k=2	$\frac{3}{16}P_c \simeq 0.012$	$\frac{9}{36}P_c \simeq 0.0115$
Clase	(2,3)	(3,3)
$P_c \simeq$	0.23	0.031
Subclase	$(2_m, 3_n)$	$(3_m, 3_n)$
k=0	$\frac{3}{24}P_c \simeq 0.028$	$\frac{1}{16}P_c \simeq 0.0019$
k=1	$\frac{9}{24}P_c \simeq 0.085$	$\frac{6}{16}P_c \simeq 0.012$
	$\frac{3}{24}P_c \simeq 0.028$	
k=2	$\frac{9}{24}P_c \simeq 0.085$	$\frac{9}{16}P_c \simeq 0.017$



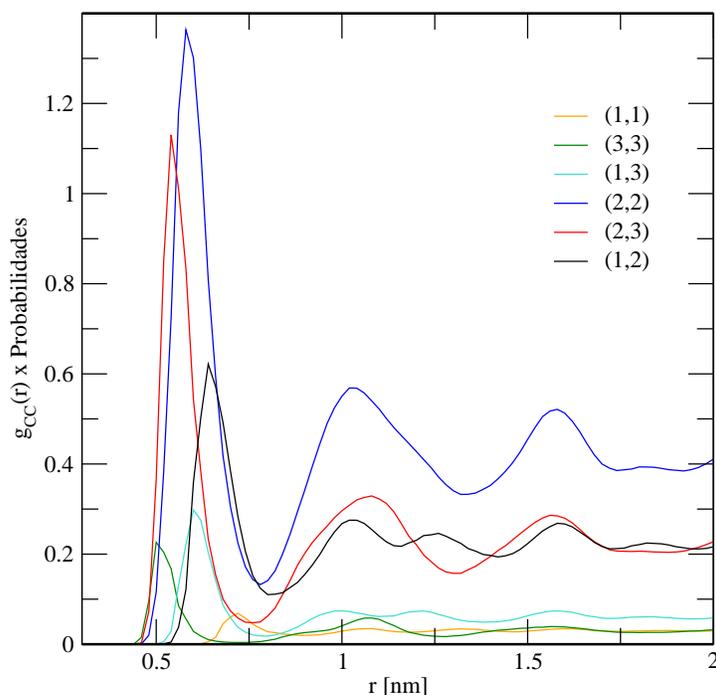
**Figura 3.5:** Probabilidad de ocurrencia de las configuraciones dependientes de la distancia para  $CBrCl_3$  (líneas continuas) y los resultados obtenidos por Rey para el tetracloruro de carbono [Rey, 2007] (líneas discontinuas), ambos en la fase líquida a 300 K.

de las 21 subclases se muestran en la Tabla 3.3.

### 3.3.1. Orden de corto alcance

A continuación se detallan los resultados obtenidos a partir de clasificar todas las configuraciones de acuerdo con las orientaciones definidas en la Sección 3.3. Estos resultados proveen detalles de la estructura del sistema, que no se pueden apreciar en las funciones de distribución radial, ya que estas últimas son esféricamente simétricas. La molécula del compuesto de interés corresponde a  $X=C$ ,  $Y=Cl$ ,  $Z=Br$ .

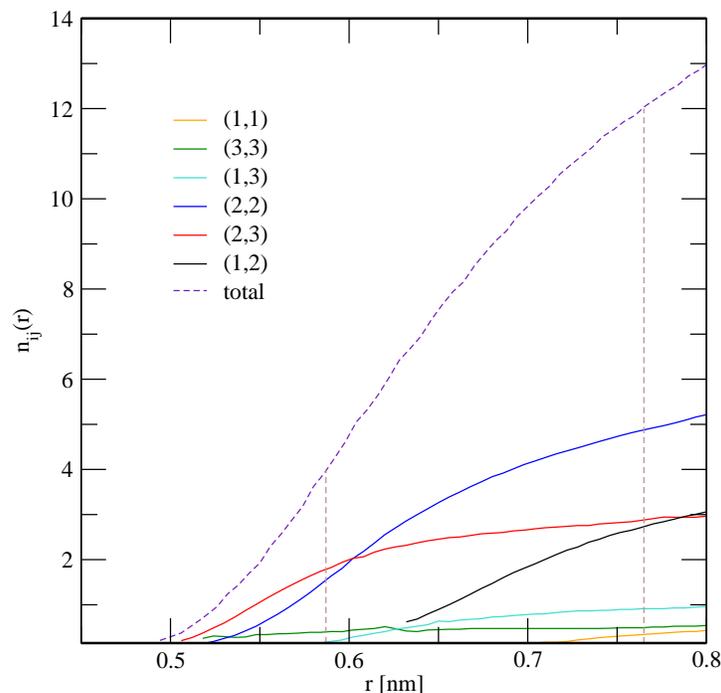
En la Figura 3.5, se muestran las probabilidades para cada una de las seis clases principales, como función de la separación entre átomos de carbono, correspondientes al  $CBrCl_3$  líquido. Por comparación, también se incluyen los resultados hallados por Rey para el tetracloruro de carbono [Rey, 2007]. Estas probabilidades se encuentran normalizadas para cada valor de la distancia  $r$ , entre átomos de carbono. Aun cuando la simetría de los dos compuestos es diferente,  $C_{3v}$  y  $T_d$  para el triclorobromometano y tetracloruro de carbono respectivamente, ambos compuestos muestran el mismo comportamiento cualitativo.



**Figura 3.6:** Producto de la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones dependientes de la distancia y la función distribución radial carbono-carbono para  $CBrCl_3$ .

La principal diferencia entre los dos es que las curvas para el compuesto con bromo están corridas hacia valores mayores de  $r$ , reflejando los efectos del mayor tamaño de este átomo frente al átomo de cloro, como se mencionó al analizar las funciones de distribución radial. Mediante argumentos geométricos simples, es fácil ver que la configuración (3,3) puede ser observada a distancias a las que no es posible observar otras configuraciones. Esto se refleja en las curvas de probabilidad, donde este caso toma toda la probabilidad a las menores distancias. Por otro lado, la configuración (2,2), solamente es posible para separaciones moleculares lo suficientemente grandes, en coexistencia con todas las demás configuraciones. Estos dos casos, junto al caso de la configuración (2,3) pagan el precio entrópico más alto y sus correspondientes probabilidades asintóticas son muy bajas. Las tres configuraciones restantes muestran patrones oscilantes que abarcan las capas de primeros y segundos vecinos, alcanzando su valor límite a valores  $r \simeq 1$  nm.

Una representación alternativa del mismo resultado emerge cuando las probabilidades de las diferentes clases son ponderadas por la función distribución radial de carbonos  $g_{CC}(r)$ , tal como se muestra en la Figura 3.6. Para entender lo que significa este producto, es conveniente considerar las funciones distribución de pares cumulativas



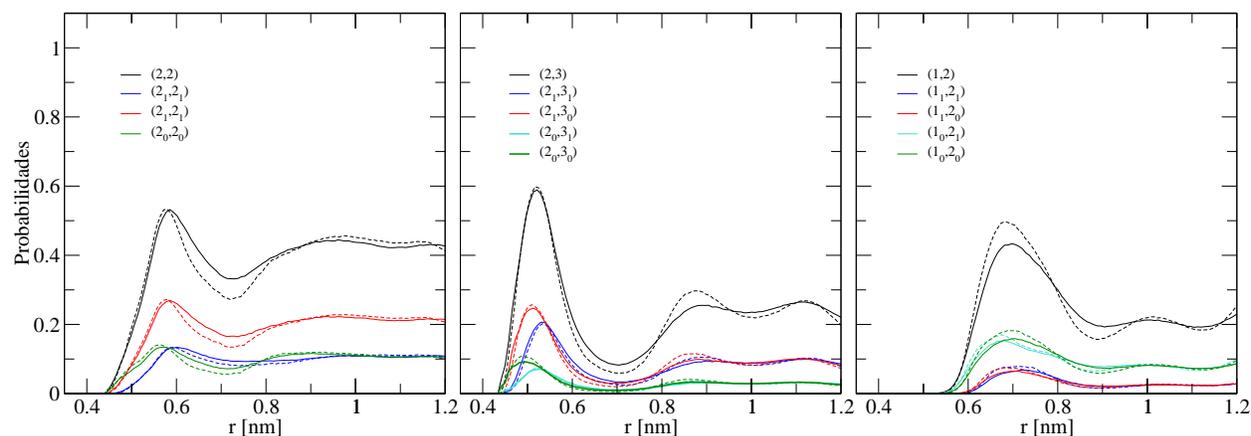
**Figura 3.7:** Función distribución de pares acumulativa de las diferentes subclases para  $CBrCl_3$ . Las líneas verticales denotan la distancia radial que abarca 4 y 12 moléculas.

$$n_{ij} = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r P_{ij}(r') g_{cc}(r') r'^2 dr', \quad (3.2)$$

que se muestran en la Figura 3.7, y representan el número total de moléculas que se encuentran a una distancia  $r$  de una molécula central, con configuración orientacional del tipo  $(i,j)$ . Las figuras revelan el escenario ya descrito por Rey [Rey, 2007, Rey, 2009] en sus estudios sobre  $CCl_4$  y otras moléculas tetraédricas: mientras que a cortas distancias la configuración  $(3,3)$  es la más probable, hay muy pocas de estas conformaciones en el sistema. Es importante notar, que una pequeña rotación de dos moléculas que se encuentren relativamente en la conformación  $(3,3)$ , resulta en una transformación a otra configuración. De hecho, de una conformación  $(3,3)$  se puede pasar a una  $(2,3)$ , al rotar una de las moléculas en  $19.5^\circ$ , o a una  $(2,2)$ , al rotar las dos moléculas consideradas. Esto se ve claramente en la Figura 3.7, que muestra que los primeros cuatro vecinos se encuentran en estas tres conformaciones, pero la conformación  $(3,3)$  aporta la menor contribución.

A medida que la distancia entre moléculas se incrementa, pero permaneciendo aun dentro de los valores que abarcan el primer pico de  $g_{cc}(r)$ , las conformaciones que incluyen un 1 comienzan a aparecer, pues éstas requieren más espacio entre átomos de carbono.

Pardo *et al* [Pardo et al., 2007] presentan un análisis bivariado de las orientaciones

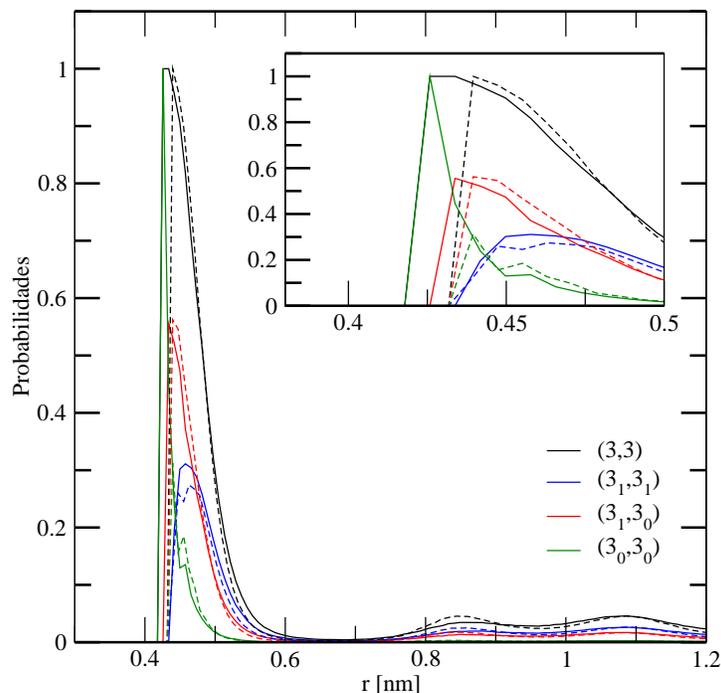


**Figura 3.8:** Probabilidades dependientes de la distancia para cada una de las subclases en las clases (2,2), (2,3) y (1,2). La línea entrecortada corresponde a la fase plástica, la línea continua corresponde a la fase líquida.

relativas de moléculas de  $\text{CCl}_4$  en sus fases plástica (metaestable) y líquida a partir de resultados de experimentos de difracción de neutrones con los que realizan análisis de Monte Carlo Reverso (RMC, por sus siglas en inglés). El análisis bivariado extendido que proponen consiste en el estudio del orden de corto alcance a partir de calcular las funciones distribución angulares  $g_{cc}(\cos\theta, \phi)$  entre moléculas de  $\text{CCl}_4$ ; donde  $\theta$  es el ángulo entre uno de los ejes C-Cl de una molécula y el vector que une los carbonos de dos moléculas, y  $\phi$  es el ángulo que forma la proyección del vector C-C en un plano que tiene como normal al eje C-Cl con el que se mide el ángulo  $\theta$ .

Es importante mencionar que los hallazgos presentados en esta tesis no contradicen el análisis bivariado presentado por Pardo *et al.* [Pardo *et al.*, 2007]. El análisis bivariado discrimina entre conformaciones de forma diferente a las presentadas aquí, y algunas de las conformaciones llamadas (2,3) y (2,2), en las distribuciones bivariadas contribuyen al mismo pico centrado en  $\phi=60^\circ$ ,  $\cos\theta=0.33$ .

Las probabilidades dependientes de la distancia para las orientaciones relativas de  $\text{CBrCl}_3$  desdobladas en las subclases correspondientes, se encuentran graficadas en la Figura 3.8 para las fases plástica y líquida. El análisis se restringe a las configuraciones más abundantes: (2,2), (2,3) y (1,2). El orden relativo para las diferentes subclases es el mismo en ambas fases. También se observa que la proporción relativa a la clase total, de las diferentes subclases es, para toda  $r$ , aproximadamente constante e igual a los valores asintóticos. La principal diferencia está en la posición de los distintos picos correspondientes a las subclases, que ocurren de acuerdo con el tamaño de los átomos involucrados. Por ejemplo, para la clase (2,2), el ordenamiento en  $r$  es  $(2_0, 2_0)$ ,  $(2_1, 2_0)$ ,  $(2_1, 2_1)$ , en los que hay cero, uno o dos átomos



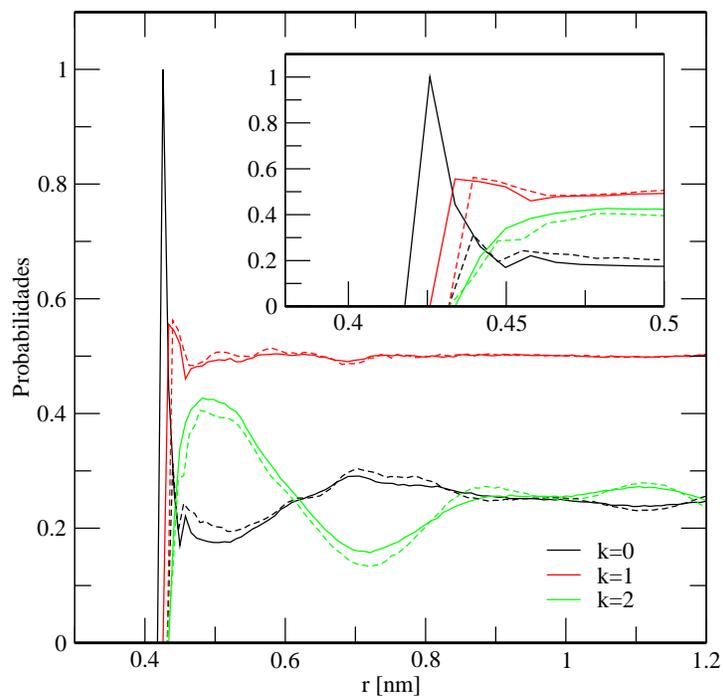
**Figura 3.9:** Probabilidad de ocurrencia de las distintas subclases en la clase (3,3) para  $CBrCl_3$  en la fase líquida (línea continua) y plástica (línea entrecortada).

de bromo entre planos que definen las configuraciones, respectivamente.

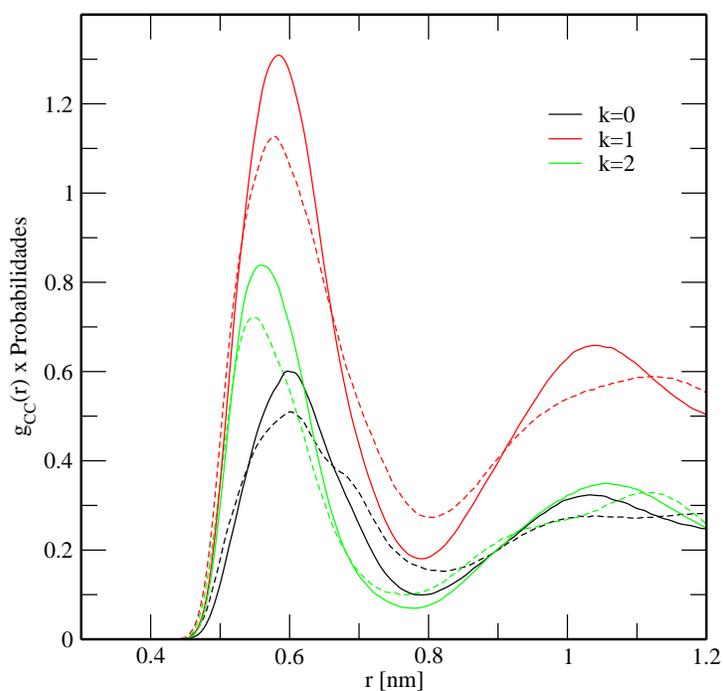
En la Figura 3.9, se muestra la probabilidad dependiente de la distancia para la configuración (3,3), y el orden relativo de las subclases para las fases plástica y líquida. La probabilidad de encontrar este tipo de configuraciones es muy pequeña y sólo relevante a muy cortas distancias, como se muestra en la Figura 3.6. Sin embargo, resulta interesante notar que para el caso del líquido la subclase que ocurre a las más cortas distancias es la que tiene  $k=0$ , mientras que para la fase plástica, las tres subclases son todas capaces de alcanzar aproximadamente la misma corta distancia.

El orden posicional en la red, y su energía térmica más baja, evita un orden definido en las subclases. Este efecto es también reflejado por la probabilidad  $P_k$  de presentar conformaciones con  $k$  átomos sustituidos entre los planos, tal como se muestra en la Figura 3.10.

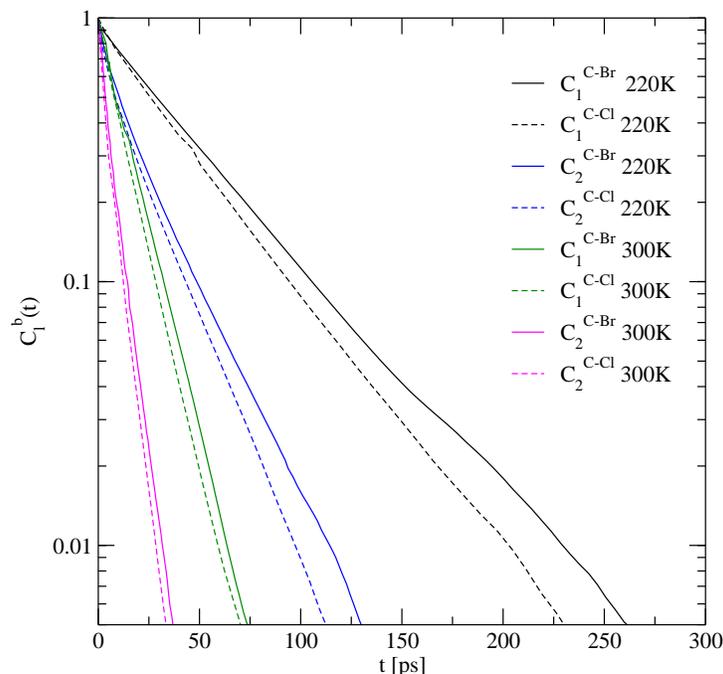
La distancia total dependiente de  $P_k$  es similar para las fases plástica y líquida, pero pequeñas diferencias se observan a cortas distancias. En el líquido claramente es posible que haya moléculas con configuraciones con menos o ningún átomo de bromo entre planos. En la fase plástica con orden cristalino posicional, los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio, y la configuración orientacional que ocurre a la menor distancia es independiente de  $k$ . Sin embargo, como se puede ver en la Figura 3.11, la probabilidad de encontrar un par



**Figura 3.10:** Probabilidades dependientes de la distancia  $P_k$  de que ocurran configuraciones con  $k=0,1,2$  átomos sustituidos entre planos para la fase plástica (línea entrecortada) y la fase líquida (línea continua).



**Figura 3.11:** Función distribución radial multiplicada por las probabilidades dependientes de la distancia  $P_k$  de que ocurran configuraciones con  $k=0,1,2$  átomos sustituidos entre planos para la fase plástica (línea entrecortada) y la fase líquida (línea continua).



**Figura 3.12:** Funciones de correlación rotacionales  $C_l^b(t)$  con  $l=1$  y  $l=2$  para  $b=C-Cl$  y  $b=C-Br$  en la fase líquida (300 K) y plástica (220 K).

de moléculas con  $k=0$  es muy pequeña a cortas distancias.

### 3.3.2. Relajación rotacional: dinámica individual de las moléculas

La dinámica rotacional de sistemas moleculares puede ser investigada mediante el cálculo de las funciones de correlación adecuadas. Para el caso de  $CBrCl_3$ , en esta tesis se calcularon las autocorrelaciones de ligaduras seleccionadas en la molécula. Sean  $\vec{u}^{CBr}$  y  $\vec{u}^{CCl}$  vectores unitarios orientados a lo largo de las ligaduras C-Br y C-Cl respectivamente. Se define la función de correlación rotacional:

$$C_l^b(t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle P_l(\vec{u}_i^b(0) \cdot \vec{u}_i^b(t)) \rangle, \quad (3.3)$$

donde  $P_l$  es el polinomio de Legendre de orden  $l$ ,  $i$  abarca todas las moléculas del sistema, y  $\vec{u}_i^b$  es un vector unitario a lo largo de la ligadura  $b$  de la molécula  $i$ .

El análisis de estas funciones de correlación permite obtener información acerca de las preferencias rotacionales de las moléculas, y las escalas de tiempo asociadas a estas rotaciones.

En la Figura 3.12 se muestran las funciones de correlación  $C_l^b(t)$  para las fases plástica y líquida de  $CBrCl_3$  para los grados de polinomio de Legendre  $l=1,2$ . Todas las funciones

obtenidas decaen monótonamente sobre una escala de tiempo de 10 a 100 ps con un comportamiento aproximadamente exponencial. El sistema líquido muestra un decaimiento más rápido que el de la fase plástica, tal como se espera que suceda. El decaimiento es muy similar para ambos tipos de ligadura, indicando una dinámica semejante en ambos casos.

Los tiempos de correlación  $\tau_l$  para las funciones de correlación  $C_l^b$  pueden ser obtenidos a través de diferentes métodos:

- Ajuste exponencial de las funciones de correlación:  $C_l^b = e^{-\frac{t}{\tau_l}}$ .
- Integración de la función de correlación.
- Tiempo al cual la función decae a  $1/e$ .

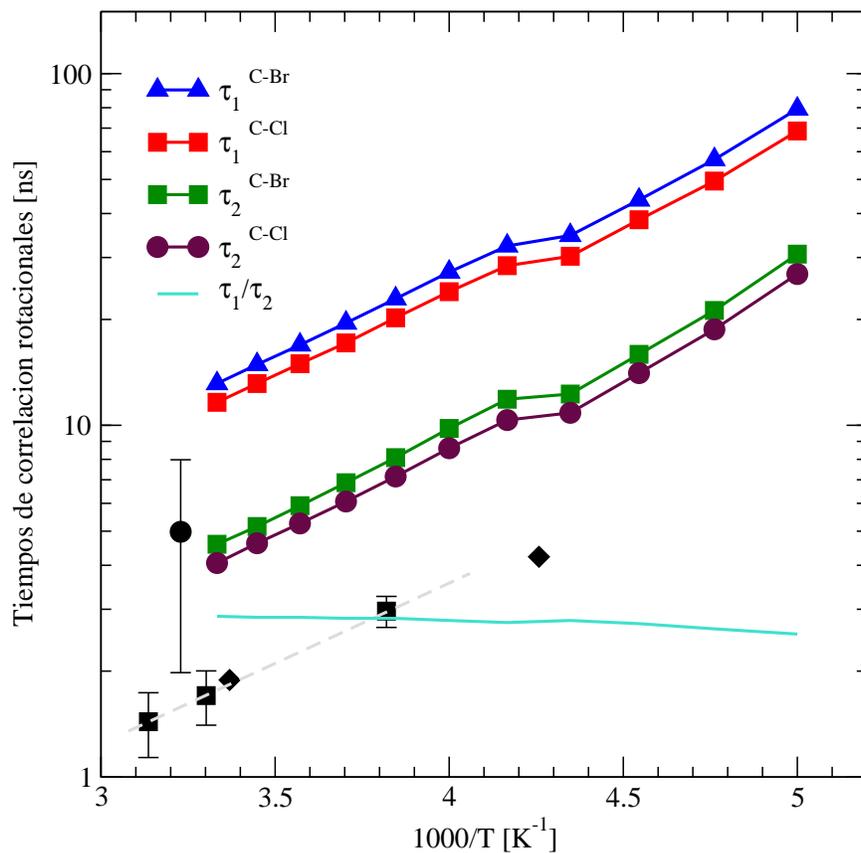
Los tres métodos parten de considerar que las correlaciones tienen la forma funcional  $C_l^b = e^{-\frac{t}{\tau_l}}$ .

Con estos tres métodos se calcularon los tiempos de correlación para las distintas temperaturas simuladas. Con los tres se obtuvieron resultados prácticamente indistinguibles. Los mismos se encuentran graficados en la Figura 3.13, en función de la temperatura en representación tipo Arrhenius, dando una energía de activación de 9.4 kJ/mol. Por comparación, en la figura también se incluyen resultados de otros autores: valores de  $\tau_2$  para  $\text{CCl}_4$ , con una energía de activación de 8.8 kJ/mol [Rey, 2008b, Gillen et al., 1972, O'Reilly et al., 1974] y para  $\text{CBr}_4$  [More et al., 1984], pues no hay valores experimentales disponibles en la literatura para las fases plástica y líquida de  $\text{CBrCl}_3$ .

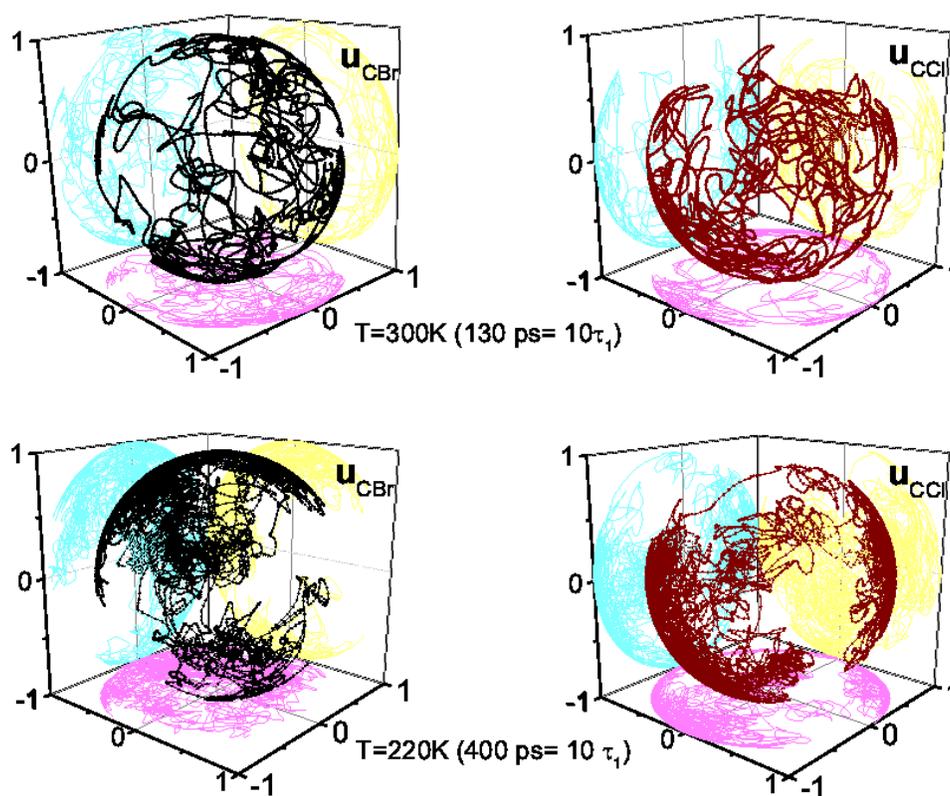
En el modelo de difusión rotacional isotrópica, se asume que la rotación de la molécula ocurre a través de saltos discretos aleatorios de la molécula, en todas las posibles direcciones con igual probabilidad. Entonces, luego de un tiempo de espera mayor al tiempo de correlación las moléculas no muestran una orientación preferencial. Se ha demostrado que para este modelo se cumple la relación  $\frac{\tau_1}{\tau_2} = 3$  [Debye, 1929].

Como puede observarse en la Figura 3.13, para el  $\text{CBrCl}_3$ , este cociente decrece desde 2.9 a altas temperaturas (fase líquida) a 2.5 para la temperatura más baja simulada (fase plástica). Esto indica que el movimiento rotacional es aproximadamente isotrópico en la fase líquida, y que tiende a apartarse de este comportamiento en la fase plástica.

Para verificar el grado de isotropía o anisotropía de las rotaciones se examinó la trayectoria de los vectores de las ligaduras  $\vec{u}^{CBr}$  y  $\vec{u}^{CCl}$  de una de las moléculas. Estas trayectorias y sus tres proyecciones sobre el espacio de coordenadas, se muestran en la Figura 3.14. Queda claro que en la trayectoria de las puntas de los vectores correspondientes a la fase líquida definen una superficie esférica, demostrando que la molécula visita aproximadamente todas



**Figura 3.13:** Tiempos de correlación rotacionales  $\tau_1$  y  $\tau_2$  en las fases plástica ( $T \leq 200$  K) y líquida ( $T \geq 210$  K) de  $CBrCl_3$ , calculados a partir de las funciones de correlación rotacionales  $C_1^b$  y  $C_2^b$  para  $b$  correspondiente a los vectores unitarios  $\vec{u}^{C-Br}$  y  $\vec{u}^{C-Cl}$ . La línea celeste corresponde al cociente  $\tau_1/\tau_2^b$ . En la figura también se incluyen, en negro,  $\tau_2$  obtenidos por otros autores: rombos y cuadrados corresponden a resultados de RMN [Gillen et al., 1972, O'Reilly et al., 1974] y de Dinámica Molecular [Rey, 2008b] para  $CCl_4$ . El círculo corresponde a un valor de  $\tau_2$  para  $CBr_4$  obtenido mediante scattering de neutrones [More et al., 1984].



**Figura 3.14:** Trayectorias de los vectores unitarios  $\vec{u}^{CBr}$  (negro) y  $\vec{u}^{CCl}$  (bordó) de una molécula arbitraria a dos temperaturas  $T=300\text{ K}$  (fase líquida) y  $T=220\text{ K}$  (fase plástica) para  $10\tau_1$ . Los movimientos rotacionales son isotrópicos solamente a altas temperaturas.

las orientaciones posibles durante un tiempo mayor al tiempo de correlación rotacional. Sin embargo, este no es el caso para la fase plástica, donde se observa que solamente algunas regiones de la superficie esférica son alcanzadas por la molécula, indicando que en este caso el movimiento no es isotrópico.

### 3.4. Conclusiones del Capítulo

Mediante simulaciones de Dinámica Molecular clásica se estudiaron el orden de corto alcance y la dinámica de relajación rotacional de  $CBrCl_3$  en las fases plástica y líquida.

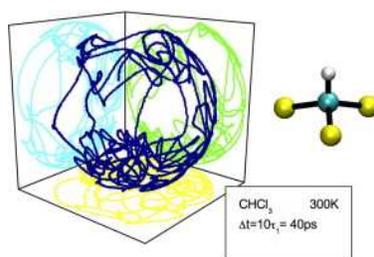
A partir del desarrollo de un método de clasificación, se encontró que el orden es similar en ambas fases. Las únicas diferencias ocurren a separaciones moleculares pequeñas, pero se muestra que separaciones muy pequeñas son poco usuales. Como era de esperarse, dado que el  $CBrCl_3$  tiene forma de tetraedro levemente distorsionado, los resultados para las seis principales clases están en acuerdo cualitativo con las del  $CCl_4$ , que tiene forma tetraédrica perfecta. Sin embargo, se ha demostrado que aunque la configuración (3,3) tiene un máximo a muy cortas distancias, la probabilidad de encontrar dos moléculas a esas distancias es baja. Un fenómeno similar ocurre con las probabilidades  $P_k$  de encontrar  $k=0,1,2$  átomos sustituyentes entre planos. La diferencia entre la fase plástica y líquida es principalmente observada a distancias menores a 0.45 nm, para las cuales la función distribución radial carbono-carbono es casi nula.

La dinámica rotacional se exploró mediante las autocorrelaciones rotacionales dependientes del tiempo de las ligaduras intramoleculares. Se encontró que la dinámica de relajación se corresponde con un modelo difusivo isotrópico para el caso del líquido pero se aparta de este comportamiento cuando la temperatura se disminuye y el sistema transiciona a la fase plástica. Aunque en la literatura no hay datos disponibles acerca de los tiempos de relajación rotacionales del  $CBrCl_3$  a altas temperaturas (en las fases plástica y líquida), los tiempos determinados a partir de las simulaciones son razonables comparados con los datos experimentales para  $CCl_4$  y  $CBr_4$ .

Los principales resultados de este capítulo fueron publicados en 2012 en *The Journal of Chemical Physics*: Nirvana B. Caballero, Mariano Zuriaga, Marcelo Carignano and Pablo Serra. *The plastic and liquid phases of  $CCl_3Br$  studied by molecular dynamics simulations*. J. Chem. Phys., 094515 **136**, 2012. DOI 10.1063/1.3692605.

# CAPÍTULO 4

## Cinética molecular de $\text{CHCl}_3$



### Contenido

---

5.1. Modelo y detalles computacionales . . . . .	90
5.2. Grupos de moléculas . . . . .	91
5.3. Funciones distribución radial . . . . .	91
5.4. Procesos reorientacionales de las moléculas . . . . .	93
5.4.1. Detección de saltos reorientacionales . . . . .	93
5.4.2. Caracterización de saltos reorientacionales . . . . .	95
5.5. Conclusiones del Capítulo . . . . .	103

---

*Se presenta un análisis detallado de la cinética molecular del cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) en un rango de temperaturas que abarca las fases sólida y líquida. Mediante simulaciones de Dinámica Molecular clásica se caracteriza la dinámica rotacional en ambas fases, y se estudia la estructura local en términos de las orientaciones moleculares relativas. Se encontró que en el régimen cristalino las moléculas rotan alrededor de la ligadura C-H, pero las rotaciones son isotrópicas en el líquido, aun bajo condiciones de sobreenfriamiento.*

Los compuestos de la forma  $\text{CXCl}_3$  exhiben una interesante complejidad en el comportamiento de las fases, dependiendo de la naturaleza del átomo sustituido X. Por ejemplo  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$  tienen una fase plástica cristalina intermedia entre el líquido y las fases cristalinas puras [Ohta et al., 1995, Cohen et al., 1979]. Por otro lado, el  $\text{CHCl}_3$  se funde desde la fase ortorrómbica de bajas temperaturas a la fase líquida sin pasar por una fase plástica [Fourme and Renaud, 1966]. Estos compuestos, al igual que otros conformados por moléculas tetraédricas, han recibido considerable atención en los últimos años [Chang et al., 1995, Tironi et al., 1996, Llanta and Rey, 2001, Rey et al., 2000, Rey, 2007, Rey, 2009, Pothoczki et al., 2009, Pothoczki et al., 2010c, Pothoczki et al., 2011, Pothoczki et al., 2010a, Pothoczki et al., 2012].

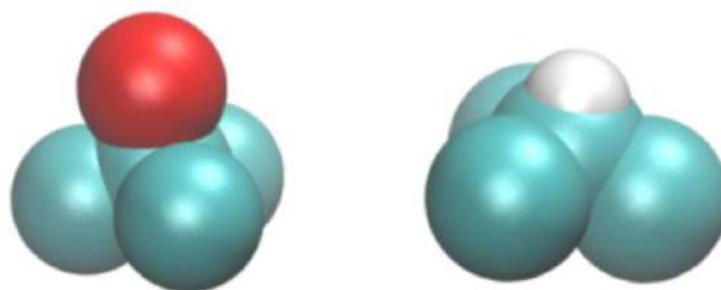
Además de la importancia que estas moléculas tienen debido a su aplicación en la industria y a su impacto ambiental, representan un problema académico interesante [Rey, 2008b, Romano et al., 2010]. En particular, las fases plásticas pueden ser consideradas como modelo simplificado para líquidos que dan lugar a la formación de sistemas vítreos simples. El estudio comparativo del orden local y las correlaciones orientacionales de estos compuestos permite entender los diferentes escenarios microscópicos en las fases sólida y líquida [Pardo et al., 2007, Temleitner and Pusztai, 2010].

En este capítulo se presenta un estudio completo del comportamiento cinético y termodinámico de  $\text{CHCl}_3$ , para el que se recurrió a simulaciones de Dinámica Molecular clásicas (DM) del compuesto en sus fases sólida y líquida.

Como parte de este estudio, se realizaron experimentos de Resonancia Cuadrupolar Nuclear (RCN).

Los resultados obtenidos en este estudio, junto a los resultados del capítulo anterior en el que se analizan los compuestos  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , permiten interpretar el rol del sustituyente X en la familia  $\text{CXCl}_3$ , en la determinación de las fases estables y su impronta en la cinética molecular.

El presente capítulo se divide en varias secciones. En primer lugar, se exponen las motivaciones del trabajo y las características del cloroformo, en la siguiente sección se detalla la forma en la que se realizaron las simulaciones de DM, y cómo se eligió y modificó el potencial de pares para describir las interacciones intermoleculares. Finalmente se presentan los resultados obtenidos, en los que se logra dar una descripción de la cinética molecular del compuesto en las fases sólida y líquida. Se comparan los resultados con previos resultados para moléculas tetraédricas.



**Figura 4.1:** Moléculas de  $CBrCl_3$  y  $CHCl_3$ . Ambas pueden ser modeladas como rígidas. El cloroformo, tiene un peso molecular de 119.39 u. y momento dipolar 1.1 D. El triclorobromometano tiene peso molecular 198.27 u. y momento dipolar 0.21 D.

## 4.1. Simulaciones de Dinámica Molecular

Para realizar simulaciones de DM en el compuesto  $CHCl_3$ , primero se hizo un estudio de la literatura acerca de los potenciales interatómicos utilizados para describir las interacciones moleculares.

Se modelaron las moléculas de  $CHCl_3$  como tetraedros rígidos no regulares, con el átomo de carbono en el centro, los tres átomos de cloro en tres vértices, y el átomo de hidrógeno en el vértice restante. Las interacciones intermoleculares fueron descritas por un potencial de Lennard-Jones (L-J) más un término coulombiano. Los parámetros para las interacciones intermoleculares entre átomos diferentes fueron calculados según las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot.

Muchos conjuntos de parámetros para el  $CHCl_3$  fueron reportados en la literatura: pares  $(\epsilon, \sigma)$  de L-J, cargas y distancias interatómicas; todos ellos ajustados para reproducir diferentes resultados experimentales. Se han escogido seis de estos conjuntos de parámetros para realizar simulaciones de DM y decidir cual de ellos reproduce mejor los resultados experimentales con esta técnica.

Cuatro conjuntos de parámetros de L-J, cargas y distancias interatómicas para la molécula de  $CHCl_3$  fueron tomadas del trabajo de Martin, Muñoz Losa, Fernández Galvan y Aguilar [Martin et al., 2006]. En este trabajo, los autores realizan cálculos de Hartree-Fock (HF) y *Density Functional Theory* (DFT) usando dos conjuntos distintos de parámetros de L-J tomados de la literatura: los parámetros propuestos por Jorgensen, Briggs y Contreras [Jorgensen et al., 1990] y aquellos propuestos por Dietz y Heinzinger [Dietz and Heinzinger, ] (DH). Los autores optimizan la geometría de la molécula en ambas técnicas (HF y DFT). Proponen para los dos conjuntos de parámetros de L-J, dos conjuntos de cargas y distancias interatómicas.

**Tabla 4.1:** *Parámetros del potencial de Lennard-Jones y Coulomb reportados en la literatura para el  $\text{CHCl}_3$ ; en unidades de nm para  $\sigma$ , kJ/mol para  $\epsilon$  y e para la carga  $q$ .*

Referencia	$\sigma_C$	$\epsilon_C$	$\sigma_H$	$\epsilon_H$	$\sigma_{Cl}$	$\epsilon_{Cl}$	$q_C$	$q_H$	$q_{Cl}$
DH HF	0.340	0.427	0.22	0.084	0.344	1.255	0.569	-0.038	-0.177
MDH HF	0.340	0.427	0.28	0.084	0.344	1.255	0.569	-0.038	-0.177
JBC HF	0.380	0.335	0.00	0.00	0.347	1.255	0.569	-0.038	-0.177
Hubel	0.347	0.397	0.28	0.0628	0.352	1.185	0.1801	0.0821	-0.0874
Kovacs	0.320	0.424	0.275	0.1114	0.350	1.455	0.32	0.10	-0.14

**Tabla 4.2:** *Longitud de las ligaduras de la molécula de  $\text{CHCl}_3$  en nm.*

Referencia	$d_{C-H}$	$d_{C-Cl}$	$d_{Cl-H}$	$d_{Cl-Cl}$
DH HF	0.1078	0.1769	0.2337	0.2916
JBC HF	0.1078	0.1769	0.2337	0.2916
Hubel	0.1090	0.1757	0.2351	0.2872
Kovacs	0.1090	0.1757	0.2351	0.2872

Los otros dos conjuntos de parámetros fueron obtenidos de los trabajos de Hubel [Hubel et al., 2006] y Kovacs [Kovacs et al., 1990].

Además se estudió otro conjunto de parámetros, denominado MDH HF (M de modificado) que consiste en los mismos parámetros DH HF, pero con un mayor  $\sigma_H$ . La razón de esta elección se evidenciará en la sección siguiente.

Todos los parámetros de L-J y cargas se encuentran expuestos en la Tabla 4.1 y las distancias interatómicas se muestran en la Tabla 4.2.

Los parámetros de L-J son similares, la principal diferencia es para los parámetros JBC que consideran al átomo de H como una carga puntual, pues los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$  son nulos. Los valores  $\sigma_C$  difieren en un 16 %, mientras que los de  $\epsilon_C$  difieren en un 22 %, los  $\sigma_{Cl}$  en un 2 %, y los  $\epsilon_{Cl}$  en un 19 %.

Los valores para las cargas son bastante diferentes, en el caso del H: DFT y HF la consideran negativa, mientras que Hubel y Kovacs positivas. Los módulos de las cargas difieren en un 60 %. En el caso de C, la diferencia entre cargas es de un 70 %, y las cargas del Cl difieren en un 51 %.

Las distancias propuestas por los autores, entre átomos en la molécula son todas similares.

Con los siete conjuntos de parámetros, se han modelado distintos sistemas de  $\text{CHCl}_3$ . Todos ellos consisten en  $N=4000$  moléculas (20 000 átomos), en cajas cúbicas de volumen  $V=L^3$ .

Se realizaron simulaciones de DM para cada sistema, con condiciones periódicas de

**Tabla 4.3:** Datos obtenidos de las simulaciones para los distintos conjuntos de parámetros evaluados y datos experimentales para el  $\text{CHCl}_3$  obtenidos de [Huntress and Wesley, 1969, Shroeder et al., 1978, Loughnane et al., 1999] para los tiempos de relajación  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , [Kovacs et al., 1989, Kato et al., 2006] para el coeficiente de difusión traslacional  $D$ , [Lide, 2003] para el momento dipolar  $\mu$  y la densidad  $\rho$ .

Referencia	$\tau_1^H$	$\tau_1^{Cl}$	$\tau_2^H$	$\tau_2^{Cl}$	$D$ [ $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\mu$ [D]	$L$ [nm]	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
		[ps]						
DH HF	3.66	3.98	1.32	1.54	2.44	1.19	8.09	1.50
JBC HF	2.91	3.06	1.04	1.22	3.26	1.19	8.27	1.40
Hubel	2.89	3.15	1.11	1.27	3.30	1.10	8.35	1.36
Kovacs	5.42	5.30	1.85	2.02	1.69	1.60	8.12	1.48
MDH HF	3.66	3.75	1.33	1.49	2.43	1.19	8.18	1.45
Experimental	4.1		1.5-1.7		2.33-2.45	1.04	8.12	1.48

contorno usando GROMACS v4.5.6 [van der Spoel et al., 2006, Hess et al., 2008].

La configuración inicial en cada caso consistió en 4000 moléculas orientadas aleatoriamente.

Las ecuaciones de Newton clásicas fueron integradas usando el algoritmo de *leap-frog* con un paso de tiempo de 1 fs. Para obtener una presión razonable bajo condiciones NVT, primero se realizaron simulaciones NPT, con el mismo paso de tiempo, para obtener una apropiada longitud de la caja (volumen) para cada conjunto de parámetros. En las simulaciones en el ensamble NPT, la presión fue controlada con el barostato de Parrinello-Rahman a una presión de referencia de 1 atm, con una constante de tiempo de 0.5 ps y una compresibilidad de  $1.0 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ . La temperatura fue fijada con un termostato de Nose-Hoover a  $T=300$  K.

A partir de estas simulaciones se obtuvo un promedio de la longitud de los lados de la caja en un tiempo de 9 ns (se descartó el primer ns de simulación). Los resultados obtenidos para los diferentes conjuntos de parámetros se muestran en la Tabla 4.3.

Con el valor obtenido para el volumen en estas simulaciones, se realizaron simulaciones bajo condiciones NVT durante 10 ns, con  $N=4000$  y  $T=300$  K. Para todos los cálculos se ha descartado el primer ns de simulación.

Como el primer término no nulo de la interacción eléctrica es la fuerza dipolo-dipolo, no se han considerado correcciones de largo alcance para las interacciones electrostáticas.

Los resultados obtenidos serán expuestos solamente para 4 conjuntos de parámetros, ya que los sistemas con los mismos parámetros de L-J, dan esencialmente los mismos resultados, confirmando que la energía de interacción es dominada por la interacción de L-J, y el término de Coulomb no es significativo, tal y como muestran Martín *et al* [Martín et al., 2006].

Todos los momentos dipolares son más grandes que el experimental, pero los sistemas que mejor lo reproducen son los DFT ( $\mu_{DFT}=1.05$  D).

Las densidades obtenidas para todos los sistemas son similares a la experimental.

## 4.2. Funciones distribución radial

Se calcularon las funciones distribución radial (RDF) entre átomos de carbono y entre átomos de hidrógeno ( $g_{CC}(r)$  y  $g_{HH}(r)$ ) para todos los conjuntos de parámetros. Todas las funciones de distribución radial C-C tienen un parecido semicuantitativo con las obtenidas mediante la técnica de *Reverse Monte Carlo* realizado a partir de datos de difracción de rayos X y de neutrones (RMC/NX) [Pothoczki et al., 2010b]. Lo mismo ocurre con  $g_{HH}(r)$ , excepto por un pico que aparece a cortas distancias, que está ausente en todos los resultados de DM [Pothoczki et al., 2010b]. La RDF obtenida con los parámetros DH HF y JBC HF toma valores no nulos para valores pequeños de  $r$ , a diferencia de lo que se observa en los resultados de RMC/NX. Sin embargo, un pequeño incremento de uno de los parámetros de L-J, de 0.22 a 0.28 nm en  $\sigma_H$ , corrige este hecho, como se observa en la Figura 4.2. Los parámetros modificados se corresponden con el llamado conjunto MDH HF, en la Tabla 4.1.

### Dinámica rotacional y orientacional

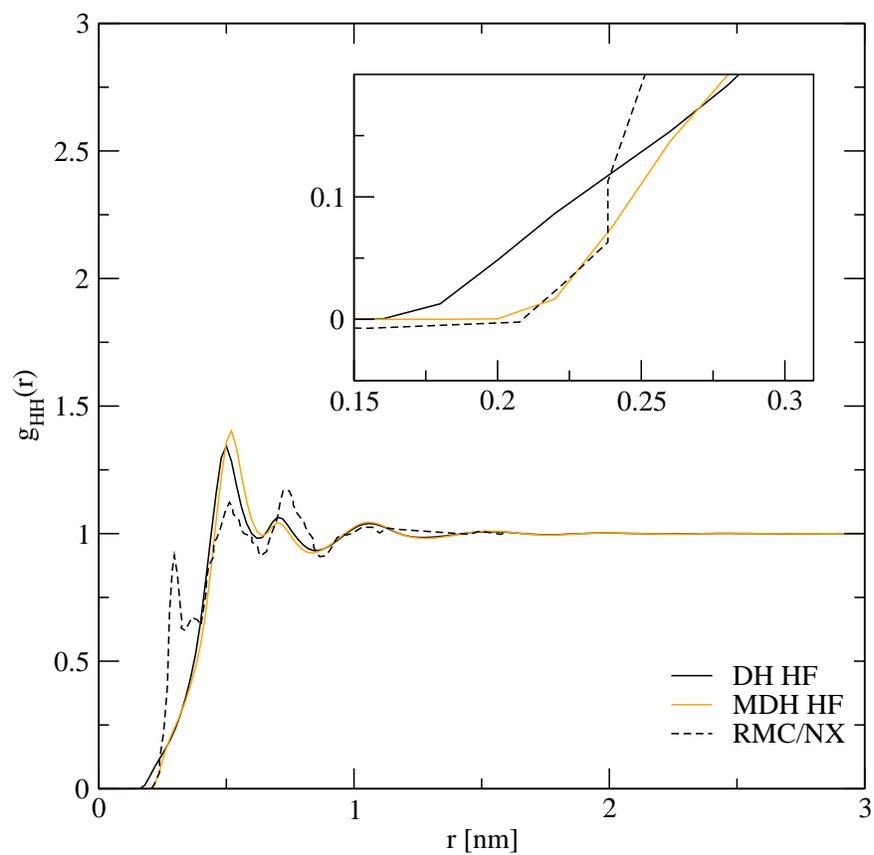
Para todos los sistemas, se han calculado las funciones de correlación  $C_l^b(t)$

$$C_l^b(t) = \frac{1}{N} \sum_i \langle P_l(\vec{u}_i^b(0) \cdot \vec{u}_i^b(t)) \rangle, \quad (4.1)$$

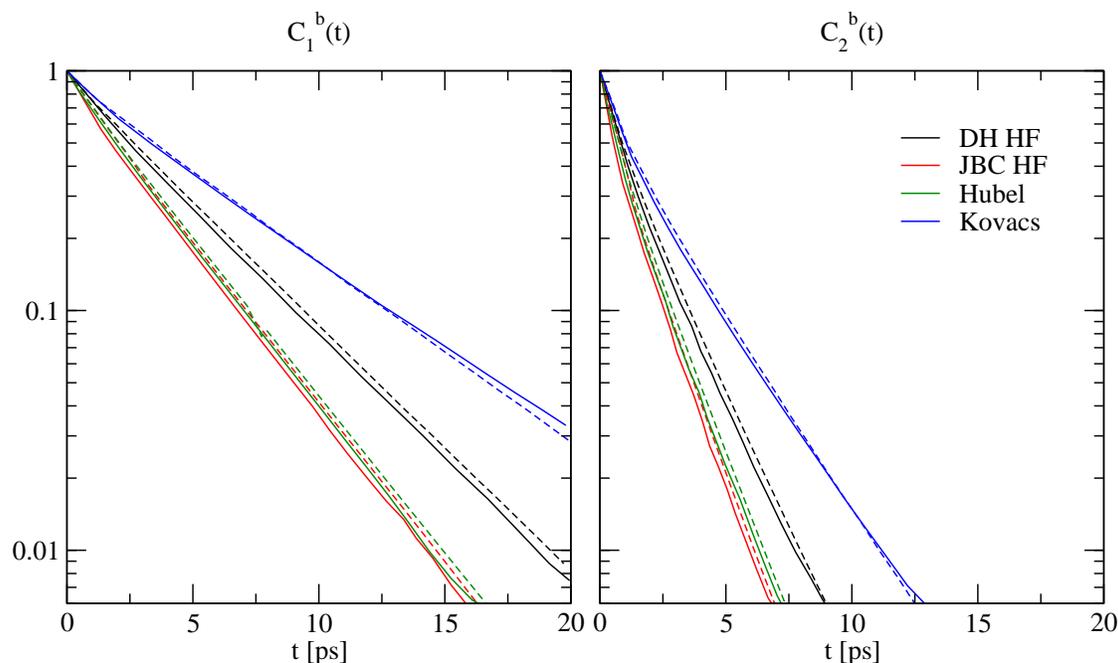
donde  $P_l$  es el polinomio de Legendre de orden  $l$ , y  $b$  da cuenta del átomo de la ligadura C-H o C-Cl en consideración.

En la Figura 4.3 se muestran las funciones de correlación para todas las ligaduras C-Cl, y C-H, para los sistemas DH HF, JBC HF, Hubel y Kovacs. Las funciones de correlación son similares para ambos tipos de ligaduras, indicando que las rotaciones de las moléculas son isotrópicas, al menos a las temperaturas consideradas (se muestran solamente resultados para  $T=300$  K).

Se han obtenido los tiempos de correlación como la integral de las funciones de correlación  $\tau_l^b = \int_0^\infty C_l^b(t) dt$ . Los valores obtenidos para dichos tiempos se encuentran en la Tabla 4.3. Por comparación también se incluyen en la tabla los valores experimentales obtenidos mediante espectroscopía Raman [Shroeder et al., 1978], Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [Huntress and Wesley, 1969] y *Rayleigh Scattering* [Loughnane et al., 1999].



**Figura 4.2:** Funciones distribución radial H-H, obtenidas mediante Dinámica Molecular a  $T = 300$  K (fase líquida) para los conjuntos de parámetros DH HF y MDH HF, comparadas con resultados de difracción de rayos X y de neutrones [Pothoczki et al., 2010b].

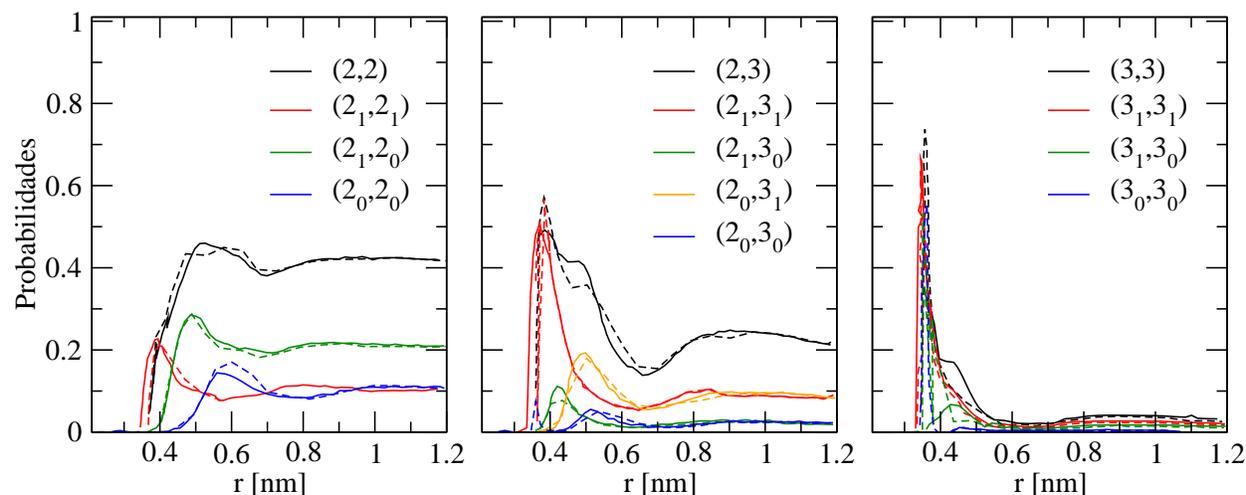


**Figura 4.3:** Funciones de correlación  $C_1$  (a) y  $C_2$  (b) en función del tiempo para los sistemas de  $\text{CHCl}_3$  líquido. Las líneas de guiones corresponden a todas las ligaduras C-Cl. Las líneas continuas corresponden a todas las ligaduras C-H.

También se ha calculado el coeficiente de difusión traslacional  $D$ . Todos los conjuntos de parámetros, excepto DH HF y MDH HF producen un valor del coeficiente de difusión traslacional mayor o menor que los valores obtenidos a 298 K mediante RMN [Kovacs et al., 1989] ( $2.45 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ) y PFG-RMN [Kato et al., 2006] ( $2.33 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ ).

Además se han realizado simulaciones con todos los conjuntos de parámetros a 240 K y 212 K para comparar los valores experimentales de las energías de activación para el coeficiente de difusión traslacional  $D$  y el tiempo de correlación rotacional  $\tau_2$ . Los valores de las energías de activación para  $D$  son 8.6, 9.4, 8.5 y 9.3  $\text{kJ mol}^{-1}$  para los conjuntos de parámetros DH HF, JBC HF, Hubel y Kovacs, mientras que el valor experimental, de los datos de Bender *et al* [Bender and Zeidler, 1971] es 9.0  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Las energías de activación obtenidas de las simulaciones para  $\tau_2$  son 6.5, 6.1, 7.4 y 7.7  $\text{kJ mol}^{-1}$  para los parámetros de simulación DH HF, JBC HF Hubel y Kovacs, mientras que el valor experimental, obtenido mediante RMN [Huntress and Wesley, 1969] está entre 6.6 y 7.5  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Se observa de la Tabla 4.3 que el sistema DH HF es el que muestra el mejor acuerdo general con los datos experimentales presentados. En la misma tabla se puede observar que los resultados asociados a la dinámica son los mismos para los conjuntos DH HF y MDH HF.



**Figura 4.4:** Probabilidades  $P_{ij}(r)$  de ocurrencia de las distintas configuraciones  $(i,j)$  y sus subclases para los sistemas simulados con distintos conjuntos de parámetros: MDH HF (línea continua), DH HF (línea de guiones). También se incluyen resultados de Pothoczki [Pothoczki et al., 2011] (línea de puntos).

### Orden orientacional en $\text{CHCl}_3$ líquido

A continuación se compara la estructura líquida de  $\text{CHCl}_3$  obtenida de simulaciones de DM con el conjunto de parámetros MDH HF, con los resultados de *Reverse Monte Carlo* realizado a partir de datos de difracción de rayos X y de neutrones (RMC/NX) obtenidos por Pothoczki *et al* [Pothoczki et al., 2010b, Pothoczki et al., 2011].

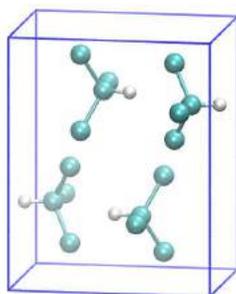
Se muestra la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones (2,2), (2,3) y (3,3) para el  $\text{CHCl}_3$ , como función de la separación entre los átomos de carbono, en las Figuras 4.4 (a), (b) y (c) respectivamente. Por comparación también se incluyen los resultados de RMC/NX de Pothoczki *et al* [Pothoczki et al., 2011], que resultan completamente consistentes con los factores de estructura obtenidos mediante medidas de difracción de neutrones y rayos X.

De todos los conjuntos de parámetros analizados, MDH HF es el único que presenta excelente acuerdo con los resultados experimentales y de RMC/NX.

## 4.3. Resultados

Una vez establecido el modelo para simular un sistema compuesto por moléculas de cloroformo, se realizaron simulaciones de DM en las fases sólida y líquida en el ensamble NPT, usando GROMACS v.4.5.6 [Hess et al., 2008].

Las ecuaciones dinámicas fueron integradas usando el algoritmo de integración *leap-frog*



**Figura 4.5:** Celda unidad ortorrómbica correspondiente al grupo espacial  $Pnma$  62 con cuatro moléculas de  $\text{CHCl}_3$ .

con un paso de tiempo de 1 fs. El sistema simulado consistió de 3920 moléculas (19600 átomos), se aplicaron condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones cartesianas, y un radio de corte esférico se impuso a una distancia de 2 nm para todas las interacciones. La temperatura fue controlada con el algoritmo de rescaleo de velocidades con una constante de tiempo de 0.2 ps, y la presión se mantuvo constante a 1 atm mediante un barostato anisotrópico de Berendsen con una constante de tiempo de 0.5 ps y una compresibilidad de  $7 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ .

Las simulaciones de DM para la fase sólida de  $\text{CHCl}_3$  se realizaron a partir de usar como condición inicial la estructura determinada a partir de difracción de rayos X. La estructura cristalina del cloroformo es ortorrómbica y corresponde al grupo espacial  $Pnma$  62, con cuatro moléculas por celda unidad, esquematizadas en la Figura 4.5.

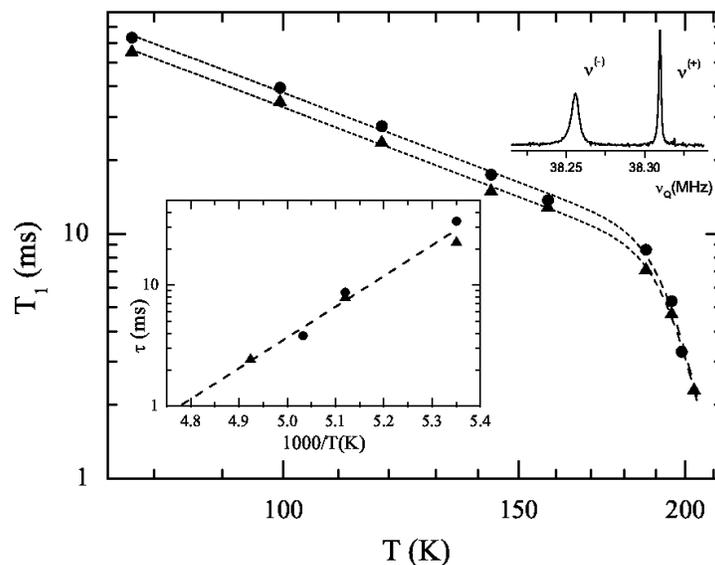
La temperatura de ebullición a presión atmosférica es 210 K. Los parámetros de red, determinados a 185 K son  $a=0.7485 \text{ nm}$ ,  $b=0.9497 \text{ nm}$  y  $c=0.5841 \text{ nm}$  [Fourme and Renaud, 1966].

Las configuraciones iniciales para las simulaciones en la fase cristalina consistieron en sistemas cristalinos perfectos de  $10 \times 7 \times 14 = 980$  celdas unidad, que incluyen  $980 \times 4 = 3920$  moléculas. Estas configuraciones fueron relajadas a cada temperatura con simulaciones cortas en el ensamble NVT por 100 ps.

**Tabla 4.4:** Distancias y parámetros para el potencial intermolecular de  $\text{CHCl}_3$ .

	$\epsilon$ [kJ/mol]	$\sigma$ [nm]	q [e]	distancia[nm]
C	0.427	0.340	0.569	C-Cl 0.1769
Cl	1.255	0.344	-0.177	C-H 0.1078
H	0.084	0.280	-0.038	Cl-H 0.2337

En el apartado anterior se detalla como se llegó a definir el potencial intermolecular. En resumen, luego de varias pruebas en las fases sólida y líquida, se adoptó una variación



**Figura 4.6:**  $^{35}\text{Cl}$  tiempos de relajación Spin-red de  $\nu^{(+)}$  (círculos) y  $\nu^{(-)}$  (triángulos). La subfigura superior a la derecha muestra el espectro de Resonancia Cuadrupolar Nuclear a 77 K. La subfigura recuadrada, abajo a la izquierda muestra los tiempos  $\tau$  de correlación reorientacionales extraídos de los datos de  $T_1$ .

del modelo originado por Dietz y Heinzinger [Dietz and Heinzinger, ], con cargas atómicas que resultan de optimizar la geometría HF/aug-cc-pVDZ [Martin et al., 2006]. Este modelo de 5 sitios para moléculas de  $\text{CHCl}_3$  se basa en un tetraédro rígido distorsionado, con el átomo de carbono en el centro, tres átomos de cloro en los tres vértices y un átomo de hidrógeno en el vértice remanente. Las interacciones intermoleculares fueron descritas por potenciales de Lennard-Jones (L-J) más un término de Coulomb. Los parámetros de L-J ( $\epsilon, \sigma$ ) para interacciones entre átomos de diferentes especies fueron determinadas usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (Ecuaciones (2.49) y (2.50)). Los parámetros y la geometría del modelo se encuentran en la Tabla 4.4.

### 4.3.1. Resultados experimentales

Para determinar los tiempos de correlación correspondientes a los saltos rotacionales de  $\text{CHCl}_3$ , se midieron los tiempos de relajación de RCN de spin red,  $T_1$ , entre 77 K y el punto de ebullición a 210 K. En la fase sólida, el espectro del cloroformo exhibe solamente dos líneas de RCN con un cociente de intensidad 2:1, como se observa en la subfigura dentro de la Figura 4.6.

Estas dos líneas corresponden a los dos átomos de cloro no equivalentes en la celda unidad asimétrica, así como lo revelan los estudios cristalográficos de Fourme y Reunaud

[Fourme and Renaud, 1966]. Los tiempos de relajación obtenidos mediante RCN para las dos líneas se muestran en la Figura 4.6.

Por debajo de los 180 K los datos para  $T_1$  muestran una débil dependencia con la temperatura ( $T^{-2}$ ), mientras que por arriba de 180 K, tienen el comportamiento característico de procesos térmicamente activados [Chihara and Nakamura, 1980].

En cristales moleculares, y para moléculas rígidas, la relajación cuadrupolar es usualmente debida a dos tipos de mecanismos: una contribución debida a los fonones o a las libraciones moleculares [Woessner and Gutowsky, 1963], y una contribución rotacional resultante de los lentos saltos reorientacionales de las moléculas entre posiciones equivalentes [Alexander and Tzalmona, 1965].

Así, las tasas de relajación para cada núcleo que participa en la reorientación, pueden ser descritas por la suma de dos procesos independientes.

Para una molécula *threefold symmetric* se cumple [Chihara and Nakamura, 1980]:

$$T_1^{-1} = aT^2 + \frac{3}{4\tau(T)}, \quad (4.2)$$

entonces, a partir de los datos para  $T_1$ , y restando la contribución de fonones, es posible calcular los tiempos de correlación  $\tau$ . Los mismos se encuentran graficados en la Figura 4.6.

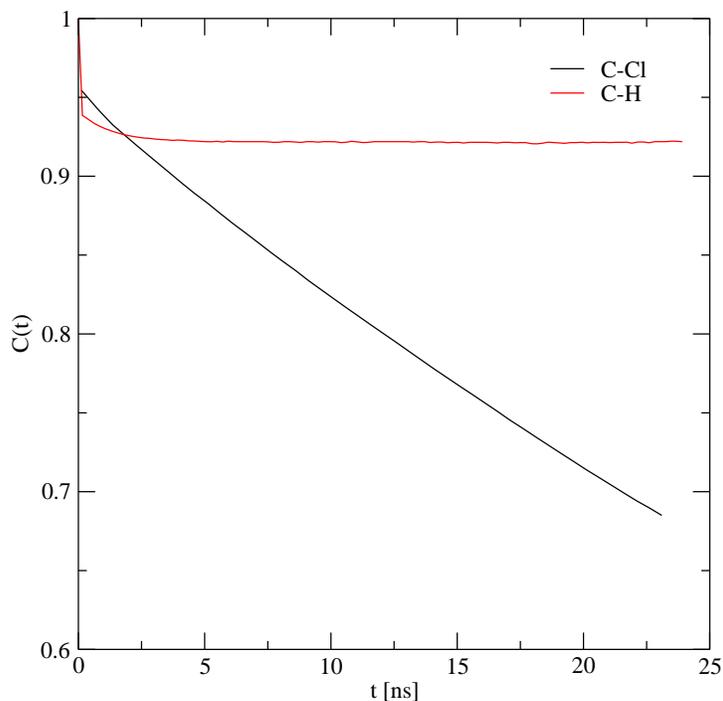
### 4.3.2. Simulaciones de Dinámica Molecular

#### Temperatura de fusión

Para estimar la temperatura de fusión del modelo simulado mediante DM se realizaron varios pruebas, comenzando por la verificación de la estabilidad de la fase cristalina como función de la temperatura. Se halló que a 240 K el sistema se mantiene sólido hasta más de 50 ns de simulación. Aumentando en 10 K la temperatura, a 250 K el sistema licúa en menos de 1.5 ns. Como una estructura cristalina tan pequeña como la simulada se espera que persista sólida aun bajo condiciones de sobrecalentamiento, 250 K representa un límite superior para la temperatura de fusión del modelo de  $\text{CHCl}_3$ .

A continuación se estudió la estabilidad de un sistema sólido en contacto con otro líquido: se encontró que el sistema licúa a 180 K, pero permanece estable por más de 50 ns a 160 K y temperaturas menores. En este caso, esta última temperatura representa una cota inferior para la temperatura de fusión, ya que las fluctuaciones, que son relativamente grandes debido al pequeño tamaño intrínseco del sistema, tienden a favorecer la fase de mayor entropía.

De esta forma, la temperatura de fusión del modelo se encuentra entre 250 y 160 K. Este



**Figura 4.7:** Funciones de autocorrelación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Cl (línea negra) y C-H (línea roja) para cloroformo sólido sobrecalentado a 240 K.

es un amplio intervalo de temperaturas, pero resulta suficiente para el tipo de análisis que se realiza.

Las mediciones de RCN, muestran que el tiempo de relajación orientacional es  $\tau^*=1$  ms a 205 K. Este tiempo resulta en esencia infinito para una simulación atomística, por lo que es imposible hacer una comparación directa entre las simulaciones y el experimento. Sin embargo, en simulaciones de 50 ns, es posible observar reorientaciones moleculares, que se hacen más frecuentes a medida que se incrementa la temperatura. En todos los casos, estos movimientos de reorientación son saltos repentinos entre posiciones equivalentes, en los que la molécula realiza rotaciones de 120 grados alrededor de la ligadura C-H. Como resultado, las funciones de autocorrelación de las ligaduras C-H no decaen con el tiempo, salvo por un pequeño decaimiento a muy cortos tiempos, debido a las libraciones moleculares.

Los saltos de 120 grados mediante los que la molécula se reorienta de forma repentina, se reflejan en la función de autocorrelación, a través de un lento decaimiento de las funciones de autocorrelación de las ligaduras C-Cl, como se observa en la Figura 4.7.

Se analizó la dinámica de saltos rotacionales para un tiempo total  $t_0=50$  ns. Para ello, se asumió que las rotaciones de una única molécula siguen una distribución de Poisson caracterizada por la tasa experimental de rotaciones, es decir:

**Tabla 4.5:** Rotaciones moleculares en  $\text{CHCl}_3$  sólido.  $k_R$  es el número de moléculas que rotan al menos una vez en una simulación de  $t_0=50$  ns.  $P(k_R)$  es la correspondiente probabilidad, calculada a partir del tiempo de relajación experimental, y  $\tau_{Cl}$  es el tiempo de relajación de las ligaduras moleculares C-Cl, calculados a partir de las simulaciones de Dinámica Molecular.

T [K]	$k_R$	$P(k_R)$	$\tau_{Cl}$ [ps]
190	0	0.822	-
200	1	0.161	-
205	2	0.016	-
210	10	$10^{-14}$	$1.5 \times 10^7$
215	33	$10^{-61}$	$4.7 \times 10^6$
220	72	$10^{-156}$	$3.0 \times 10^6$
230	>100	$<10^{-230}$	$5.1 \times 10^5$
240	>100	$<10^{-230}$	$8.9 \times 10^4$

$$\lambda = 5 \times 10^{-5} = \frac{t_0}{\tau^*}. \quad (4.3)$$

La probabilidad de que una molécula salte al menos una vez

$$p = 1 - e^{-\lambda} = 5 \times 10^{-5}, \quad (4.4)$$

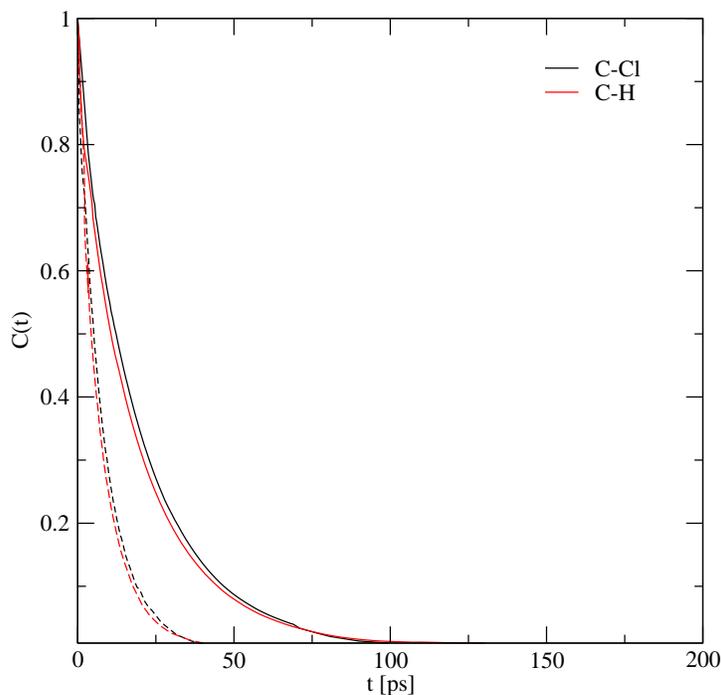
es tomada como la probabilidad de éxito en una distribución binomial, considerando  $N=3920$  realizaciones independientes.

La probabilidad de que  $k_R$  moléculas salten al menos una vez durante el tiempo simulado  $t_0$ , se encuentra tabulada en 4.5. La tabla también incluye los tiempos de relajación  $\tau_{Cl}$  calculados a partir de las funciones de autocorrelación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Cl. Estos tiempos de correlación, más largos que los tiempos de simulación, fueron estimados a partir del ajuste de las funciones de autocorrelación, asumiendo un decaimiento exponencial.

El valor de expectación para el número de moléculas que realizan al menos un salto es

$$Np = 0.196,$$

que aproximadamente coincide con el número de moléculas que saltan al menos una vez, observadas en la simulación a 200 K. Más aun, a medida que la temperatura se incrementa por encima de 210 K, el número de saltos moleculares se incrementa dramáticamente, y por lo tanto no puede ser explicado en términos del tiempo de relajación experimental bajo condiciones del sistema previas a la fusión.



**Figura 4.8:** Funciones de autocorrelación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Cl (línea negra) y C-H (línea roja) para cloroformo líquido a 190 K (líneas continuas) y 240 K (líneas entrecortadas).

Esta colección de resultados, las cotas para la temperatura de fusión del modelo junto al análisis de probabilidades apuntan a una temperatura del modelo simulado muy similar a la temperatura de fusión experimental de 210 K.

### Dinámica rotacional

Las rotaciones moleculares en la fase sólida son esencialmente alrededor de la ligadura C-H. Esto es claro a partir de la observación de las funciones de autocorrelación exhibidas en la Figura 4.7 para el sólido sobrecalentado a 240 K. Ambas correlaciones muestran un decaimiento rápido inicialmente, desde 1 hasta un valor aproximadamente igual a 0.95 debido a las libraciones moleculares, pero la ligadura C-H se mantiene en la misma dirección, mientras que las ligaduras C-Cl relajan debido a saltos moleculares esporádicos. La pregunta que surge es cuándo esta anisotropía en las rotaciones se preserva luego de que el sistema pasa a la fase líquida. En la Figura 4.8 se muestran las curvas correspondientes para un sistema líquido estable a 240 K, y a condiciones sobreenfriadas a 190 K. Los dos sistemas muestran una tasa similar para las rotaciones alrededor de las distintas ligaduras. La desaparición de la anisotropía rotacional es posible debido a una disminución en la densidad del sistema de

aproximadamente en un 10 % cuando pasa de la fase sólida a la líquida.

Con el objetivo de comprender cuáles son los arreglos moleculares luego de la fusión, que dan lugar a un decrecimiento en la densidad, se analizaron las funciones distribución de pares  $g(r)$ , para distintos pares de átomos. En particular, en la Figura 4.9, se muestra esta función para los pares C-H y C-Cl.

Las curvas correspondientes a la fase sólida a 190 K, muestran un patrón de múltiples picos correspondientes a la estructura cristalina. Las funciones de correlación de pares para el sistema líquido revelan la estructura local, que no permanece a una distancia mayor a 1.5 nm. De aquí se desprende que, a medida que el sistema licúa, la fuerte asociación  $\text{C}\cdots\text{H}$  en la fase sólida se pierde, resultando en una expansión del volumen. Esta afirmación, queda aun más clara cuando se analiza la función  $g_{\text{CH}}(r)$ . Esta función tiene un pico distintivo en  $r=0.38$  nm en la estructura sólida, que desaparece por completo en el líquido, haciendo emerger otro en  $r=0.46$  nm.

Las correlaciones de pares C-C también reflejan la expansión del volumen, que, a una dada temperatura, provee suficiente espacio para que las moléculas puedan rotar sin un eje preferencial. La fuerte asociación  $\text{C}\cdots\text{H}$ , es resultado de las interacciones electrostáticas a cortas distancias.

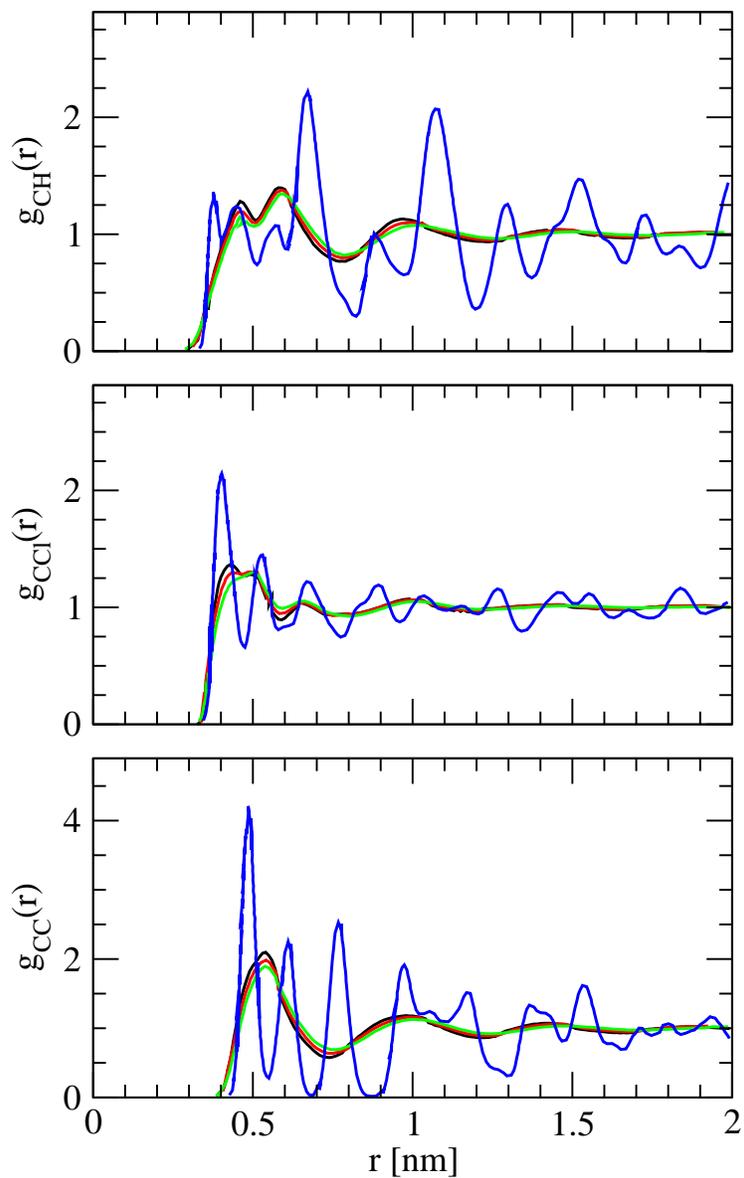
Un análisis más detallado de la estructura local del líquido, basado en un criterio geométrico, puede obtenerse de clasificar las orientaciones moleculares según el criterio expuesto en el Capítulo 3 de esta tesis. El mismo sirve para analizar sistemas de moléculas tetraédricas  $\text{ZY}_{i,4}$ , donde los cuatro átomos Y pueden ser de distinto tipo. La idea se basa en considerar el número de átomos Y entre dos planos paralelos que contienen los átomos Z de las moléculas consideradas. Dependiendo de este número y a qué moléculas pertenecen estos átomos Y, se pueden definir seis clases diferentes de arreglos moleculares: (1,1), (1,2), (1,3), (2,2), (2,3). Los números se refieren a la cantidad de átomos de cada molécula localizados entre ambos planos. Las probabilidades de estas clases diferentes, cuando la distancia entre los dos átomos Z es  $r$ , se denotan por  $P_{(i,j)}(r)$ .

Cuando se estudió el  $\text{CBrCl}_3$  en esta tesis, se propuso que una cantidad más significativa es el producto:

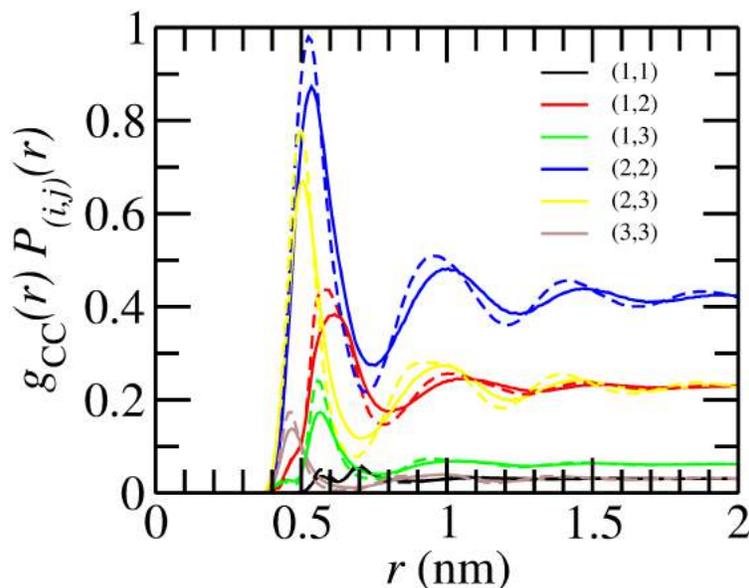
$$g_{\text{CC}}(r) \times P_{(i,j)}(r),$$

que produce funciones distribución radiales parciales, pues directamente remueve aquellas configuraciones que aportan contribuciones despreciables a la estructura total del sistema.

En la Figura 4.10 se muestran las funciones  $g_{\text{CC}}(r) \times P_{(i,j)}(r)$  para el sistema líquido a 190 y 300 K. No se observan diferencias significativas entre los dos casos, más que la esperada



**Figura 4.9:** Funciones distribución de pares para CH (panel superior) CCl (panel intermedio) y CC (panel inferior). Las líneas negras, rojas y verdes corresponden al sistema en la fase líquida a 190 K, 240 K y 300 K, respectivamente. Las líneas azules corresponden a la fase sólida a 190 K.



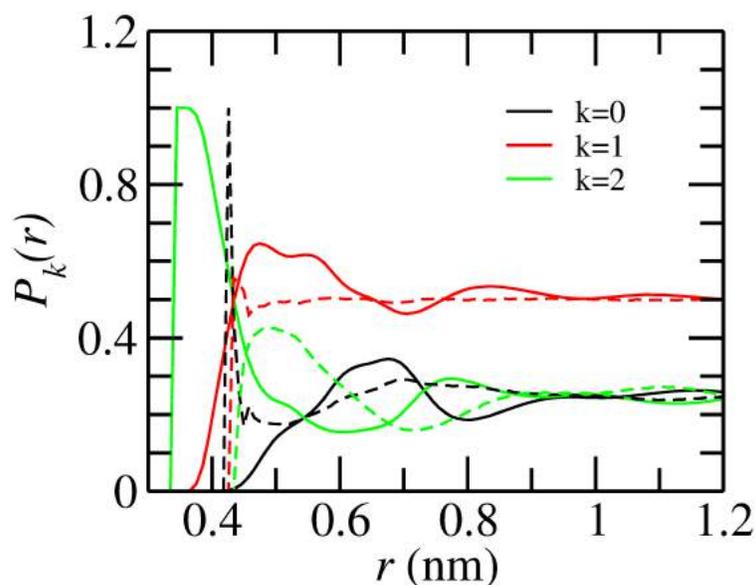
**Figura 4.10:** Probabilidades de encontrar distintas orientaciones relativas entre moléculas vecinas en la fase líquida a 190 K (línea entrecortada) y 300 K (línea continua).

mayor suavidad de las curvas en la estructura líquida.

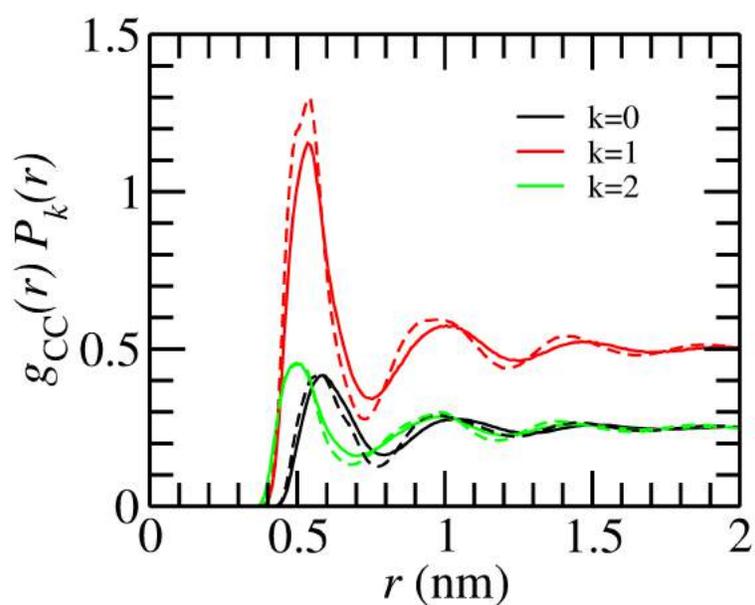
A cortas distancias, las configuraciones más probables son la (2,2) y la (2,3). Las configuraciones (3,3) son significativas a muy cortas distancias, y (1,3) y (1,2) tienen su contribución máxima a mayores separaciones intramoleculares. Este patrón general, y orden relativo de las diferentes orientaciones moleculares es remarcadamente similar al observado para el caso de  $\text{CBrCl}_3$ , con un átomo sustituyente mucho más grande.

Más información acerca del orden molecular local puede ganarse a partir de analizar la probabilidad  $P_k$  de encontrar  $k$  átomos sustituyentes ( $k=0,1,2$ ) entre los planos paralelos definidos por los átomos de carbono de las moléculas cercanas. Más aun, el tamaño del átomo sustituyente puede tener cierta importancia para estas probabilidades, por lo que los resultados se comparan con los cálculos expuestos en el Capítulo 3 para el  $\text{CBrCl}_3$ .

En la Figura 4.11 se muestran las probabilidades  $P_k$  para los dos sistemas a 300 K. Mientras que para el átomo sustituido hidrógeno es máxima  $P_2$  a las distancias más cortas, para el caso del bromo,  $P_0$  es la configuración más probable. Este hecho puede ser entendido a partir de argumentos puramente geométricos. Como el átomo de hidrógeno es mucho más pequeño que los átomos de cloro, la forma en la que se orientan las moléculas más cercanas ocurre con una configuración (1,1), en la que los átomos de hidrógeno quedan enfrentados entre los planos. Como el átomo de bromo es considerablemente más grande que el cloro, la configuración en la que se orientan las moléculas más cercanas resulta ser la (3,3), con los átomos de bromo orientados hacia lados opuestos de los planos. Interesantemente, esta



**Figura 4.11:** Probabilidades de encontrar distintas orientaciones relativas entre moléculas vecinas para  $\text{CHCl}_3$  (línea continua) y  $\text{CBrCl}_3$  (línea entrecortada) en la fase líquida a 300 K.



**Figura 4.12:** Producto de las probabilidades condicionales  $P_k$  y las funciones de distribución radial C-C para  $\text{CHCl}_3$  a 190 K (línea entrecortada) y 300 K (línea continua).

diferencia desaparece cuando se pesan las probabilidades con la función de distribución de pares  $g_{CC}(r)$ , como se muestra en la Figura 4.12, para el sistema líquido a 190 y 300 K, que muestra una remarcable similitud con las curvas correspondientes para  $\text{CBrCl}_3$ .

Para grandes separaciones intermoleculares, las probabilidades van hacia 0.5 para  $k=1$

y 0.25 para  $k=0$  y  $k=2$ . Estos son los valores esperados para los números relativos de las diferentes especies atómicas del sistema. A corto rango, las configuraciones más probables son aquellas con  $k=1$ .

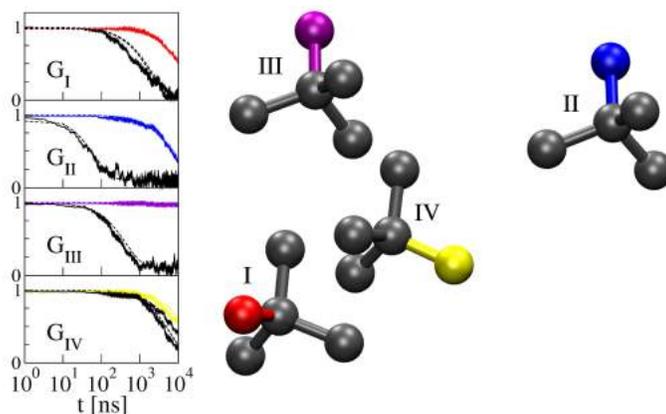
#### 4.4. Conclusiones del Capítulo

Un análisis comparativo de los hallazgos en la investigación de  $\text{CHCl}_3$  en esta tesis con  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBrCl}_3$  permiten arribar a conclusiones generales. La diferencia esencial entre estas tres moléculas es el tamaño de los átomos sustituyentes. La estructura tetraédrica perfecta tiene una fase intermedia plástica cúbica centrada en las caras entre la fase sólida de bajas temperaturas, y el líquido. Sustituyendo un átomo de cloro por un átomo de bromo (más grande) preserva la fase plástica intermedia. Sin embargo, la sustitución con un átomo de hidrógeno, mucho más pequeño, suprime completamente la fase plástica. La dinámica de la fase sólida de  $\text{CHCl}_3$  es cualitativamente diferente a la de los otros dos compuestos: mientras las rotaciones alrededor de todas las ligaduras se observan en  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , solo rotaciones alrededor de la ligadura C-H son posibles en el caso presente.

Los principales resultados de este capítulo, fueron publicados en *Chemical Physics Letters* en 2013: Nirvana B. Caballero, Mariano Zuriaga, Marcelo Carignano and Pablo Serra. *Molecular kinetics of solid and liquid  $\text{CHCl}_3$* . Chem. Phys. Lett., 69-73 **585**, 2013. DOI 10.1016/j.cplett.2013.08.105.

# CAPÍTULO 5

## Heterogeneidad dinámica en la fase monoclínica de $\text{CCl}_4$



### Contenido

---

6.1. Modelo y detalles computacionales . . . . .	107
6.2. Análisis de las condiciones iniciales . . . . .	108
6.3. Factor de estructura . . . . .	111
6.4. Funciones distribución radial . . . . .	111
6.5. Procesos reorientacionales de las moléculas . . . . .	114
6.5.1. Tiempos de correlación rotacionales . . . . .	118
6.6. Simulaciones de Monte Carlo . . . . .	120
6.7. Conclusiones del Capítulo . . . . .	127

---

*El tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) en uno de los compuestos más simples con una fase monoclinica estable y una rica dinámica rotacional. Experimentos recientes de Resonancia Cuadrupolar Nuclear revelan que la dinámica del  $\text{CCl}_4$  es similar a la de los otros miembros de la familia de compuestos isoestructurales  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , sugiriendo que las características universales de relajación de los vidrios canónicos, como las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  también están presentes en materiales no formadores de fases vítreas. Mediante simulaciones de Dinámica Molecular, en este capítulo, se estudia la dinámica rotacional de la fase monoclinica de  $\text{CCl}_4$ .*

El escenario actualmente aceptado para los vidrios canónicos incluye diferentes mecanismos de relajación que están universalmente presentes en todos los sistemas. Experimentalmente, estos diferentes mecanismos son claramente revelados por el espectro dieléctrico que muestra un pico ancho a bajas frecuencias, llamado relajación  $\alpha$  [Schneider et al., 2000, Lunkenheimer and Loidl., 2002] y un pico a más altas frecuencias, usualmente llamado relajación  $\beta$  de Johari-Goldstein [Affouard et al., 2005, Ngai and Paluch, 2004, Pardo et al., 2006, Johari and Goldstein, 1970, Ngai, 1998, Schneider et al., 2000, Johari et al., 2002, Johari, 1973, Capaccioli et al., 2007, Capaccioli and Ngai, 2011, Jimenez-Ruiz et al., 1999, Jiménez-Ruiz et al., 1999].

La relajación  $\alpha$  es generalmente atribuida a procesos que involucran dinámicas cooperativas de regiones de moléculas [Schneider et al., 2000, Lunkenheimer and Loidl., 2002]. Por otro lado, El origen microscópico de la relajación  $\beta$  todavía genera un amplio debate dentro de la comunidad científica [Ngai and Paluch, 2004, Pardo et al., 2006, Johari and Goldstein, 1970, Ngai, 1998, Schneider et al., 2000, Johari et al., 2002, Johari, 1973, Capaccioli et al., 2007, Capaccioli and Ngai, 2011, Jimenez-Ruiz et al., 1999]. Los modelos propuestos explican este pico como consecuencia de la no uniformidad del estado vítreo, involucrando solamente regiones locales en las que las moléculas pueden difundir (islas de movilidad). Una explicación alternativa, atribuye el fenómeno de relajación secundaria a reorientaciones de ángulos pequeños de todas las moléculas [Romanini et al., , Voguel and Rossler, 2000, Voguel and Rossler, 2001].

Los sistemas con orden cristalino traslacional, pero con grados de libertad rotacionales también exhiben un comportamiento vítreo. Como en estos casos un tipo de grado de libertad está completamente ausente, estos sistemas representan modelos simplificados en los que testear conceptos teóricos en la dinámica vítreo [Drozd-Rzoska et al., 2006,

Martinez-Garcia et al., 2011b, Martinez-Garcia et al., 2011a, Martinez-Garcia et al., 2010].

Los compuestos de moléculas del tipo  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ , con  $n=0,1,2$  son ejemplos de sistemas con estas características [Zuriaga et al., 2009, Zuriaga et al., 2012, Caballero et al., 2012]. Éstos presentan una serie de transiciones sólido-sólido atribuidas a la habilidad de las moléculas de adquirir grados de libertad rotacionales a medida que se aumenta la temperatura. Todos estos compuestos cristalizan desde el líquido a una fase *fcc*. Una mayor reducción de la temperatura, da lugar a una fase monoclinica de tipo *C2/c* [Pardo et al., 1999, Pardo et al., 2001a, Pardo et al., 2001b, Pardo et al., 2000, Pothoczki et al., 2012]. Los casos con  $n=1$  y  $n=2$  exhiben una transición vítrea a 90 K que es claramente visible mediante el uso de técnicas calorimétricas, y su estructura muestra desorden en las posiciones de los átomos de cloro y bromo [Ohta et al., 1995, Binbrek et al., 1999]. El caso  $n=0$  no puede presentar tal desorden, y de hecho, la curva calorimétrica no muestra una transición vítrea a bajas temperaturas [Ohta et al., 1995].

El espectro dieléctrico de  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  fue reportado por Zuriaga *et al.* [Zuriaga et al., 2009] en el rango de temperaturas 100 – 250 K y 100 – 210 K respectivamente. La característica más relevante del espectro es un pico bien definido en el flanco de altas frecuencias del pico correspondiente a la relajación  $\alpha$ , atribuido a la relajación  $\beta$ .

Como el  $\text{CCl}_4$  tiene momento dipolar nulo, no puede ser estudiado mediante experimentos de espectroscopía dieléctrica, pero si puede ser estudiado mediante RCN. La resolución del espectro obtenido mediante esta técnica para el  $\text{CCl}_4$  es superior al espectro correspondiente para  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CBrCl}_3$  y las dos técnicas se complementan entre sí. Por otro lado, los experimentos de RCN están limitados a un rango de temperaturas entre 77 y 140 K, con el límite superior determinado por el ensanchamiento de la señal. El panorama que surge del análisis combinado es que los tres compuestos, en la fase monoclinica, presentan una evolución dinámica en función de la temperatura muy similar entre sí [Zuriaga et al., 2009, Zuriaga et al., 2012]. El análisis del  $\text{CCl}_4$ , isoestructural a los otros compuestos, muestra que moléculas no equivalentes en la celda unidad, realizan saltos reorientacionales a escalas de tiempo diferentes, debido a sus diferentes entornos cristalinos. Estos resultados soportan la conclusión de que la dinámica heterogénea está íntimamente relacionada a las relajaciones secundarias observadas en estos compuestos [Zuriaga et al., 2009, Zuriaga et al., 2011, Zuriaga et al., 2012].

En este capítulo se presenta el estudio de la fase monoclinica de  $\text{CCl}_4$  a partir de la realización y análisis de simulaciones de dinámica molecular, cuyos resultados son comparados con un modelo analítico estocástico. La ventaja de este sistema particular es que permite la determinación de los tiempos de correlación rotacionales a partir de las

mediciones de RCN con la suficiente precisión para distinguir entre grupos no equivalentes de moléculas. La misma distinción puede hacerse fácilmente en las simulaciones de dinámica molecular. El rango de temperaturas asequible por las simulaciones cubre desde la fase *fcc* de altas temperaturas hasta los 160 K. El análisis de simulaciones a temperaturas menores se vuelve imposible debido a que los tiempos de relajación alcanzan valores superiores a los 10  $\mu\text{s}$ . Se encuentra que, cuando los tiempos de relajación spín-red obtenidos mediante los experimentos y las simulaciones son graficados en el rango de temperaturas 100-220 K los dos conjuntos de curvas se corresponden entre sí muy bien para los cinco modos distinguibles, sugiriendo que en  $\text{CCl}_4$  se comporta como un vidrio fuerte, según la clasificación de Angell [Angell, 1995] en todo el rango de temperaturas a pesar del hecho de que el compuesto no puede vitrificar. La fragilidad de los vidrios caracteriza cuán rápido se ralentiza la dinámica de un compuesto cuando se lo enfría hacia una transición vítrea. Los vidrios fuertes según la clasificación de Angell, son aquellos que que presentan un comportamiento tipo Arrhenius.

## 5.1. Modelo y detalles computacionales

La molécula de  $\text{CCl}_4$  es tetraédrica con dos ejes de simetría  $C_2$  y cuatro  $C_3$ . Siguiendo el trabajo previo de Zuriaga, Carignano y Serra [Zuriaga et al., 2011], se modeló la molécula de  $\text{CCl}_4$  como un tetraedro rígido, no polarizable, con el átomo de carbono en el centro y cada uno de los átomos de cloro en los vértices. La interacción entre moléculas fue representada por una combinación de términos de Lennard-Jones y de Coulomb, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 5.1. La interacción cruzada entre átomos de diferente tipo fue calculada a partir de aplicar las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, es decir, media geométrica para  $\epsilon$  y media aritmética para  $\sigma$ . Un *cut-off* esférico a 1.5 nm fue impuesto para todas las interacciones. Se impusieron condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones cartesianas.

**Tabla 5.1:** *Parámetros del modelo de  $\text{CCl}_4$ .*

	$\epsilon$ [kJ/mol]	$\sigma$ [nm]	$q$ [e]	Ligadura [nm]
C	0.22761	0.37739	-0.696	C-Cl 0.1766
Cl	1.09453	0.34667	0.174	Cl-Cl 0.2884

La estructura cristalina monoclinica de  $\text{CCl}_4$ , resuelta por Cohen *et al.* a 195 K [Cohen et al., 1979], corresponde al grupo espacial  $C2/c$ . La celda unidad, que contiene  $Z=32$  moléculas, tiene los siguientes parámetros de red:  $a=2.0181$  nm,  $b=1.1350$  nm,  $c=1.9761$  nm y ángulo  $\beta = 111.46^\circ$ . Mediante el uso de la estructura cristalina experimental como

coordenadas iniciales, se construyó una supercelda de simulación con 512 moléculas, lo que corresponde a 16 celdas unidad. La supercelda fue preparada a partir de replicar la celda unidad experimental dos veces en la dirección  $x$  y  $z$  y cuatro veces en la dirección  $y$ .

Las simulaciones de Dinámica Molecular, conducidas bajo condiciones NPT (con control anisotrópico de la presión), se llevaron a cabo usando el software de simulación GROMACS v5.0.2. Las distancias intramoleculares entre átomos fueron mantenidas constantes con el algoritmo SHAKE. Las simulaciones fueron comenzadas con equilibraciones de 10 ns, con la presión controlada por un barostato de Berendsen y la temperatura fue controlada con un termostato de reescala de velocidades (*v-rescale*). El método de acoplamiento de Berendsen, se utilizó para asegurar una tendencia suave al equilibrio, sin disrupciones en la supercelda de simulación. Las ecuaciones de Newton clásicas fueron integradas usando el algoritmo de *leap-frog*, con un paso de tiempo para la integración de las ecuaciones de movimiento de 1 fs.

Las simulaciones de producción se extendieron entre 100 ns y 10  $\mu$ s dependiendo de la temperatura, usando en este caso pasos de tiempo de 5 fs. El control de la temperatura se hizo mediante un termostato de Nosé-Hoover con una constante de tiempo de 2.0 ps. La presión se mantuvo constante mediante un barostato completamente anisotrópico (el control de la presión en cualquier dirección es independientemente del control en las demás direcciones) de Parrinello-Rahman con una presión de referencia de 1 atm. El estudio abarcó temperaturas entre 160 K y 230 K, en intervalos de 10 K. La estructura monoclinica se mantuvo estable en el rango completo de temperaturas analizadas, lo que fue comprobado a partir del análisis de la distribución de átomos en la celda de simulación, como se describe a continuación.

## 5.2. Grupos de moléculas

La estructura monoclinica de  $\text{CCl}_4$  ha sido determinada mediante difracción de cristal único por Cohen *et al* [Cohen et al., 1979]. Los autores concluyen que la unidad asimétrica contiene cuatro moléculas no equivalentes (16 cloros no equivalentes). Es decir, las posiciones espaciales de las moléculas en la celda unidad del sistema, se definen a través de la aplicación de 8 operaciones de simetría sobre las 4 moléculas no equivalentes (16 átomos de cloros con posiciones no equivalentes). Como consecuencia, el sistema posee cuatro grupos distintivos de moléculas, a los que se referirá en la tesis como  $G_I$ ,  $G_{II}$ ,  $G_{III}$  y  $G_{IV}$ . Cada grupo se compone de moléculas cuya posición queda determinada por la aplicación de una de las operaciones de simetría. Cada molécula perteneciente a un mismo grupo tiene el mismo entorno de moléculas vecinas.

En la supercelda de simulación, cada grupo contiene 128 moléculas.

### 5.3. Funciones distribución radial

Con el objetivo de analizar la estructura cristalina de la celda de simulación, se calculó la función distribución radial carbono-carbono para cada combinación posible de átomos de carbono en los cuatro grupos de moléculas del sistema, a todas las temperaturas simuladas. Se observó un muy buen acuerdo entre los picos de las funciones calculadas y las distancias experimentales C-C en la celda monoclinica. En la Figura 5.1 se muestran los resultados a las temperaturas más baja y más alta simuladas.

### 5.4. Procesos reorientacionales de las moléculas

Todos los procesos reorientacionales de las moléculas de  $\text{CCl}_4$  que ocurren durante las simulaciones, son saltos instantáneos entre posiciones equivalentes de los átomos de cloro (como el mostrado en la Figura 5.2), que se hacen más frecuentes con el aumento de la temperatura.

#### 5.4.1. Detección de saltos reorientacionales

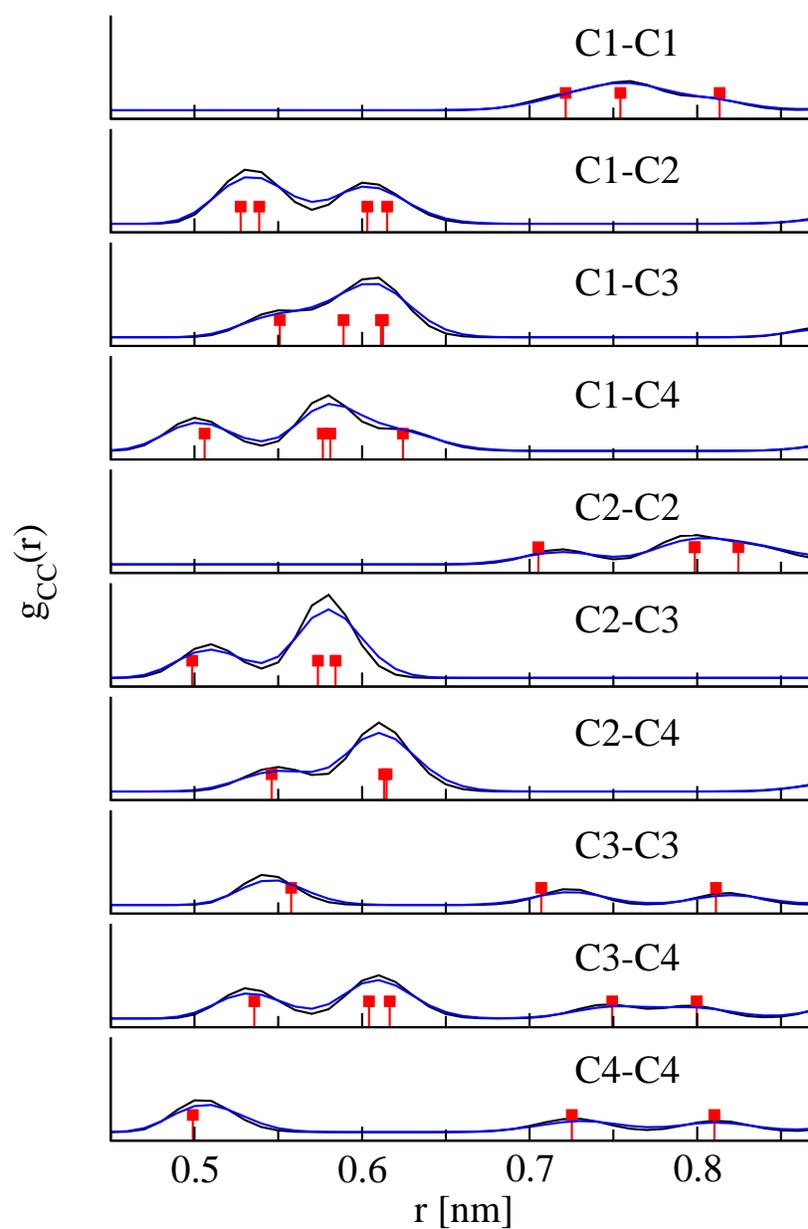
Para la detección de todos los saltos reorientacionales ocurridos durante las simulaciones, se recurrió a un análisis detallado de las trayectorias atómicas, basado en un algoritmo que mide los cambios en el valor medio de una señal ruidosa, adaptado del trabajo de Carter y Cross [Carter and Cross, 2005]. En este método, los saltos moleculares son detectados a partir de la construcción de una función respuesta, como se describe a continuación.

Sean  $r_{n,\alpha,i}$  las coordenadas de cada uno de los átomos de cloro, relativas al átomo de carbono de la molécula  $n$  a la que pertenecen. Aquí  $\alpha$  representa las coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  o  $z$ , e  $i = 1, 2, 3, 4$  refiere a cada uno de los átomos de cloro de la molécula  $n$ .

Se define la función de testeo

$$f_{n,\alpha,i}(t) = \frac{\langle r_{n,\alpha,i} \rangle_- - \langle r_{n,\alpha,i} \rangle_+}{\sqrt{\frac{S_-}{\Delta t} + \frac{S_+}{\Delta t}}}, \quad (5.1)$$

donde los *brackets* angulares representan promedio temporal, los subíndices  $\pm$  indican el lapso de tiempo de longitud  $\Delta t$ , antes y después del tiempo  $t$  respectivamente, y  $S_{\pm}$  son las correspondientes desviaciones standard. Siempre que ocurra un salto reorientacional en la



**Figura 5.1:** Función distribución radial carbono-carbono para todas las posibles combinaciones de grupos en el sistema a 160 K (línea negra) y 220 K (línea azul). En el gráfico se muestran en rojo los valores experimentales de las distancias carbono-carbono en la celda monoclinica.

molécula  $n$ , los valores medios y las correspondientes desviaciones standard de las trayectorias son afectados. Como consecuencia la función de testeo  $f_{n,\alpha,i}(t)$  refleja esos cambios con un pico. El pico puede ser hacia arriba o hacia abajo, dependiendo de la dirección de cambio del promedio de la coordenada.

Para obtener una sola función por molécula, las doce funciones individuales  $f_i(t)$  correspondientes a una molécula (son tres funciones por cada coordenada de cada uno de los cuatro átomos), pueden ser combinadas para dar una función respuesta por molécula, de la siguiente manera:

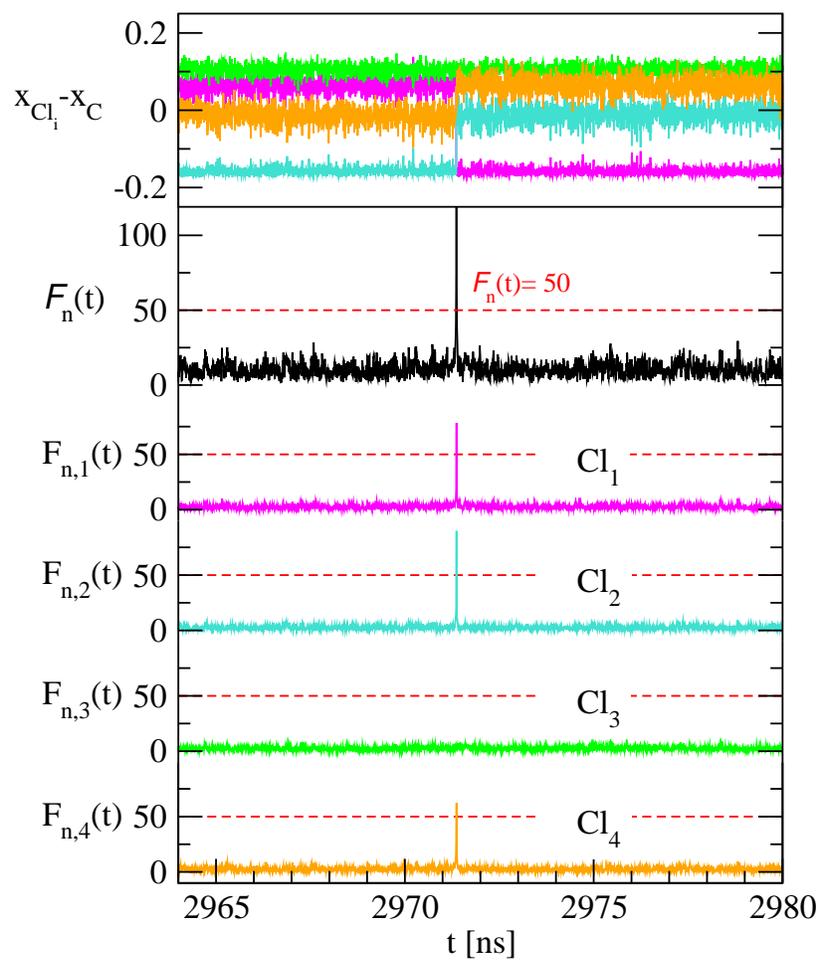
$$\mathcal{F}_n(t) = \sum_{i=1,2,3,4} \sum_{\alpha=x,y,z} |f_{n,\alpha,i}(t)|. \quad (5.2)$$

Mediante una cuidadosa inspección de las trayectorias de simulación y de las funciones de respuesta, se seleccionó un lapso de tiempo de  $\Delta t = 50$  ps. En la Figura 5.2 se muestra un ejemplo de la variación a  $t = 2971.39$  ns de las coordenadas relativas  $x_{n,\alpha,i}(t)$  correspondientes a los cuatro átomos de cloro de la molécula  $n$ , que salta reorientándose. La figura también muestra las cuatro funciones de testeo individuales, junto al valor umbral tomado como valor de referencia para detectar los saltos. Este valor umbral para la función de respuesta puede ser estimado a partir de cálculos simples <sup>1</sup>.

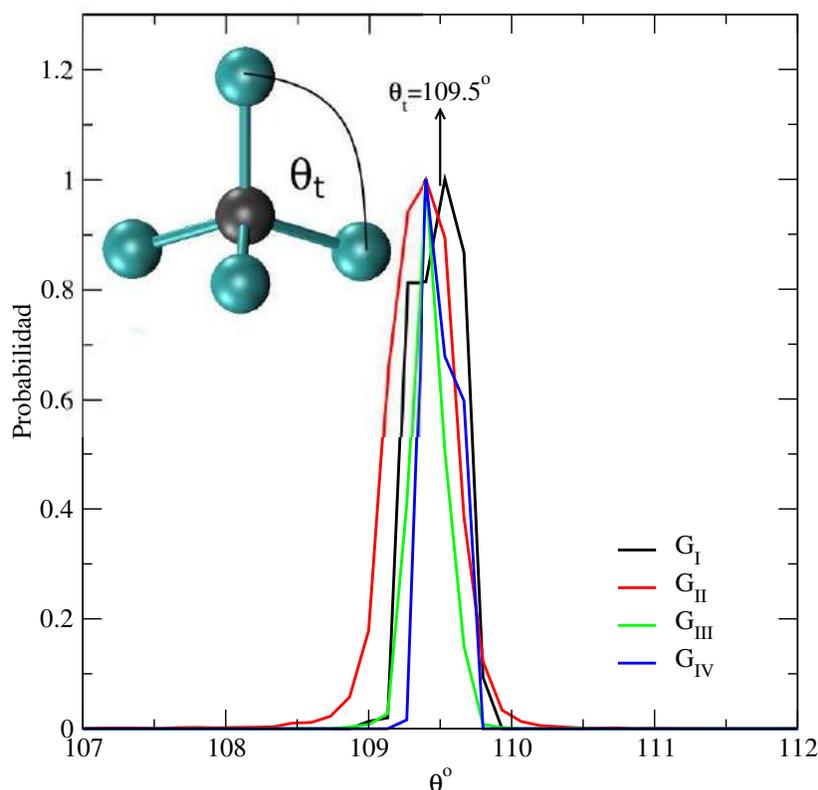
### 5.4.2. Caracterización de saltos reorientacionales

Luego de analizar las trayectorias atómicas para todas las temperaturas, el tiempo  $t_i$  al que cada molécula realiza un salto de reorientación fue registrado. El ángulo descrito por una ligadura C-Cl al realizar uno de estos saltos, fue calculado mediante el uso de la dirección promedio de la ligadura antes y después del salto. Es decir, definiendo  $\vec{b}_j$  como la ligadura entre el átomo de carbono central y el  $j$ -ésimo átomo de cloro de la misma molécula, el ángulo de salto  $\theta$  al tiempo  $t_i$  se define como el ángulo entre  $\langle \vec{b}_j \rangle_{i-1}$  y  $\langle \vec{b}_j \rangle_i$ . Aquí, los brackets angulares representan promedios temporales, y el subíndice  $i$  indica promedio sobre el lapso de tiempo comprendido entre  $t_i$  y  $t_{i+1}$ . En la Figura 5.3 se muestra la frecuencia relativa de los ángulos de reorientación calculados para la simulación a 160 K para los cuatro grupos de moléculas. Todas las curvas tienen un máximo global para un valor del ángulo que se corresponde con el ángulo tetraédrico ( $\theta_i = 109.5^\circ$ ), que es justamente el ángulo que se espera observar para rotaciones de tipo  $C3$ . De hecho, una inspección cuidadosa a todas las

<sup>1</sup>En las simulaciones analizadas en este capítulo, se observó que el mínimo cambio en la media de una coordenada de uno de los átomos es de  $\approx 0.1$  nm. En general se observa que  $\sqrt{\langle S \rangle} \approx 0.01$  para cada una de las coordenadas de un átomo. Al tomar un tiempo de observación  $\Delta t = 50$  ps, puede estimarse que el valor mínimo que toma la función respuesta de una de las coordenadas en un salto es de 50.



**Figura 5.2:** Arriba: Variación de las coordenadas relativas  $x$  de los cuatro átomos de cloro de la molécula enésima en magenta ( $Cl_1$ ), cian ( $Cl_2$ ), verde ( $Cl_3$ ) y naranja ( $Cl_4$ ). Las cuatro funciones individuales de testeo también se muestran en el color correspondiente, junto a la curva final para la función respuesta (en negro). El valor umbral de 50 se muestra en rojo. Las funciones fueron calculadas usando  $\Delta t = 50$  ps.



**Figura 5.3:** Distribución de frecuencias normalizada de los ángulos de reorientación para los cuatro grupos de moléculas. Los resultados corresponden a las simulaciones de producción a 160 K. El máximo que ocurre en el valor de ángulo tetraédrico indica que todas las rotaciones son de tipo  $C_3$ .

temperaturas simuladas, confirma que sólo unos pocos saltos de tipo  $C_2$  ocurrieron, por lo que éstos fueron despreciados del análisis.

Con el objetivo de caracterizar las rotaciones moleculares usando métodos de autocorrelación rotacional, se calculó la relajación de la orientación de las ligaduras mediante el cálculo de las funciones de autocorrelación definidas como

$$C_j(t) = \langle \vec{b}_j(0) \cdot \vec{b}_j(t) \rangle, \quad (5.3)$$

donde  $j = 1, \dots, 4$  representa una ligadura C-Cl particular,  $\vec{b}_j(0)$  representa la posición de la ligadura C-Cl<sub>j</sub> en la condición inicial, y los *brackets* angulares representan el promedio sobre las 128 moléculas del mismo grupo.

Las funciones de autocorrelación resultantes se muestran en la Figura 5.4 con líneas sólidas. Las curvas revelan que los tiempos de correlación para las reorientaciones moleculares

**Tabla 5.2:** Frecuencias de reorientación promedio para el  $\text{CCl}_4$ ,  $w_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) (en  $\text{ns}^{-1}$ ) para los cuatro grupos de moléculas alrededor de las cuatro posibles direcciones para los ejes de rotación. Para el eje de rotación más rápido de cada grupo, la inversa de la frecuencia  $w_3$  es una muy buena aproximación del tiempo de espera medio entre saltos ( $\lambda^{-1}$ ).

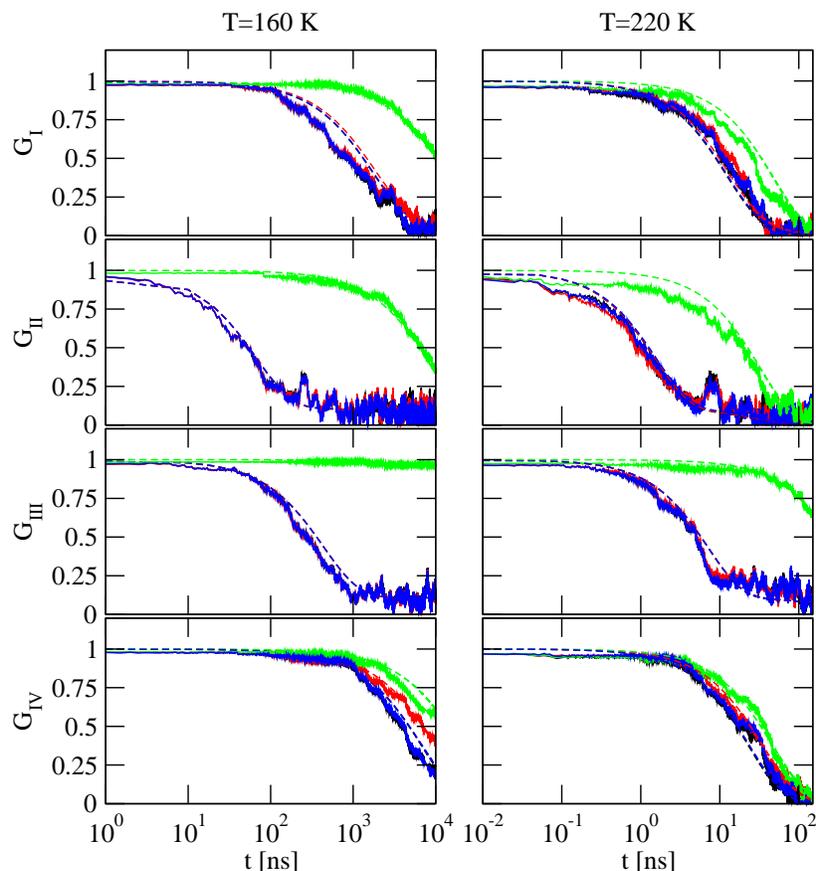
eje	160 K				220 K			
	$G_I$	$G_{II}$	$G_{III}$	$G_{IV}$	$G_I$	$G_{II}$	$G_{III}$	$G_{IV}$
$a_1$	$3.91 \times 10^{-6}$	$7.81 \times 10^{-7}$	$1.56 \times 10^{-6}$	$7.81 \times 10^{-7}$	$2.80 \times 10^{-3}$	$1.62 \times 10^{-4}$	$3.23 \times 10^{-4}$	$1.51 \times 10^{-3}$
$a_2$	$3.83 \times 10^{-5}$	$2.11 \times 10^{-5}$	$7.81 \times 10^{-7}$	$3.43 \times 10^{-5}$	$8.30 \times 10^{-3}$	$5.39 \times 10^{-3}$	$9.70 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-2}$
$a_3$	$3.62 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-2}$	$1.52 \times 10^{-3}$	$7.42 \times 10^{-5}$	$4.76 \times 10^{-2}$	$4.26 \times 10^{-1}$	$9.36 \times 10^{-2}$	$1.78 \times 10^{-2}$
$a_4$	$8.59 \times 10^{-6}$	$6.02 \times 10^{-5}$	$7.81 \times 10^{-7}$	$2.34 \times 10^{-6}$	$4.36 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-2}$	$8.08 \times 10^{-4}$	$2.53 \times 10^{-3}$

no solamente dependen de los grupos, sino que una de las ligaduras (líneas verdes) mantiene su orientación por un tiempo considerablemente más largo que los otras tres ligaduras, indicando que las moléculas tienen ejes preferenciales de rotación.

El grupo  $G_{III}$  exhibe la mayor anisotropía rotacional dentro de los cuatro grupos, seguido por los grupos  $G_{II}$  y  $G_I$ . Solo un efecto menor se observa para el grupo  $G_{IV}$ . La intensidad de este carácter anisotrópico decrece al aumentar la temperatura, pues todas las barreras de energía libre se vuelven relativamente más pequeñas.

Durante una rotación de tipo  $C_3$  una de las ligaduras C-Cl se mantiene en su lugar, por lo que uno de los átomos de cloro no cambia su posición promedio. Los restantes tres átomos de cloro realizan un salto de 109.5 grados. Cada molécula tiene cuatro ejes posibles para realizar una rotación tipo  $C_3$ , que coincide con la dirección de la ligadura molecular C-Cl. Como todas las ligaduras moleculares se mantienen a lo largo de cuatro orientaciones iniciales en el cristal, es posible definir, para cada molécula, cuatro ejes de rotación relativos a la orientación completa del cristal. En este sentido, se definen los ejes de rotación  $a_i$ ,  $i = 1, \dots, 4$ , para cada una de las moléculas de la celda de simulación. Las frecuencias de los saltos rotacionales para los cuatro grupos de moléculas alrededor de los cuatro posibles ejes de rotación, promediadas sobre cada grupo de moléculas, se reproducen en la Tabla 5.2. Los valores numéricos de las frecuencias se expanden sobre cuatro órdenes de magnitud, implicando la existencia de diferentes modos dinámicos en el cristal, como ya sugerían las funciones de autocorrelación rotacionales.

Con el objetivo de racionalizar el comportamiento de las funciones  $C_j(t)$ , se desarrolló un modelo analítico simple, a partir del cual es posible derivar estas funciones a partir de las frecuencias de reorientación. Se propone una ecuación maestra que describe las probabilidades de ocupación de los cuatro sitios disponibles en la molécula para los cuatro átomos de cloro. Sea  $Y_j$  la variable estocástica que describe la posición del  $j$ -ésimo átomo de cloro en alguno de los cuatro sitios disponibles. Así, cada  $Y_j$  toma valores sobre un



**Figura 5.4:** Funciones de autocorrelación  $C_j(t)$  de las cuatro ligaduras  $\text{C-Cl}_j$  promediadas sobre moléculas del sistema pertenecientes al mismo grupo. Las líneas sólidas corresponden a resultados de simulaciones de dinámica molecular, y las líneas de guiones se derivan de la ecuación maestra (5.4). Diferentes colores corresponden a las cuatro diferentes ligaduras.

rango representado por  $\{1, 2, 3, 4\}$ , con una distribución de probabilidad  $p_n^j$  sobre este rango. Asumiendo que cada salto reorientacional en la molécula es un proceso markoviano, la ecuación maestra que describe la probabilidad  $p_n^j$  del estado de  $Y_j$  es:

$$\frac{dp_n^j(t)}{dt} = \sum_{n'} [\nu_{nn'} p_{n'}^j(t) - \nu_{n'n} p_n^j(t)] ; j = 1, \dots, 4, \quad (5.4)$$

donde  $\nu_{nn'}$  es la probabilidad de transición, por unidad de tiempo, del sitio  $n'$  al sitio  $n$ . Estas ecuaciones pueden ser escritas de forma matricial como:

$$\frac{d\vec{P}^j}{dt} = V \vec{P}^j, \quad (5.5)$$

donde  $\vec{P}^j$  es el vector  $(p_1^j(t), p_2^j(t), p_3^j(t), p_4^j(t))$ , y  $V$  la matriz  $4 \times 4$

$$\begin{pmatrix} -(\nu_{21} + \nu_{31} + \nu_{41}) & \nu_{12} & \nu_{13} & \nu_{14} \\ \nu_{21} & -(\nu_{12} + \nu_{32} + \nu_{42}) & \nu_{23} & \nu_{24} \\ \nu_{31} & \nu_{32} & -(\nu_{13} + \nu_{23} + \nu_{43}) & \nu_{34} \\ \nu_{41} & \nu_{42} & \nu_{43} & -(\nu_{14} + \nu_{24} + \nu_{34}) \end{pmatrix}. \quad (5.6)$$

La Ecuación (5.5) es una ecuación diferencial homogénea de primer orden con coeficientes constantes. Su solución es

$$\vec{P}^j(t) = R^{-1} e^{V_D(t)} R \vec{P}^j(0), \quad (5.7)$$

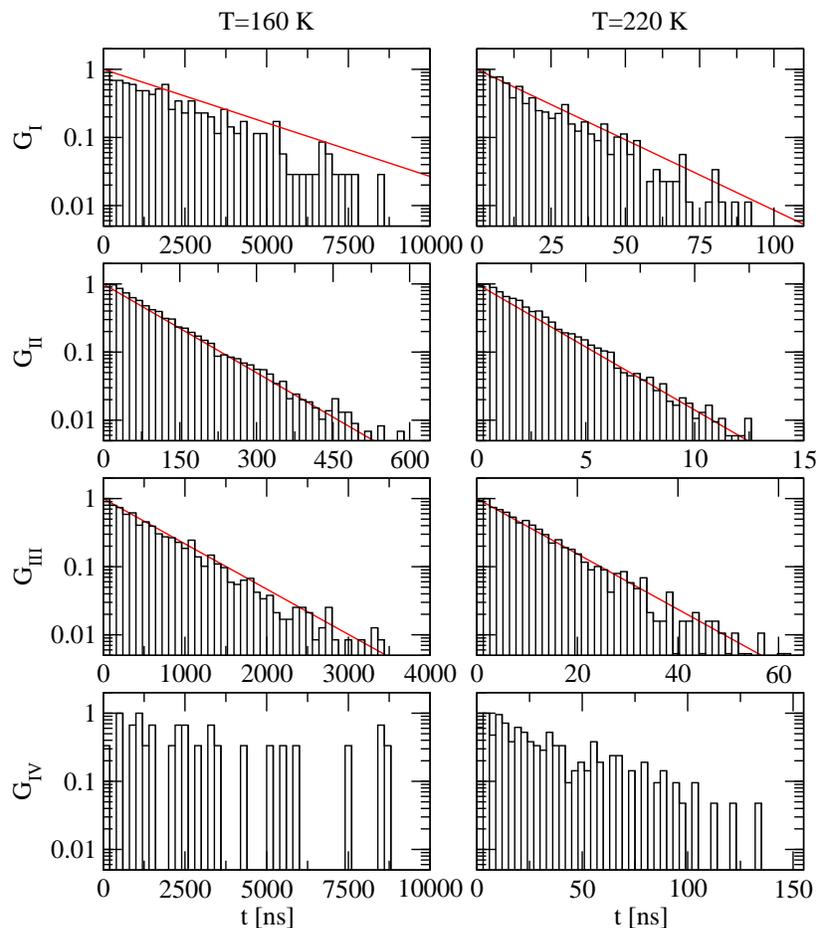
donde  $R$  es la matriz que diagonaliza  $V$ ,  $V_D = R V R^{-1}$ . Asumiendo que los saltos C3 son el mecanismo exclusivo para las reorientaciones moleculares, las  $\nu_{nn'}$  pueden ser aproximadas usando la frecuencia de rotaciones  $w_i$  alrededor de los ejes  $a_i$ . Estas frecuencias fueron calculadas a partir de las simulaciones de Dinámica Molecular y se encuentran resumidas en el Cuadro 5.2. Las mismas pueden ser interpretadas como las probabilidades  $w_i$  para las rotaciones por unidad de tiempo alrededor de cada uno de los cuatro posibles ejes. Las frecuencias menores que  $10^{-6} \text{ ns}^{-1}$  corresponden a menos de 5 saltos rotacionales en  $10 \mu\text{s}$ , por lo que son despreciables.

Las restricciones que impone la geometría tetraédrica entre los átomos de cloro implican que una transición  $nn'$  puede realizarse a través de 2 diferentes eventos de rotación únicos. Considerando todos los eventos rotacionales como procesos independientes, es posible calcular  $\nu_{nn'}$  como la suma de las probabilidades de los dos posibles eventos que resultan en una transición  $nn'$ . Por ejemplo,  $\nu_{12} = (w_3 + w_4)/2$ ,  $\nu_{13} = (w_2 + w_4)/2$ ,  $\nu_{14} = (w_2 + w_3)/2$  y así sucesivamente. El factor  $1/2$  se debe a la asunción de que las dos direcciones de rotación son igualmente probables, cuestión que fue comprobada como estadísticamente verdadera.

El paso siguiente es resolver la ecuación maestra propuesta con las cuatro condiciones iniciales diferentes, que son  $P_1^j(0) = (1, 0, 0, 0)$ ,  $P_2^j(0) = (0, 1, 0, 0)$ ,  $P_3^j(0) = (0, 0, 1, 0)$  y  $P_4^j(0) = (0, 0, 0, 1)$ . Sean  $p_i^j(t)$ , con  $i, j = 1, \dots, 4$  las cuatro soluciones correspondientes, entonces las funciones de autocorrelación rotacionales, pueden ser expresadas en términos de la solución de la ecuación maestra como

$$C_j(t) = \vec{b}_j \cdot \left[ \vec{b}_1 p_1^j(t) + \vec{b}_2 p_2^j(t) + \vec{b}_3 p_3^j(t) + \vec{b}_4 p_4^j(t) \right]. \quad (5.8)$$

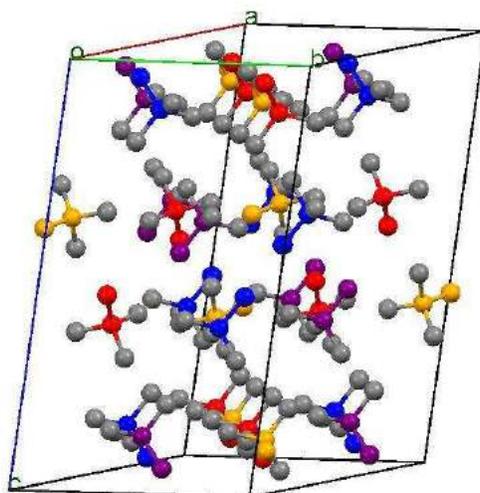
Las soluciones resultantes,  $C_j(t)$  se encuentran graficadas en la Figura 5.4, con líneas punteadas. El acuerdo entre los resultados obtenidos al realizar directamente el cálculo a



**Figura 5.5:** Distribución de los tiempos de espera a dos temperaturas y las correspondientes curvas de Poisson (en rojo) para los ejes de rotación más rápidos de los grupos  $G_I$ ,  $G_{II}$  and  $G_{III}$ .

partir de las trayectorias de las simulaciones y aquellos derivados de la ecuación maestra es excelente, justificando las suposiciones hechas en la derivación del modelo analítico.

La estadística tras los saltos rotacionales puede ser evaluada mediante el estudio de los tiempos de espera entre saltos sucesivos alrededor de los ejes  $a_1, \dots, a_4$ . En algunos de los ejes, los eventos rotacionales son muy escasos y la extensión de las simulaciones no permite la observación de un patrón bien definido para dichos ejes lentos específicos. Sin embargo, para los ejes más rápidos ( $a_3$ ), el proceso sigue una distribución de Poisson. En la Figura 5.5 se muestra la distribución de tiempos de espera para los eventos rotacionales alrededor de los ejes de rotación más rápidos para cada grupo de moléculas. Los histogramas fueron directamente obtenidos de a partir de las trayectorias simuladas. Las líneas rojas sólidas en los gráficos para los tres grupos más rápidos corresponden a  $e^{-\lambda t}$ , siendo el parámetro de Poisson  $\lambda$ , igual a  $w_3$  de la Tabla 5.2, la frecuencia de saltos alrededor de los ejes  $a_3$ .



**Figura 5.6:** Celda unidad de  $\text{CCl}_4$ . Los ejes coloreados en rojo, azul, violeta y amarillo representan las direcciones más rápidas de rotación para cada molécula de los grupos  $G_I$ ,  $G_{II}$ ,  $G_{III}$  y  $G_{IV}$ , respectivamente.

Una similitud entre el comportamiento dinámico de todos los grupos diferentes puede ser inferido al observar las funciones de autocorrelación rotacionales  $C_j(t)$  y la distribución de tiempos de espera mostrados en las Figuras 5.4 y 5.5, respectivamente. En particular, los grupos  $G_{II}$  y  $G_{III}$  son los que poseen el comportamiento cuantitativo más cercano. Para explorar si esta semejanza cinética tiene una correlación con los arreglos moleculares, se analizó la orientación de los ejes más rápidos para cada uno de los grupos. Resulta interesante que los ejes más rápidos de las moléculas de  $G_{II}$  y  $G_{III}$  son paralelos entre sí de a pares que involucran a los primeros vecinos, como se muestra en la Figura 5.6. Para los grupos  $G_I$  y  $G_{IV}$  hay cierto grado de correlación espacial, pero no incluye a los ocho pares de moléculas de la celda unidad.

La espectroscopía de resonancia cuadrupolar nuclear permite la medición de los tiempos  $T_1$  de relajación spin-red. Como la estructura cristalina de baja temperatura del  $\text{CCl}_4$  posee cuatro moléculas no equivalentes en la celda unidad, las líneas espectrales de RCN corresponden a 16 cloros de estas cuatro moléculas. Por ello es posible medir los tiempos de relajación  $T_1$ , para cada línea, como función de la temperatura. Como la magnetización nuclear es proporcional a la polarización de spin nuclear, al aplicar el modelo de reorientación lenta para  $T_1$  de Alexander y Tzalmona [Alexander and Tzalmona, 1964] es posible encontrar los tiempos de relajación reorientacional como función de las probabilidades de salto  $\nu_{nm}$ .

Comenzando por la ecuación maestra para la polarización nuclear, Zuriaga *et al*

[Zuriaga et al., 2012] propusieron un modelo para moléculas tetraédricas que permite encontrar los tiempos de relajación  $T_1$  de los cloros como función de las frecuencias reorientacionales  $w_i$  alrededor de los cuatro ejes moleculares. Partiendo del modelo analítico y las simulaciones de Dinámica Molecular, se obtienen 16 tiempos de relajación a cada temperatura, cuatro por cada grupo de moléculas. Los resultados para  $T_1$  en función de  $1000/T$ , se encuentran representados en la Figura 5.7 junto a los resultados experimentales. Se incluyen por comparación también, los casos de los compuestos  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ .

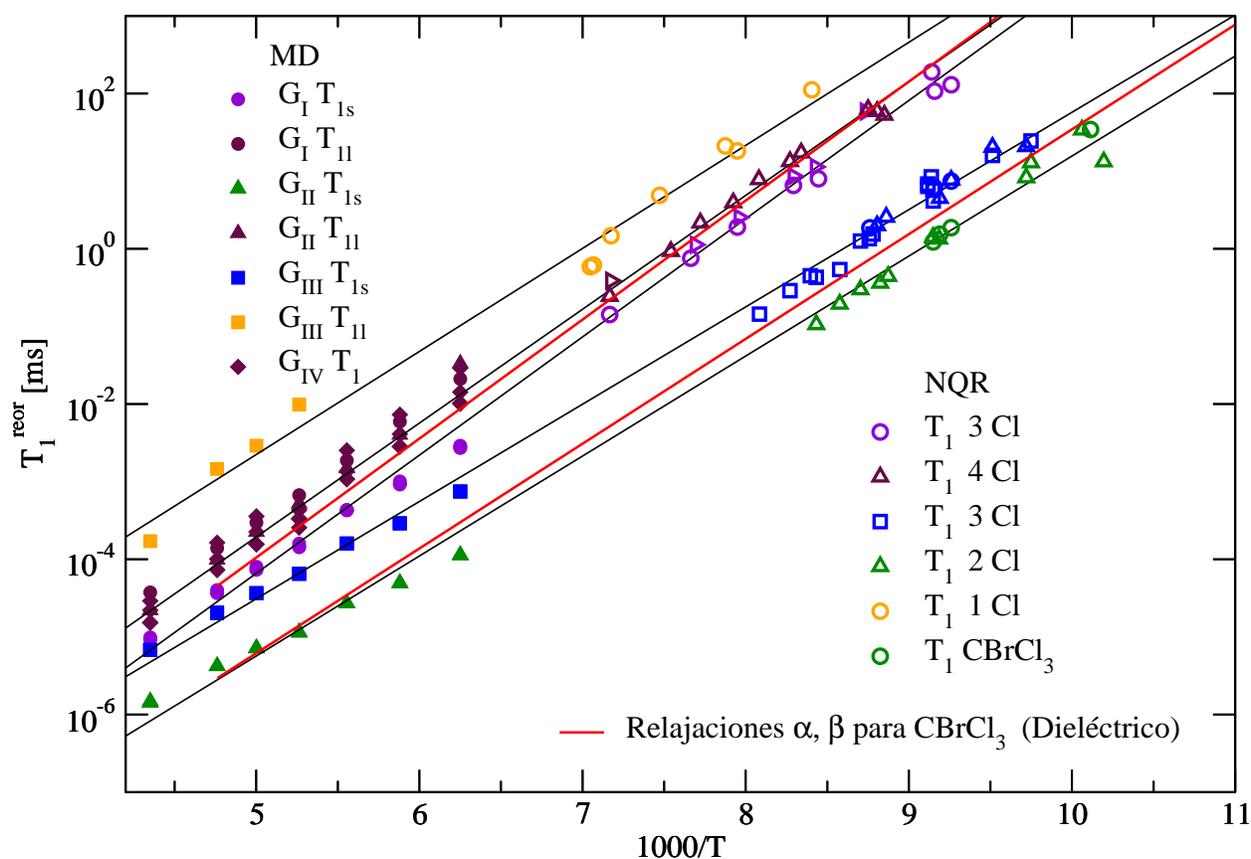
La existencia de un eje preferencial de rotación para tres de los grupos ( $G_I$ ,  $G_{II}$  y  $G_{III}$ ) permite la identificación de tres tiempos cortos  $T_{1s}$  de magnitud similar (correspondientes a tres de los cloros fuera de los ejes rápidos de rotación) y un tiempo largo  $T_{1l}$  (para el átomo de cloro correspondiente al eje de rotación rápida). El grupo restante ( $G_{IV}$ ) no tiene un eje preferencial de rotación, por lo que los tiempos de relajación son todos similares.

El conjunto de 16 tiempos de relajación obtenidos de las simulaciones se encuentran agrupados en orden incremental en los siguientes 5 conjuntos:

1. El tiempo más corto corresponde a los  $T_{1s}$  que describen  $G_{II}$  (triángulos verdes).
2. El próximo tiempo corresponde a los  $T_{1s}$  de  $G_{III}$  (cuadrados azules).
3. El tercer conjunto corresponde a  $T_{1s}$  de  $G_I$  (círculos violetas).
4. El cuarto conjunto incluye  $T_{1l}$  de  $G_I$  (círculos marrones),  $T_{1l}$  de  $G_{II}$  (triángulos marrones) y  $T_1$  de  $G_{IV}$  (diamantes marrones).
5. El último conjunto corresponde a  $T_{1l}$  de  $G_{III}$  (cuadrados naranja).

Las líneas rectas negras en la Figura 5.7 son el resultado de un ajuste por cuadrados mínimos para los valores  $\{1000/T, \text{Log}(T_1)\}$  incluyendo resultados de las simulaciones y de los experimentos.

Hay tres características principales a destacar de la Figura 5.7. Primero, las curvas de simulación se encuentran en muy buen acuerdo con los datos experimentales, prolongando las mismas curvas tipo Arrhenius desde 100 hasta 230 K. En segundo lugar, los resultados para  $T_1$  se expanden sobre dos órdenes de magnitud en el tiempo, indicando la presencia de modos rápidos y lentos. Tercero, el comportamiento general se asemeja a los tiempos de relajación  $\tau_\alpha$  y  $\tau_\beta$  para  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  (también mostradas en la Figura 5.7) y  $\text{CBrCl}_3$ , mostrando que la dinámica del  $\text{CCl}_4$  tiene fuertes similitudes con la dinámica de los otros miembros isoestructurales de la serie  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ .



**Figura 5.7:** Tiempos de relajación obtenidos mediante simulaciones de Dinámica Molecular (símbolos llenos), y resultados del estudio mediante Resonancia Cuadrupolar Nuclear de  $\text{CCl}_4$  [Zuriaga et al., 2012] (símbolos no llenos, en el gráfico se aclara a cuántos cloros -líneas de RCN- corresponden los distintos símbolos). Las líneas rojas representan el comportamiento de  $\tau_\alpha$  (línea más alta) y  $\tau_\beta$  (línea más baja) de  $\text{CBrCl}_3$  tomadas de la referencia [Zuriaga et al., 2012].

## 5.5. Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se estudió el  $\text{CCl}_4$  mediante el análisis de extensas simulaciones de Dinámica Molecular clásica. Las moléculas experimentan reorientaciones en forma de saltos de tipo  $C_3$  alrededor de cada uno de las ligaduras C-Cl. La dinámica rotacional es muy bien descrita por una ecuación maestra, usando como único parámetro de entrada las tasas rotacionales medidas de las trayectorias simuladas. Se encuentra que la dinámica heterogénea emerge de los modos más rápidos y más lentos asociados a los diferentes ejes rotacionales, que tienen orientaciones fijas relativas al cristal y están distribuidas entre las cuatro moléculas no equivalentes de la celda unidad.

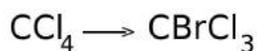
Los resultados obtenidos para el  $\text{CCl}_4$  sugieren que la dinámica heterogénea observada de

las moléculas de tipo CXCl<sub>3</sub>, con la misma estructura cristalina, pueden deberse al entorno molecular del sistema y no debido al quiebre de la simetría tetraedra de las moléculas. Por ello, resulta interesante corroborar si existe alguna relación entre los ejes más rápidos de las moléculas de CCl<sub>4</sub> y el eje C-Br en los cristales de CBrCl<sub>3</sub>, como se estudia en el próximo capítulo.

Los principales resultados de este capítulo fueron publicados en *The Journal of Physical Chemistry B* en 2016: Nirvana B. Caballero, Mariano Zuriaga, Marcelo Carignano and Pablo Serra. *Dynamic Heterogeneity in the Monoclinic Phase of CCl<sub>4</sub>*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 860-865, **120**(4), 2016. DOI 10.1021/acs.jpcc.5b11658.

# CAPÍTULO 6

## Fase monoclínica de $\text{CBrCl}_3$



### Contenido

---

7.1. Perspectivas . . . . .	134
7.2. Novedades presentadas en esta tesis: sugerencias para el uso de los resultados . . . . .	135

---

*El bromotriclorometano ( $\text{CBrCl}_3$ ) se caracteriza por tener a bajas temperaturas una fase monoclínica estable. Mediante técnicas calorimétricas y de dieléctricos se ha determinado que presenta una transición de fase vítrea a 90 K. En este capítulo, se estudia la dinámica rotacional de la fase monoclínica de  $\text{CBrCl}_3$ , mediante simulaciones de Dinámica Molecular.*

El comportamiento vítreo, según la comprensión actual, se da en cualquier sistema físico que posea procesos dinámicos que sean no estacionarios en escalas de tiempo observables, en los que parecen ocurrir interacciones competitivas que obstaculizan la llegada del sistema a

un estado estacionario, dejándolo atrapado en estados metaestables [Krivchikov et al., 2015]. Tales procesos dinámicos usualmente ocurren en sistemas que son capaces de explorar un gran número de configuraciones metaestables. Hasta el momento este comportamiento ha sido observado en múltiples sistemas, como materiales granulares, flujo de tráfico y modelos de evolución biológica [Ritort and Sollich, 2002].

Mientras que los conceptos de vidrio y transición vítrea se han desarrollado a partir del estudio de la transición líquido-vidrio, algunas de sus propiedades características también se han encontrado en otros sistemas de materia condensada. De hecho, la consideración teórica detallada de los líquidos moleculares y de algunas clases de cristales moleculares han permitido establecer conexiones con resultados teóricos de objetos idealizados [Ritort and Sollich, 2003]. En estos modelos idealizados se encuentran comportamientos de equilibrio triviales; sin embargo, aparecen también ralentizamientos de la dinámica debido a restricciones entre las transiciones permitidas entre configuraciones. Un posible escenario para estudiar las características de la transición vítrea, lo brinda el compuesto  $CBrCl_3$ , por su simpleza y parentesco en la familia  $CBr_nCl_{4-n}$ .

El polimorfismo de  $CBrCl_3$  (con simetría molecular  $C_{3v}$ ) ha sido estudiado experimentalmente por varios métodos como calorimetría [Ohta et al., 1995], *scattering* de neutrones [Binbrek et al., 1999], densitometría [Jarne et al., 1999], espectroscopía dieléctrica [Miller and Smith, 1956, Zuriaga et al., 2009, Zuriaga et al., 2012] y difracción de Rayos X [Parat et al., 2005].

Las propiedades termodinámicas del comportamiento polimórfico de  $CBrCl_3$  en las fases estables, han sido determinadas por Ohta *et al* [Ohta et al., 1995] entre 5 y 300 K. El compuesto tiene una fase monoclinica II de bajas temperaturas, que a 238 K se transforma en la fase orientacionalmente desordenada I. Al aumentar la temperatura aparece otra fase orientacionalmente desordenada a 259 K. Finalmente, el compuesto se funde a 267 K.

Las estructuras cristalinas de las fases de bajas temperaturas y de las fases orientacionalmente desordenadas fueron estudiadas por Binbrek *et al* [Binbrek et al., 1999]. Los autores describieron la estructura de la fase (II) monoclinica a partir de difracción de neutrones, en términos del grupo espacial  $C2/c$ , con  $Z=32$  moléculas por celda unidad, en la base de la hipótesis del carácter isoestructural de las fases de bajas temperaturas de todos los miembros de la familia  $CBr_nCl_{4-n}$  ( $n=0, \dots, 4$ ). Si bien quedó establecido que la fase monoclinica de  $CBrCl_3$  es llamada ordenada, porque en comparación con las otras fases cristalinas de más altas temperaturas, las posiciones orientacionales de las moléculas están definidas según los ejes cristalinos, esta fase según queda establecido en la literatura, se asume como desordenada en cuanto a las posiciones de los bromos; es decir, los sitios en la

estructura cristalina tienen ocupaciones fraccionarias de 0.75 y 0.25 para los átomos de cloro y bromo respectivamente.

Una de las razones para ahondar en el estudio de estos materiales es que, debido a la presencia de interacciones competitivas, éstos muestran comportamiento vítreo. En particular, el  $\text{CBrCl}_3$  presenta una transición vítrea a 90 K, asociada a la detención del intercambio de posiciones entre átomos de cloro y bromo [Ohta et al., 1995]. La existencia de dicha transición vítrea significa que por debajo de los 90 K el sistema no se encuentra en equilibrio, por lo que es posible que exista aun una fase adicional a menor temperatura, en la que los átomos de cloro y bromo ocupen posiciones definidas [Parat et al., 2005].

Al igual que en el caso del  $\text{CCl}_4$  estudiado en el capítulo anterior, el  $\text{CBrCl}_3$  tiene una fase cristalina monoclinica a bajas temperaturas. El interrogante que surge es si en el sistema con bromos tiene sentido distinguir entre los mismos cuatro grupos de moléculas no equivalentes en la celda unidad. A priori, no es posible asegurar que cada molécula perteneciente al mismo grupo tiene el mismo entorno de moléculas, debido al desorden introducido en el sistema por la presencia de los átomos de bromo.

En este capítulo, mediante simulaciones de Dinámica Molecular clásica (DM), se estudian los procesos dinámicos que ocurren en el compuesto  $\text{CBrCl}_3$ , con el objetivo de comprender los mecanismos que dan lugar a la existencia de procesos de relajación secundaria.

## 6.1. Modelo y detalles computacionales

Se realizaron simulaciones de DM para estudiar la fase monoclinica de  $\text{CBrCl}_3$ . Para modelar las moléculas se recurrió a la geometría y los potenciales ajustados en el Capítulo 3. El modelo usado es de cinco sitios, no polarizable, que reproduce algunas propiedades del compuesto de forma precisa. Hasta el momento ha sido demostrado que, al menos en lo que concierne al estado líquido, despreciar la polarizabilidad, los movimientos intramoleculares o ambos a la vez, no tiene un efecto significativo en las series de la familia de compuestos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  [Rey, 2008a, Llanta et al., 2001, Rey, 2007]. Las distancias, cargas y parámetros de Lennard-Jones utilizados, pueden observarse en el Cuadro 6.1.

La molécula de  $\text{CBrCl}_3$  contiene un átomo de carbono en el centro, y los cuatro átomos restantes en vértices de un tetraedro distorsionado debido a la diferencia de longitud de una de las ligaduras. Para modelarla se consideró como rígida, con las tres distancias C-Cl de la misma longitud, y la distancia C-Br de longitud levemente mayor.

La interacción intermolecular se modeló mediante potenciales de interacción de pares de Lennard-Jones más Coulomb.

**Tabla 6.1:** *Parámetros del modelo de  $CBrCl_3$ .*

	$\epsilon$ [kJ/mol]	$\sigma$ [nm]	$q$ [e]	Ligadura [nm]		Ángulo [°]	
C	0.2276	0.37739	-0.687	C-Cl	0.1766	Cl-C-Cl	109.5
Cl	1.40	0.356	0.170	Cl-Cl	0.2884	Cl-C-Br	109.2
Br	2.13	0.372	0.177	C-Br	0.1944		

Las restricciones geométricas se realizaron con el algoritmo de SHAKE [Ryckaert et al., 1977], con una precisión relativa de  $10^{-4}$ .

Las simulaciones se llevaron a cabo en el ensamble NPT, con el control de la temperatura T, realizado mediante el algoritmo de Nose-Hoover con una constante de tiempo de 2.0 ps, y el de la presión P, con el algoritmo de Parrinello-Rahman completamente anisotrópico con una presión de referencia de 1 atm. Las ecuaciones de Newton clásicas fueron integradas usando el algoritmo de *leap-frog*, con un paso de tiempo de 5 fs. Las interacciones intermoleculares fueron truncadas esféricamente mediante un cut-off de 1.88 nm para todas las interacciones. Se impusieron condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones cartesianas.

Las simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo usando el *software* de simulación GROMACS v5.0.2.

Las simulaciones de producción se extendieron entre 1 y 10  $\mu$ s (en todos los casos se despreciaron los primeros 100 ns de simulación). El estudio abarcó temperaturas entre 160 K y 210 K, en intervalos de 10 K. La estructura monoclinica se mantuvo estable en el rango completo de temperaturas analizadas, lo que fue comprobado a partir del análisis de la distribución de átomos en la celda de simulación, como se describe en la Sección 6.3.

La estructura cristalina monoclinica de  $CBrCl_3$ , es isoestructural a la de  $CCl_4$ , la cual fue resuelta por Cohen *et al.* a 195 K [Cohen et al., 1979], y corresponde al grupo espacial  $C2/c$ . La celda unidad contiene  $Z=32$  moléculas y los siguientes parámetros de red:  $a=2.0631$  nm,  $b=1.1619$  nm,  $c=2.0201$  nm y ángulo  $\beta = 111.19^\circ$  [Negrier et al., 2007].

La supercelda de simulación cristalina monoclinica se preparó en todos los casos colocando a las moléculas en los sitios cristalinos ideales. La misma consistió, al igual que para el caso del estudio previo de  $CCl_4$  de 16 celdas unidad, lo que corresponde a  $N=512$  moléculas. La celda unidad se replicó dos veces en la dirección  $x$  y  $z$  y cuatro veces en la dirección  $y$ .

Aunque se sabe que la celda monoclinica de  $CBrCl_3$  es isoestructural a la de  $CCl_4$ , la orientación de los dipolos del primer compuesto no está explícitamente determinada (la dirección del dipolo coincide con la de la ligadura C-Br). Es por ello que para elegir condiciones iniciales adecuadas se hicieron las pruebas que se describen a continuación.

## 6.2. Análisis de las condiciones iniciales

En el Capítulo 5 se estudió la heterogeneidad dinámica de la fase monoclinica del compuesto  $\text{CCl}_4$ , isoestructural al  $\text{CBrCl}_3$  mediante simulaciones de dinámica molecular, lo que permitió explicar en detalle los procesos de reorientación moleculares, detectados mediante resonancia cuadrupolar nuclear. En el caso del  $\text{CCl}_4$ , las moléculas realizan saltos reorientacionales en los que los átomos intercambian posiciones de equilibrio. La mayoría de los saltos a la temperaturas estudiadas son de tipo C3, es decir un átomo permanece en su posición de equilibrio media, mientras los otros tres cloros intercambian posiciones. Se halló que la dinámica rotacional de los cuatro grupos de moléculas no equivalentes en el sistema tiene distintos comportamientos según el grupo: hay dos grupos con dinámicas similares entre si ( $G_{II}$  y  $G_{III}$ ), distintas a la de los otros dos grupos. En tres de los grupos ( $G_I$  a bajas temperaturas,  $G_{II}$  y  $G_{III}$ ) emerge un eje preferencial de rotación para los saltos C3: las frecuencias de reorientación a través de uno de los ejes cristalinos de estos grupos difieren en órdenes de magnitud de los demás ejes (en el caso de los grupos  $G_{II}$  y  $G_{III}$  hay 3 órdenes de magnitud de diferencia).

Debido a la marcada diferencia en los tiempos de reorientación correspondientes a los 16 ejes cristalinos de rotación (hay cuatro ejes cristalinos no equivalentes dentro de los cuatro grupos de moléculas) presentes en la fase monoclinica de  $\text{CCl}_4$ , con la sospecha de que el mismo efecto podría ocurrir en el caso del nuevo compuesto de interés, se decidió partir de dos configuraciones iniciales diferentes para estudiar el  $\text{CBrCl}_3$ . Estas dos configuraciones iniciales difieren en la forma de elección de sitio para colocar un átomo de bromo, en alguno de los cuatro sitios disponibles por molécula: una consiste en seleccionar aleatoriamente el sitio para el bromo en cada molécula, y otra consiste en colocar el átomo de bromo en el eje rápido correspondiente a cada molécula en el caso del  $\text{CCl}_4$  (entiéndase por eje rápido al definido en el capítulo anterior, donde la mayoría de los saltos reorientacionales ocurrían con este eje como eje de la rotación).

Se realizaron entonces las simulaciones bajo las condiciones expuestas en la Sección 6.1, dos veces para cada temperatura: una con la condición inicial de distribución inicial aleatoria para los bromos, y otra con los bromos inicialmente sobre los ejes rápidos ( $a_3$ , definidos en el Capítulo 5).

Una forma de cuantificar los movimientos reorientacionales de las moléculas, de forma integral, es a partir del estudio de las funciones de correlación rotacionales

$$C_i^{b,G}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i \in G} \langle P_l(\vec{u}_i^b(0) \cdot \vec{u}_i^b(t)) \rangle, \quad (6.1)$$

donde  $P_l$  es el polinomio de Legendre de orden  $l$ ,  $i$  abarca todas las moléculas dentro de un mismo grupo  $G$  del sistema, y  $\vec{u}_i^b$  es un vector unitario a lo largo de la ligadura  $b$  de la molécula  $i$ .

Estas funciones fueron calculadas para las ligaduras C-Br y C-Cl en las simulaciones realizadas con las dos configuraciones iniciales diferentes. Los resultados obtenidos a la temperatura más baja simulada se muestran en la Figura 6.1. Como puede observarse en la figura, las funciones calculadas en los dos sistemas con condiciones iniciales diferentes son prácticamente indistinguibles, indicando que la dinámica del sistema es independiente de la condición inicial en la que se coloquen los átomos de bromo.

### 6.3. Factor de estructura

Con el objetivo de corroborar la estabilidad de la estructura cristalina durante las simulaciones, se calculó el factor de estructura

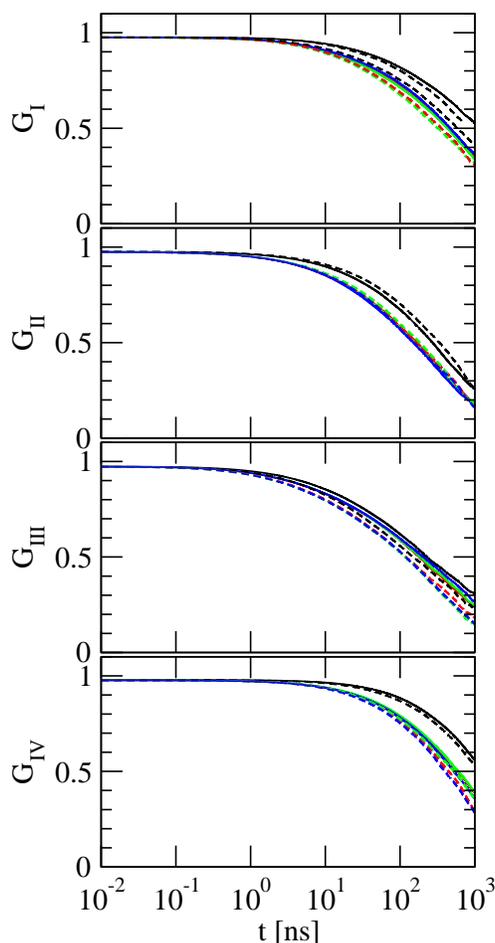
$$S_c(\vec{Q}) = \sum_{\alpha,\beta} e^{i\vec{Q}\cdot(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)}, \quad (6.2)$$

donde la suma es sobre todos los pares de átomos de carbono del sistema. Se calculó  $S_c(\vec{Q})$  a las temperaturas más baja y más alta simuladas (160 y 210 K) para las configuraciones finales de cada simulación y para un cristal monoc nico generado con los parámetros de red promedio obtenidos de las simulaciones.

El factor de estructura simplificado fue calculado en direcciones cristalinas específicas de  $\vec{Q}$ . En la Figura 6.2 se pueden observar los resultados obtenidos para el rango 5-60 nm<sup>-1</sup> para la simulación a 160 K. El patrón de difracción muestra picos de Bragg que se localizan en prácticamente los mismos lugares que los correspondientes a los picos de la celda monoc nica experimental, las diferencias en las posiciones de los picos son de menos del 1.2 %.

### 6.4. Funciones distribución radial

Con el objetivo de comprobar la estructura cristalina de la celda de simulación, se calculó la función distribución radial carbono-carbono  $g_{C-C}(r)$  para cada combinación posible de átomos de carbono en los cuatro grupos de moléculas del sistema, a todas las temperaturas simuladas. Se observó un muy buen acuerdo entre los picos de las funciones calculadas y las distancias experimentales C-C en la celda monoc nica obtenidas a 165 K por Binbrek *et al*



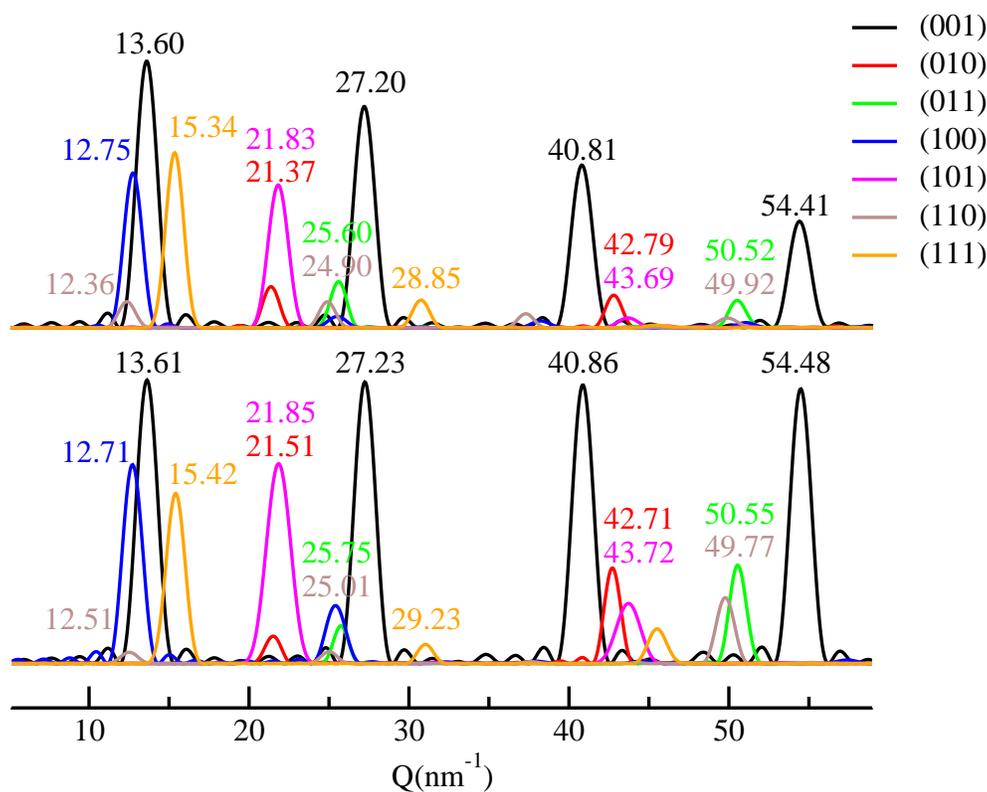
**Figura 6.1:** Funciones de correlación rotacionales ( $l=1$ ) para el  $CBrCl_3$  a 160 K (fase monoclinica) para la ligadura C-Br (en negro) y las tres ligaduras C-Cl (en rojo, azul y verde) para simulaciones realizadas bajo dos condiciones iniciales diferentes: una corresponde a seleccionar el lugar del bromo en cada molécula según los definidos ejes rápidos (ejes  $a_3$ ) para el  $CCl_4$  en la celda monoclinica (líneas continuas) y otra a seleccionar aleatoriamente de los cuatro sitios disponibles en la molécula, uno para el bromo (líneas discontinuas).

[Binbrek et al., 1999]. En la Figura 6.3 se muestran los resultados a la temperatura más baja simulada.

Con el fin de comparar la distribución de moléculas en el sistema de  $CBrCl_3$  con el de  $CCl_4$  en la Figura 6.3 también se muestran los resultados obtenidos para las funciones distribución radial C-C en el Capítulo 5.

Se puede observar que las distancias entre los átomos de carbono más cercanos son más grandes para el caso del compuesto con el átomo sustituido.

En el caso de la combinación C1-C1, la función distribución radial no cambia mucho



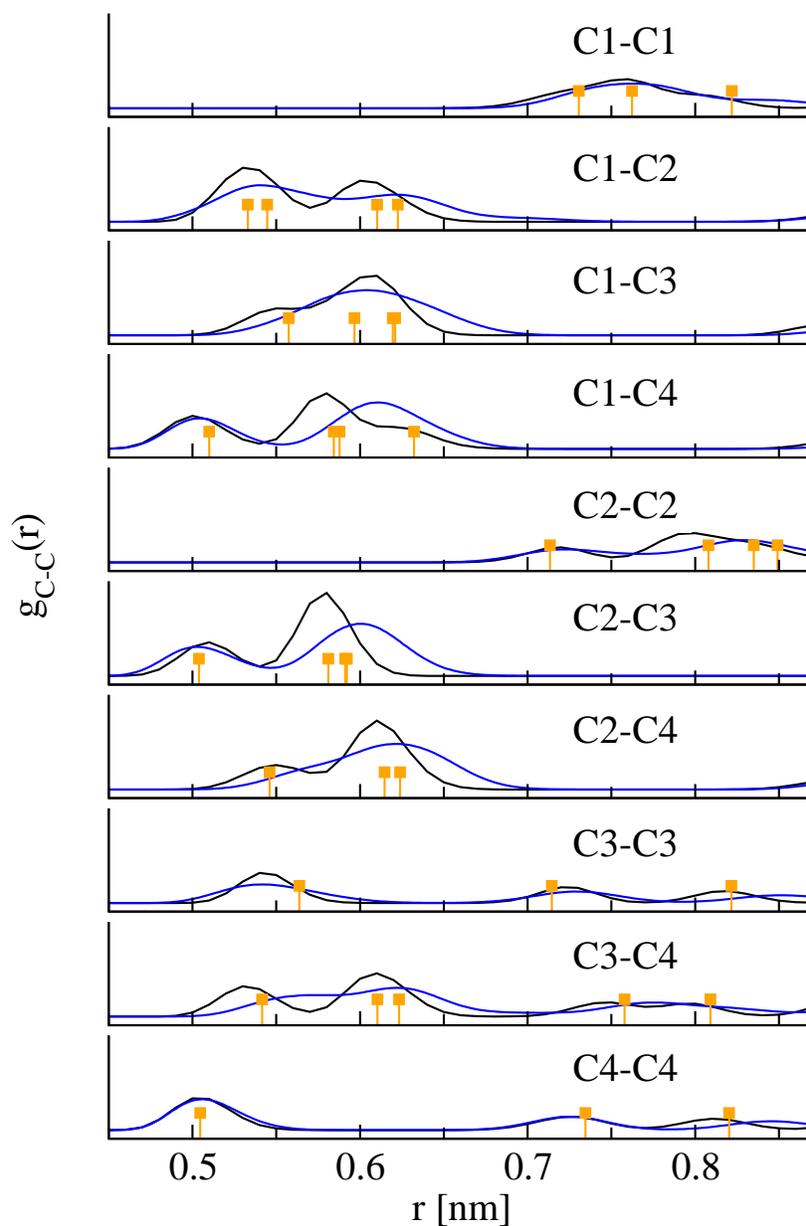
**Figura 6.2:** Factor de estructura  $S_c(\vec{Q})$  en función de  $\vec{Q}$  en 7 distintas direcciones para la celda simulada (arriba) y para la celda monoclinica experimental a 160 K.

de un compuesto a otro. Esta combinación se da para distancias mayores a 7 nm. La otra combinación que produce los primeros picos a distancias lejanas es la C2-C2, en la que se observa que el primer pico de ambos compuestos prácticamente coincide uno con el otro. Sin embargo, se observa un desplazamiento hacia distancias más lejanas del segundo pico.

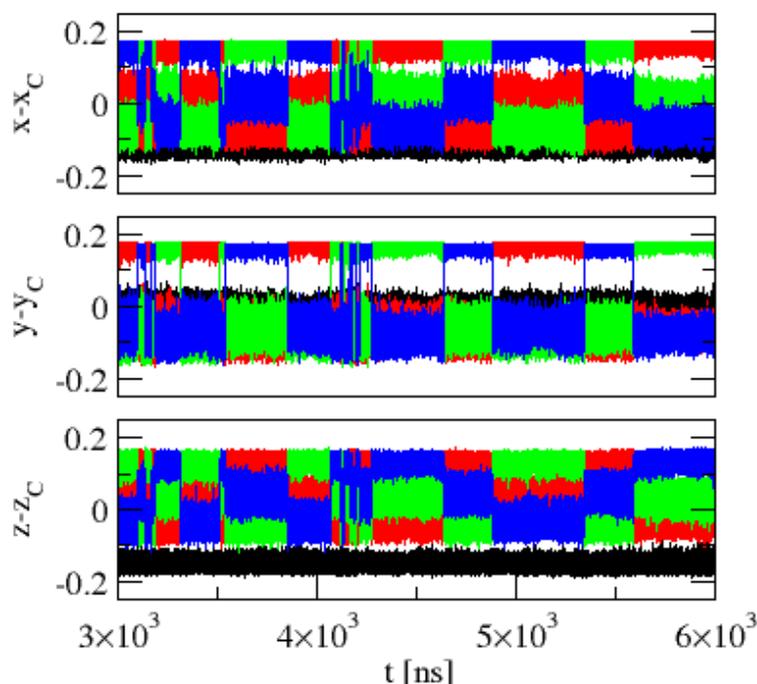
Para las combinaciones C1-C2, C1-C3, C1-C4, C2-C3, C2-C4, C3-C3, C3-C4 que ocurren con alta probabilidad a distancias menores a 0.7 nm, se ve un desplazamiento de los picos hacia distancias mayores para el caso del compuesto con bromo.

Llamativo es el caso de la combinación C4-C4, que si bien muestra un desplazamiento de los picos hacia distancias mayores para el caso del  $CBrCl_3$ , las funciones son prácticamente iguales a cortas distancias. Los dos primeros picos prácticamente coinciden para los dos compuestos.

El ensanchamiento de los picos de las funciones distribución radiales carbono-carbono reflejan el desorden introducido por los bromos.



**Figura 6.3:** Funciones distribución radial carbono-carbono para todas las posibles combinaciones de grupos en el sistema a 160 K para el  $CCl_4$  (línea negra) y el  $CBrCl_3$  (línea azul). En el gráfico se muestran en naranja los valores experimentales para las distancias carbono-carbono en la celda monoclinica, obtenidos por Binbrek et al [Binbrek et al., 1999].

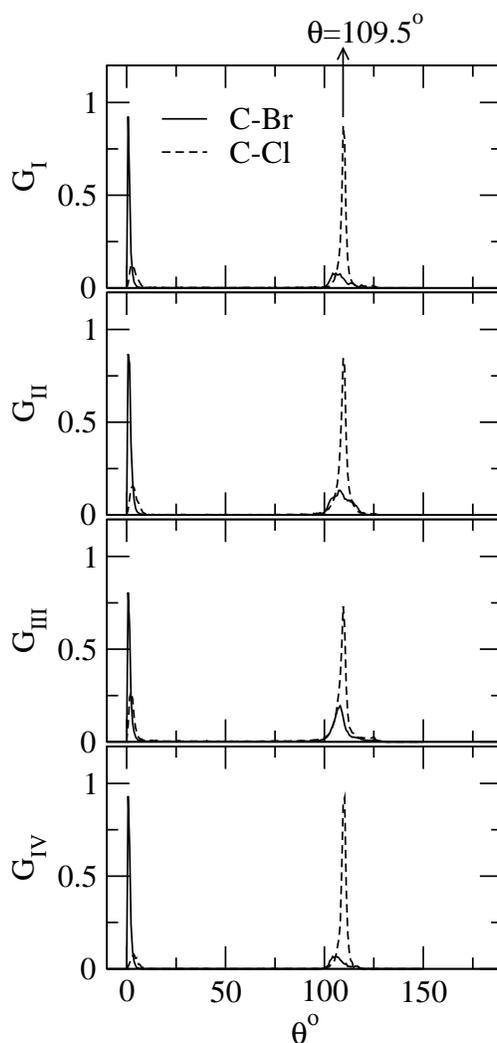


**Figura 6.4:** *Coordenadas relativas al carbono para una molécula del grupo  $G_I$  de  $CBrCl_3$  a 160 K. En negro se muestran las coordenadas correspondientes al átomo de bromo; en rojo, azul y verde las correspondientes a los átomos de cloro. Se observa que los átomos intercambian posiciones de equilibrio medias en cada salto reorientacional.*

## 6.5. Procesos reorientacionales de las moléculas

En la Figura 6.4 se muestran las coordenadas relativas de los átomos de una molécula del grupo  $G_I$ , relativas a su respectivo carbono. Así como se observa para esta molécula, todos los procesos reorientacionales que ocurren en las simulaciones de  $CBrCl_3$  son saltos repentinos entre posiciones equivalentes de los átomos de cloro o el átomo de bromo, que se hacen más frecuentes con el aumento de la temperatura.

Para la detección de todos los saltos reorientacionales ocurridos durante las simulaciones, se recurrió al análisis de las trayectorias atómicas a todas las temperaturas simuladas, descrito en el Capítulo 5. Para analizar globalmente el comportamiento del sistema, se obtuvieron los ángulos que forman las direcciones promedio de las ligaduras antes y después de los saltos. Los ángulos obtenidos para las reorientaciones de las ligaduras luego de los saltos se pueden observar en la Figura 6.5 para  $T=160$  K. En la figura se muestran los ángulos reorientacionales para las ligaduras C-Br y C-Cl (se muestra solamente la probabilidad de ocurrencia de ángulos de reorientación para una de las ligaduras C-Cl, pues las otras dos



**Figura 6.5:** Probabilidad de ocurrencia de ángulos de reorientación para la ligadura C-Br (línea continua) y una de las ligaduras C-Cl (línea discontinua), discriminadas por grupo a 160 K.

ligaduras tienen un comportamiento muy similar). Se observa que el ángulo más probable de reorientación de las ligaduras C-Cl y C-Br es 109.5 grados (ángulo tetraédrico), aunque se reorientan más los cloros que los bromos.

En la Tabla 6.2 se muestran las frecuencias de reorientación moleculares con respecto a los ejes cristalinos, calculadas según la cantidad de saltos de tipo C3 con eje de rotación paralelo a alguno de los ejes  $a_i$ ,  $i=1, \dots, 4$ , por molécula, por unidad de tiempo, para los cuatro grupos de moléculas definidos en el sistema, a la temperaturas más alta y más baja simuladas.

A todas las temperaturas simuladas, se encuentra que, a diferencia de lo que ocurre con

**Tabla 6.2:** Frecuencias de reorientación promedio para el  $CBrCl_3$ ,  $w_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) (en  $ns^{-1}$ ) para los cuatro grupos de moléculas alrededor de las cuatro posibles direcciones para los ejes de rotación.

	160 K				210 K			
C3								
eje	$G_I$	$G_{II}$	$G_{III}$	$G_{IV}$	$G_I$	$G_{II}$	$G_{III}$	$G_{IV}$
$a_1$	$1.01 \times 10^{-4}$	$1.55 \times 10^{-3}$	$1.59 \times 10^{-2}$	$2.15 \times 10^{-3}$	$2.15 \times 10^{-2}$	$7.10 \times 10^{-2}$	$1.20 \times 10^{-1}$	$4.94 \times 10^{-2}$
$a_2$	$8.38 \times 10^{-4}$	$1.85 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$6.28 \times 10^{-2}$	$2.06 \times 10^{-1}$	$1.03 \times 10^{-1}$	$5.49 \times 10^{-2}$
$a_3$	$1.75 \times 10^{-3}$	$5.13 \times 10^{-3}$	$9.71 \times 10^{-3}$	$1.41 \times 10^{-3}$	$6.84 \times 10^{-2}$	$9.84 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-1}$	$1.03 \times 10^{-1}$
$a_4$	$7.32 \times 10^{-3}$	$3.58 \times 10^{-3}$	$8.49 \times 10^{-3}$	$2.46 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-1}$	$3.36 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-1}$	$3.64 \times 10^{-2}$
C2	0.00	$4.48 \times 10^{-6}$	$3.36 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-6}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$4.08 \times 10^{-4}$	$3.21 \times 10^{-4}$	$1.33 \times 10^{-4}$

**Tabla 6.3:** Frecuencias de reorientación promedio para cada tipo de átomo en la molécula de  $CBrCl_3$  en  $ns^{-1}$  para los cuatro grupos de moléculas, a las temperaturas más baja y más alta simulada.

	160 K				210 K			
átomo	$G_I$	$G_{II}$	$G_{III}$	$G_{IV}$	$G_I$	$G_{II}$	$G_{III}$	$G_{IV}$
Br	$3.67 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-2}$	$1.98 \times 10^{-2}$	$1.32 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-1}$	$2.22 \times 10^{-1}$	$2.21 \times 10^{-1}$	$1.01 \times 10^{-1}$
Cl	$8.79 \times 10^{-3}$	$2.45 \times 10^{-2}$	$2.92 \times 10^{-2}$	$4.41 \times 10^{-3}$	$2.39 \times 10^{-1}$	$3.78 \times 10^{-1}$	$3.26 \times 10^{-1}$	$2.10 \times 10^{-1}$

el  $CCl_4$ , para el  $CBrCl_3$  no surge un eje preferencial de rotación en el rango de temperaturas simulado (al menos no tan claramente como ocurría para el compuesto sin bromo, donde el eje preferencial de rotación tenía una frecuencia mayor que los otros ejes hasta en 3 órdenes de magnitud).

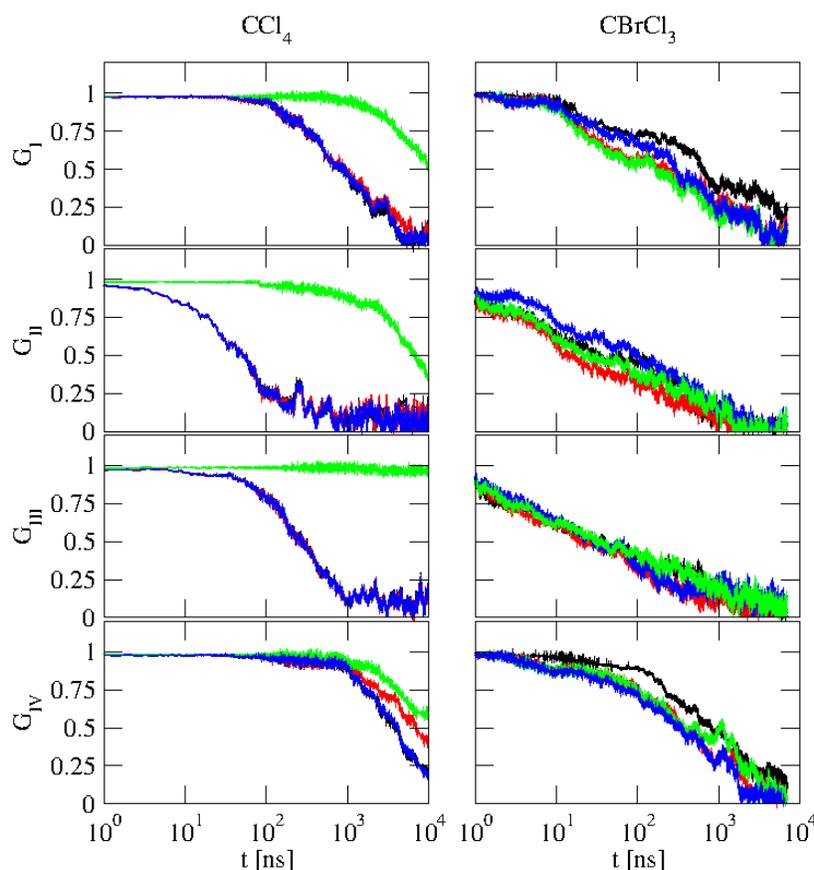
En dos grupos de moléculas ( $G_{II}$  y  $G_{III}$ ) a las temperaturas más bajas, hay un eje para las rotaciones de tipo C3 ( $a_2$  y  $a_1$  respectivamente) donde la frecuencia de reorientación es un poco mayor que para los demás ejes, aunque la diferencia de frecuencias no es tan significativa.

En el caso de los grupos restantes ( $G_I$  y  $G_{IV}$ ) son menos frecuentes las reorientaciones alrededor de uno de los ejes ( $a_1$  y  $a_4$  respectivamente). Sin embargo, la diferencia con las frecuencias de reorientación alrededor de los otros tres ejes no es tan marcada.

Durante el análisis de las trayectorias de los átomos, se encontró que ocurren saltos de tipo C2 con las frecuencias que se muestran para dos temperaturas en la Tabla 6.2. En comparación con la ocurrencia de los saltos de tipo C3, este tipo de saltos es mucho menos probable.

En la Tabla 6.3 se muestran las frecuencias de salto promediadas para cada tipo de átomo dentro de un mismo grupo. Se observa que la frecuencia de reorientación de los átomos de bromo es menor que la de los átomos de cloro (aproximadamente la mitad en todos los casos). En los grupos  $G_{II}$  y  $G_{III}$  ocurren muchas más reorientaciones que en los otros dos grupos.

En el Capítulo 5 se evidenció el eje preferencial de rotación al calcular las funciones de



**Figura 6.6:** Funciones de autocorrelación de las cuatro ligaduras de las moléculas de  $CBrCl_3$ , promediadas sobre moléculas pertenecientes al mismo grupo a 160 K. A la izquierda se muestran las mismas funciones obtenidas para  $CCl_4$  en el Capítulo 5 a la misma temperatura.

correlación rotacionales definidas en la Ecuación (5.3).

Para analizar el  $CBrCl_3$ , estas funciones fueron calculadas y se muestran en la Figura 6.6 a  $T=160$  K. Como puede observarse, el comportamiento obtenido difiere bastante de lo observado para el compuesto sin bromo. En primer lugar, no se observa que la correlación de una de las ligaduras decaiga más lento que las otras tres como pasa para el  $CCl_4$ . En segundo lugar, se observa que los grupos  $G_{II}$  y  $G_{III}$  tienen comportamientos muy similares entre sí para cada compuesto.

Para el caso del  $CCl_4$ , el eje preferencial de rotación emerge debido a razones geométricas, el entorno de cada átomo ubicado en alguna posición equivalente por operaciones de simetría era el mismo. En el caso del  $CBrCl_3$ , los efectos estéricos hacen que este fenómeno no ocurra. Un átomo de bromo es más grande que uno de cloro, provocando leves distorsiones locales en la red cristalina.

Puede hacerse una estimación de la diferencia del volumen ocupado por cada tipo de átomo a partir de considerarlo esférico. Los radios de Van der Waals del bromo y el cloro son 1.85 y 1.75 Å respectivamente [Bondi, 1964]. Así, una aproximación de los volúmenes ocupados por los átomos de bromo y cloro es

$$V = \frac{4}{3}\pi r_a^3. \quad (6.3)$$

Con esta relación, un bromo ocupa un volumen aproximado de  $26.5 \text{ \AA}^3$ , mientras que para un cloro se obtiene un volumen de  $22.4 \text{ \AA}^3$ , lo que da una diferencia de aproximadamente un 20 % de cambio de volumen al sustituir cloro por bromo.

Al introducir los átomos de bromo en el sistema, se rompe la simetría molecular que tiene el  $CCl_4$ . Además las moléculas de  $CBrCl_3$  ocupan mayor espacio, creando distorsiones locales de la red cristalina. Así, la comparación entre los dos compuestos no resulta tan trivial.

### 6.5.1. Tiempos de correlación rotacionales

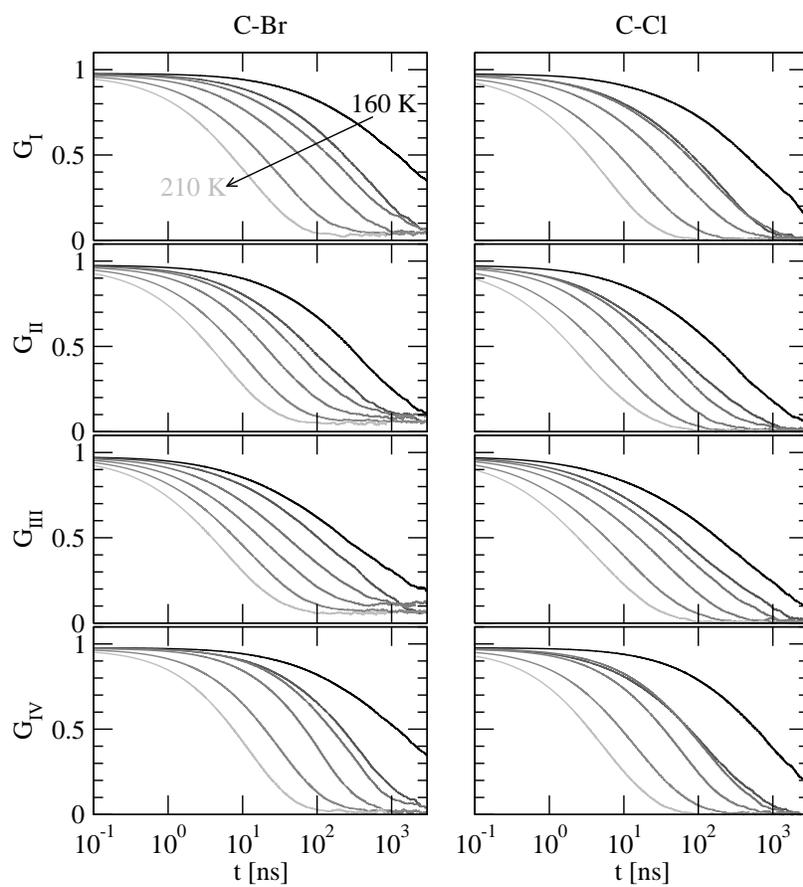
Como el interés del estudio de esta fase reside en establecer cómo son los mecanismos reorientacionales que dan lugar a los tiempos de relajación medidos mediante la técnica de espectroscopía dieléctrica [Zuriaga et al., 2009, Zuriaga et al., 2012], se obtuvieron las funciones de correlación rotacionales (Ecuación (6.1)) para las ligaduras C-Br y C-Cl. Las funciones obtenidas a todas las temperaturas simuladas se muestran en la Figura 6.7. Se observa una gran similitud entre las funciones correspondientes a los grupos  $G_{II}$  y  $G_{III}$  y entre las funciones correspondientes a los grupos  $G_I$  y  $G_{IV}$ . Esta similitud entre los mismos grupos se observó para el caso del  $CCl_4$  (ver por ejemplo la Figura 5.4).

Las funciones de correlación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Br para los cuatro grupos de moléculas fueron ajustadas con una *stretched exponential*

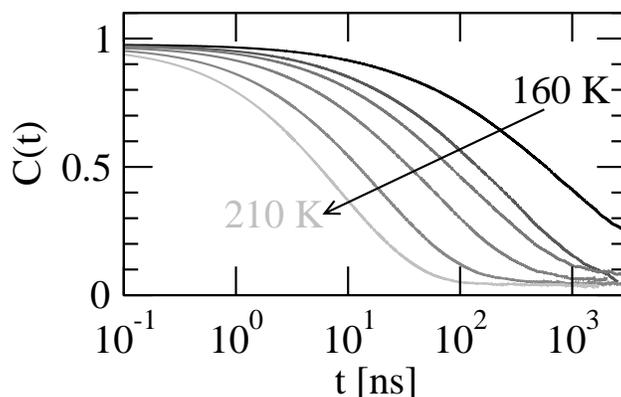
$$C(t) = A \exp(-(t/\tau)^\beta). \quad (6.4)$$

Los resultados obtenidos para los tiempos de relajación  $\tau$  correspondientes a cada grupo de moléculas se muestran en la Figura 6.9, junto a los resultados de experimentos de dieléctrico obtenidos para el  $CBrCl_3$  [Zuriaga et al., 2012].

Se observa un muy buen acuerdo entre ambos resultados: hay dos tiempos característicos en el sistema a cada temperatura. Esos dos tiempos están asociados cada uno a dos grupos de moléculas, es decir, dentro del sistema, la mitad de los bromos se reorientan con un cierto tiempo, mientras que la otra mitad lo hace en un tiempo más corto.



**Figura 6.7:** Funciones de correlación rotacionales para la ligadura C-Br y una de las ligaduras C-Cl a todas las temperaturas simuladas (que abarcan desde los 160 a los 210 K, en intervalos de 10 K).



**Figura 6.8:** Funciones de correlación rotacionales para las ligaduras C-Br a todas las temperaturas simuladas.

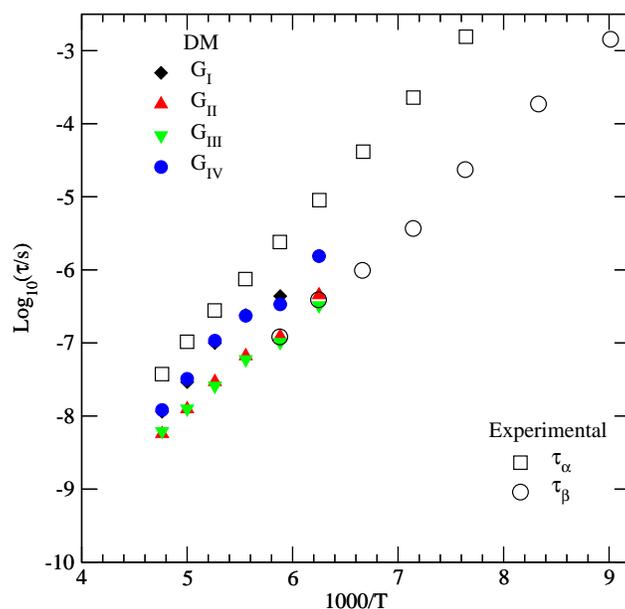
El mismo ajuste, según la Ecuación (6.4) se realizó sobre las funciones de correlación rotacionales C-Br calculadas para todo el sistema, que se muestran en la Figura 6.8.

Los resultados obtenidos para el exponente  $\beta$  en todos los casos se muestran en la Figura 6.10, junto a los resultados obtenidos a partir de experimentos de dieléctrico para  $CBrCl_3$  por Zuriaga *et al* [Zuriaga et al., 2012].

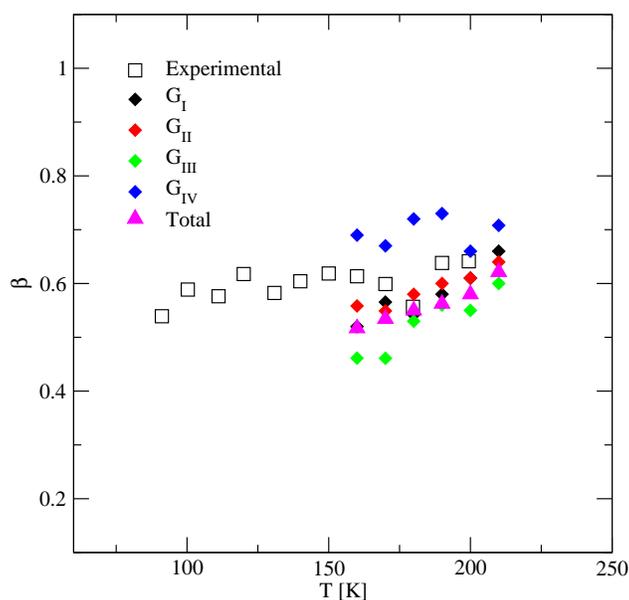
Se observa un muy buen acuerdo entre los resultados obtenidos a partir de los experimentos y de las simulaciones. El exponente  $\beta$  toma valores entre 0.4 y 0.7. Valores tan pequeños para este exponente indican la existencia de fuertes heterogeneidades locales, generadas por las diferentes dinámicas presentes en el sistema [Zuriaga et al., 2012]. La desviación del comportamiento exponencial es debida a la existencia de más de una escala de tiempo dinámica, que como pudo comprobarse corresponde a que dos grupos de moléculas son más “lentos” que los otros dos. Así, la dimensión espacial de la heterogeneidad se encuentra restringida a las cuatro moléculas contenidas en la unidad asimétrica a partir de la cual se genera la celda unidad.

## 6.6. Simulaciones de Monte Carlo

La idea básica detrás de una simulación de Monte Carlo (MC) es la de emular las fluctuaciones térmicas aleatorias que ocurren en un sistema de un estado a otro durante el transcurso de un experimento. En el caso de una simulación de MC se obtienen las configuraciones de las partículas con una frecuencia proporcional a la distribución de probabilidad de equilibrio del sistema. El método consiste en generar configuraciones del sistema de manera aleatoria (se generan aleatoriamente puntos del espacio de configuraciones de acuerdo a la distribución de probabilidades).



**Figura 6.9:** Tiempos de relajación de los bromos del sistema de  $CBrCl_3$  para los cuatro grupos de moléculas en el sistema, obtenidos a partir de Dinámica Molecular (símbolos coloreados); y los tiempos obtenidos a partir de experimentos de dieléctrico para  $CBrCl_3$  [Zuriaga et al., 2012].



**Figura 6.10:** Exponentes de *stretching*  $\beta$ , obtenidos a partir de ajustar las funciones de correlación rotacionales según la Ecuación (6.4). También se muestran los coeficientes  $\beta$  obtenidos a partir de experimentos de dieléctrico para  $CBrCl_3$  por Zuriaga et al [Zuriaga et al., 2012].

Conociendo que la dinámica del  $CBrCl_3$  en la fase monoclinica de bajas temperaturas consiste esencialmente en el intercambio de posiciones entre cloros y bromos, se modeló el comportamiento de esta fase mediante un algoritmo de MC desarrollado en fortran90<sup>1</sup>.

Se realizaron simulaciones de MC de un sistema de moléculas rígidas de  $CBrCl_3$ , bajo condiciones de número de moléculas, volumen y temperatura constante (ensamble NVT).

El sistema se rige por el potencial de interacción de pares con términos de Lennard-Jones y de Coulomb, con los parámetros expuestos en la Tabla 6.1. Se impuso un radio de corte para las interacciones de la mitad del lado más corto de la caja de simulación ( $r_c \approx 1.88$  nm).

Las simulaciones se realizaron en un sistema de 512 moléculas con un algoritmo de Metrópolis [Newman et al., 1999] bajo condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Las posiciones iniciales de las moléculas se definieron de acuerdo con los datos experimentales conocidos para esta fase, resueltos por Cohen *et al* [Cohen et al., 1979].

Se propuso un sistema de moléculas que pueden reorientarse de acuerdo a las posiciones cristalográficas que ocupan las ligaduras de las moléculas. Así, cada sitio de la red monoclinica está ocupado por un átomo de carbono. Ligados a este átomo de carbono se encuentran tres cloros y un bromo. Éstos cuatro átomos ocupan posiciones definidas de acuerdo a las direcciones cristalográficas conocidas de la red para el  $CBrCl_3$ . Un movimiento de reorientación consiste en proponer que el bromo ocupe otro de los tres sitios disponibles de la molécula. Luego de elegir aleatoriamente un nuevo sitio, se calcula el cambio en la energía que genera este movimiento de la molécula. Si el movimiento disminuye la energía del sistema, entonces es aceptado y el bromo pasa a ocupar el lugar propuesto. En cambio si el movimiento provoca un aumento  $\Delta E$  en la energía total del sistema, entonces es aceptado con probabilidad  $e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$  (donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann).

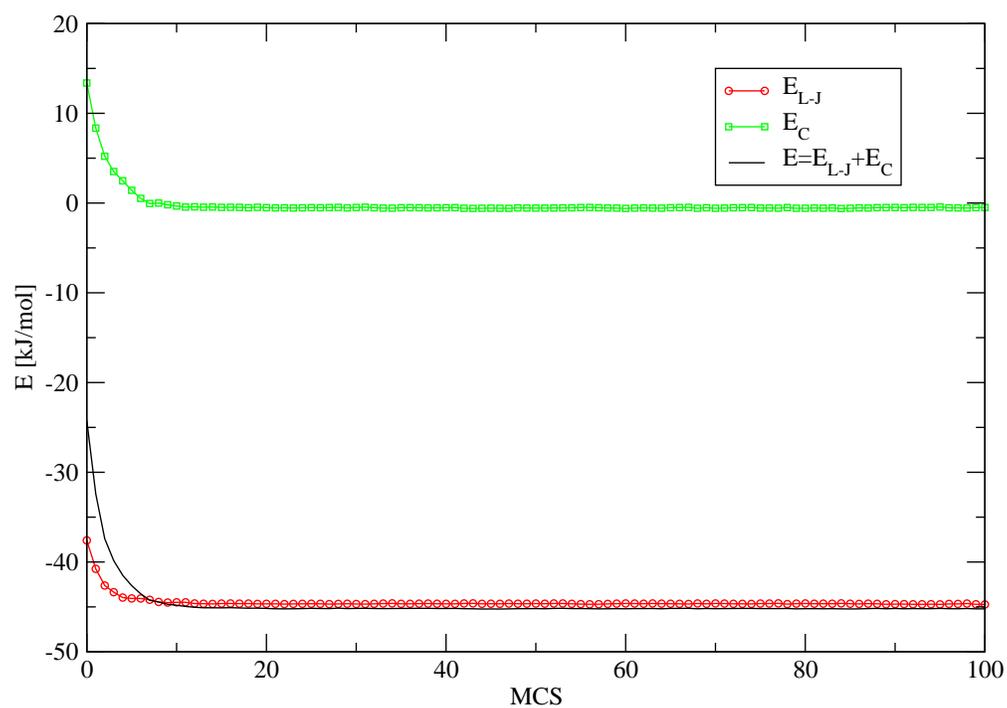
Con el objetivo de estudiar el orden orientacional y su relación con la dinámica rotacional estudiada mediante simulaciones de DM, se analizó un sistema simulado a  $T=200$  K, partiendo de una distribución aleatoria para las posiciones de los bromos.

En la Figura 6.11 se muestra la energía por molécula para el sistema a  $T=200$  K. La condición inicial de distribución aleatoria para los bromos es rápidamente relajada por el algoritmo a configuraciones con menor energía. Luego del período transitorio en el que la energía disminuye, la tasa de aceptación de los movimientos es en promedio de aproximadamente un 5%.

Descartando los primeros 100 pasos de MC, se realizaron simulaciones de 100 mil pasos

---

<sup>1</sup>Bajo la supervisión del Dr. Daniel Adrián Stariolo de la Universidad Federal Fluminense (UFF-Rio de Janeiro, Brasil).



**Figura 6.11:** Energía por molécula en función de los pasos de Monte Carlo para un sistema de  $CBrCl_3$  interactuante según un potencial de Lennard-Jones más Coulomb, que parte desde una configuración inicial aleatoria para los bromos a  $T=200$  K. El sistema en pocos pasos de MC llega a un valor de la energía en el que se estabiliza.

de MC, para analizar las orientaciones de los bromos.

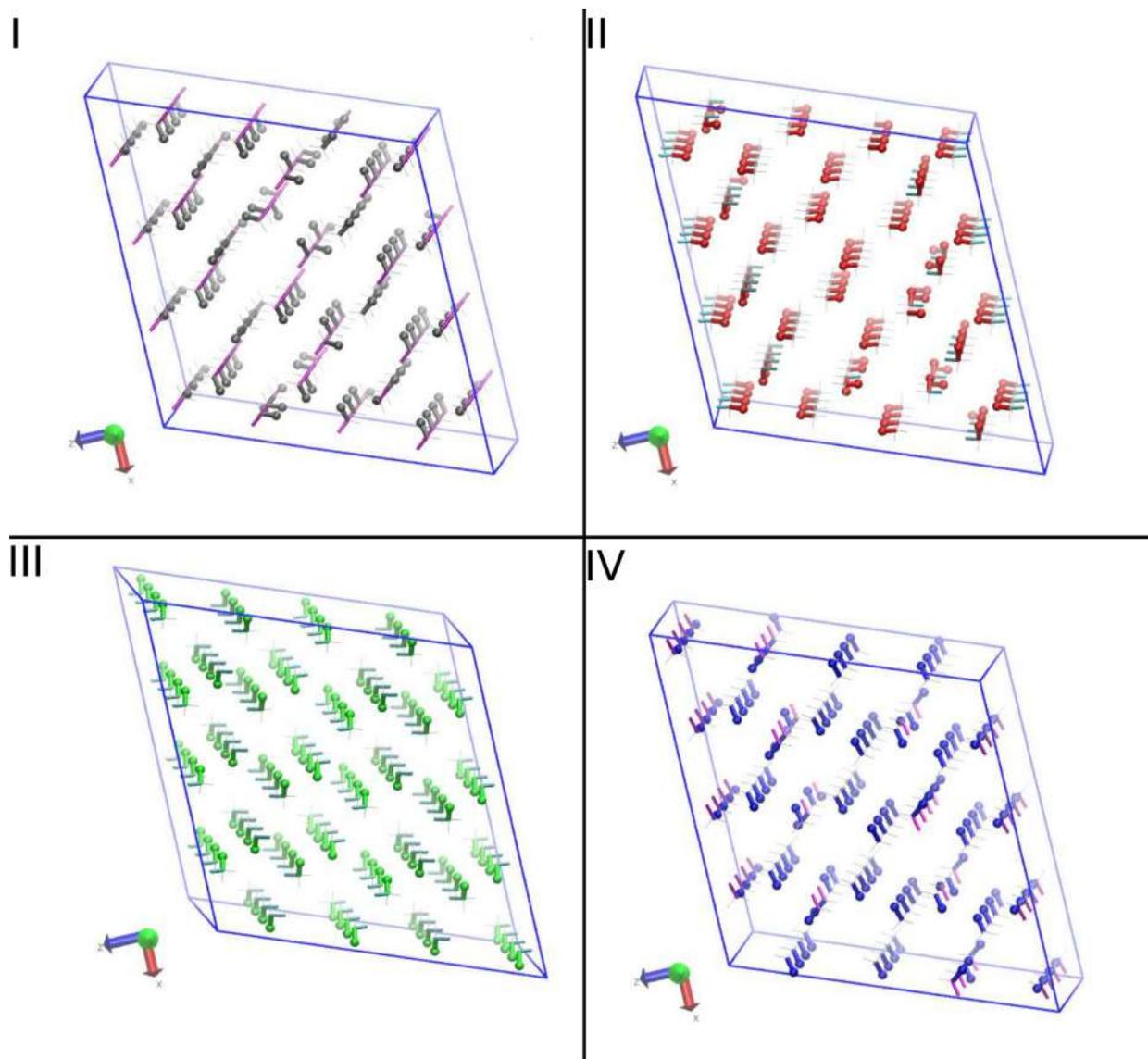
En la Figura 6.12 se muestran las orientaciones de las ligaduras C-Br para una configuración extraída de una simulación de MC, a los 50 mil pasos para los cuatro grupos de moléculas del sistema. Se observa que el sistema relaja a una configuración en la que los bromos alcanzan cierto orden. De hecho, de los 100 mil pasos de MC analizados, los bromos del grupo  $G_I$  se apartan de la configuración más probable solo durante el 14.43 % de la trayectoria (entendiendo como trayectoria a la posición en función de los pasos de MC), del grupo  $G_{II}$  un 3.24 %, del grupo  $G_{III}$  un 0.1 % y del grupo  $G_{IV}$  un 0.5 %.

En la Figura 6.13 se muestran las coordenadas relativas al carbono de una molécula del grupo  $G_{II}$ , para ejemplificar como ocurren las reorientaciones moleculares en el sistema. En la misma figura a la derecha se muestra coloreada la molécula en cuestión. La orientación con la que se muestra en dicho esquema es la más probable para esa molécula. En el gráfico de la izquierda se observa que cuando la molécula se aparta de esta posición debido a una fluctuación propuesta por el algoritmo de MC, en pocos pasos más la dirección es restituida.

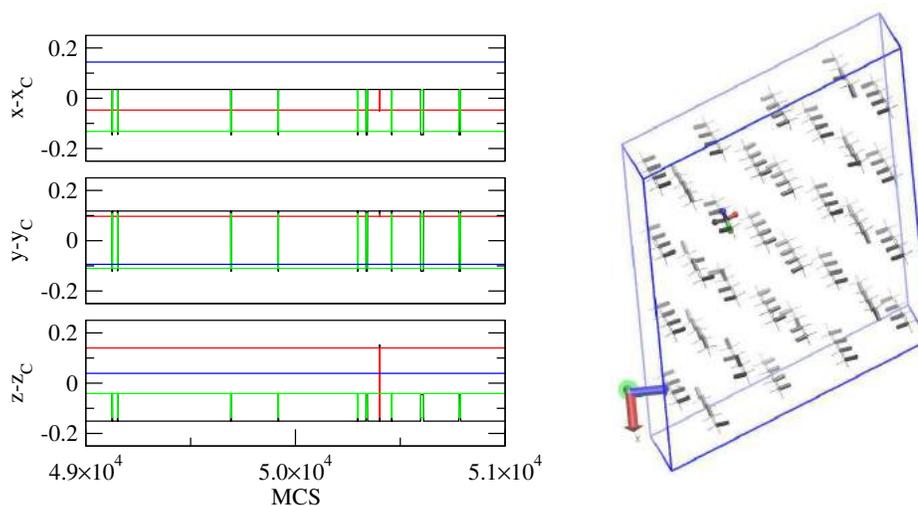
Las direcciones más probables para la orientación de los dipolos (coincidentes con la dirección de la ligadura C-Br), para ninguno de los grupos coincide con la dirección del eje rápido de rotación encontrado para el caso del  $CCl_4$  (salvo para algunas “hileras” de moléculas). Lo que sucede es que dentro de una misma “hilera” de moléculas (entiéndase por *hileras* a los subconjuntos de moléculas con dipolos orientados en la misma dirección) los dipolos están orientados en la misma dirección equivalente por simetría. Sin embargo, distintas hileras de moléculas poseen distintos ejes entre sí.

La forma más simple de obtener una descripción de las orientaciones de las direcciones de los dipolos moleculares, es a partir del cálculo del ángulo confinado entre los vectores y alguna de las direcciones cartesianas  $x$ ,  $y$  y  $z$ . En la Figura 6.14 se muestran las probabilidades de ocurrencia de dichos ángulos para dos configuraciones diferentes: una aleatoria (de la que se partió para realizar tanto las simulaciones de DM como las de MC), y la que alcanza el sistema luego de 50 mil pasos de MC.

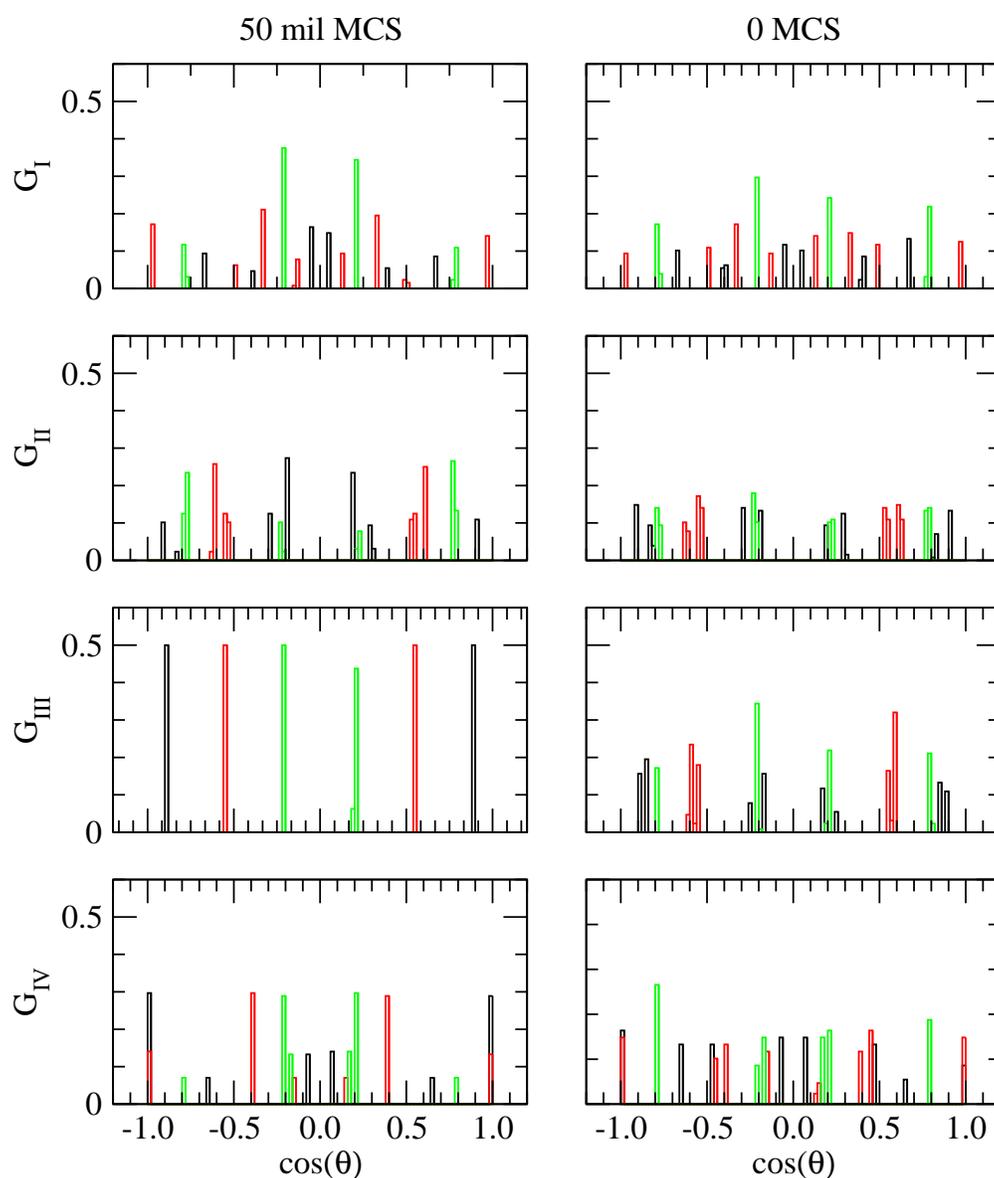
El objetivo de estudiar las orientaciones dipolares es el de encontrar un parámetro de orden que las describa y que acuse recibo de la transición de fase vítrea. Los avances realizados hasta el momento solo son preliminares. La intuición ganada a partir de estudiar los ángulos de los dipolos con las direcciones cristalinas sugiere que se podría avanzar en la dirección de búsqueda de un parámetro de orden de tipo nemático.



**Figura 6.12:** Orientación de los vectores C-Br para los cuatro grupos de moléculas en el sistema de  $CBrCl_3$  luego de 50 mil pasos de Monte Carlo a  $T=200$  K. Las ligaduras C-Br se muestran en negro, rojo, verde y azul para los grupos  $G_I$ ,  $G_{II}$ ,  $G_{III}$  y  $G_{IV}$  respectivamente. En magenta y celeste se muestran las direcciones de los ejes preferenciales de rotación obtenidos en el caso del  $CCl_4$ . En gris se muestran todas las ligaduras C-Cl.



**Figura 6.13:** *Coordenadas relativas al carbono de una molécula de  $CBrCl_3$  del grupo  $G_{II}$  en función de los pasos de Monte Carlo para el bromo (en negro) y los tres cloros (en rojo, verde y azul). A la derecha se muestra la configuración del sistema para todas las moléculas del grupo a los 50 mil pasos de MC. Las líneas gruesas negras son paralelas a las ligaduras C-Br, y las líneas finas grises, paralelas a las direcciones de las ligaduras C-Cl. La molécula coloreada es la molécula para la que se calcularon las coordenadas relativas de la izquierda. La orientación de la molécula a los 50 mil pasos de MC que se muestra esquematizada, es la más probable: de los 100 mil pasos de MC analizados, solo durante un 3% de la trayectoria el bromo se aparta de esa posición.*



**Figura 6.14:** Probabilidad de ocurrencia de los ángulos  $\theta$  entre las direcciones de los dipolos de  $\text{CBrCl}_3$  y las direcciones cartesianas  $x$  (en negro),  $y$  (en rojo) y  $z$  (en verde) para una configuración en la que los dipolos están orientados aleatoriamente (dentro de las restricciones impuestas por la estructura cristalina), identificada como 0 MCS, y para una configuración obtenida luego de realizar 50 mil pasos de MC para los cuatro grupos de moléculas en el sistema.

## 6.7. Conclusiones del Capítulo

Mediante extensas simulaciones de DM en la fase monoclinica de  $CBrCl_3$  se estudiaron los procesos de relajación rotacionales involucrados en el sistema. Al analizar las trayectorias moleculares, se encontró que en todos los casos las moléculas se reorientan a partir de realizar saltos entre posiciones equivalentes de los átomos constituyentes de la molécula. Se encontró que a todas las temperaturas simuladas los saltos son de tipo C3, aunque también ocurren con mucha menor frecuencia saltos de tipo C2.

A todas las temperaturas simuladas, se encuentra que, a diferencia de lo que ocurre con el  $CCl_4$ , para el  $CBrCl_3$  no hay emergencia de un eje preferencial de rotación. En dos grupos de moléculas ( $G_{II}$  y  $G_{III}$ ) hay un eje para las rotaciones de tipo C3 ( $a_2$  y  $a_1$  respectivamente) donde la frecuencia de reorientación es un poco mayor que para los demás ejes, aunque la diferencia de frecuencias no es tan significativa. En el caso de los grupos restantes ( $G_I$  y  $G_{IV}$ ) son menos frecuentes las reorientaciones alrededor de uno de los ejes ( $a_1$  y  $a_4$  respectivamente). Sin embargo, la diferencia con las frecuencias de reorientación alrededor de los otros tres ejes no es tan marcada.

Al introducir los átomos de bromo en el sistema, se rompe la simetría molecular que tiene el  $CCl_4$ . Además las moléculas de  $CBrCl_3$  ocupan mayor espacio, creando distorsiones locales de la red cristalina. Así, la comparación entre los dos compuestos no resulta tan trivial.

Las funciones de correlación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Br para los cuatro grupos de moléculas fueron ajustadas con una *stretched exponential*. Los valores obtenidos para los tiempos de relajación y para el exponente de *stretching* dan un muy buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por experimentos de dieléctrico: hay dos tiempos característicos en el sistema a cada temperatura. Esos dos tiempos están asociados cada uno a dos grupos de moléculas, es decir, dentro del sistema, la mitad de los bromos se reorientan con un cierto tiempo, mientras que la otra mitad lo hace en un tiempo más corto.

El exponente de *stretching*  $\beta$  toma valores entre 0.4 y 0.7. Valores tan pequeños para este exponente indican la existencia de fuertes heterogeneidades locales, generadas por las diferentes dinámicas presentes en el sistema. La desviación del comportamiento exponencial es debida a la existencia de más de una escala de tiempo dinámica, que como pudo comprobarse corresponde a que dos grupos de moléculas son más “lentos” que los otros dos. Así, la dimensión espacial de la heterogeneidad se encuentra restringida a las cuatro moléculas contenidas en la unidad asimétrica a partir de la cual se genera la celda unidad.

Mediante la realización de simulaciones de Monte Carlo del sistema, fue posible estudiar

las orientaciones de los dipolos (que coinciden con las direcciones de las ligaduras C-Br) del sistema. Se halló que distintos subconjuntos de moléculas dentro de los mismos grupos, tienen direcciones paralelas para las orientaciones de los dipolos.

Esto podría explicar por qué no se encuentra un eje preferencial de rotación dentro de los grupos de  $\text{CBrCl}_3$ .



# CAPÍTULO 7

## Conclusiones

Con el objetivo de ahondar en la comprensión de los mecanismos de relajación y en el orden orientacional de cristales formadores de fases vítreas orientacionales, se recurrió al estudio de los compuestos  $\text{CBrCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CHCl}_3$  en todas sus fases.

El trabajo de tesis de doctorado se comenzó mediante el estudio de las fases de altas temperaturas del compuesto  $\text{CBrCl}_3$ . El  $\text{CBrCl}_3$  cristaliza a una fase plástica cristalina, que se caracteriza por presentar orden traslacional de largo alcance (los centros de masa moleculares, que coinciden con los carbonos de cada molécula se encuentran ordenados en una red fcc) y desorden orientacional. Enfriando el compuesto, se logra una fase romboédrica orientacionalmente desordenada y disminuyendo la temperatura aun más, éste alcanza una fase monoclinica con desorden, antes de presentar una transición vítrea.

En el Capítulo 3 se estudiaron el orden de corto alcance y la dinámica rotacional de  $\text{CBrCl}_3$  en sus fases plástica y líquida cristalina, logrando una amplia caracterización de ambas fases.

Para estudiar este compuesto, se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular clásica (DM) en sus fases plástica y líquida. Las moléculas de  $\text{CBrCl}_3$  fueron modeladas como tetraedros (imperfectos) rígidos, con el átomo de C en el centro, tres átomos de Cl en tres vértices y un átomo de Br en el vértice restante. Los tetraedros no son regulares, ya que las longitudes de las ligaduras C-Cl y C-Br son distintas. Las interacciones intermoleculares fueron descritas por un potencial de Lennard-Jones (L-J) más un término de interacción coulombiana.

Para definir este potencial, como paso inicial, se tomaron un conjunto de valores hallados en la literatura. Luego se prosiguió con un trabajo de refinamiento. Las cargas de los átomos de carbono y cloro son el resultado de cálculos *ab initio* para el  $\text{CCl}_4$ , mientras que la carga para el átomo de bromo fue elegida de forma tal que reproduzca el valor experimental del

momento dipolar. En la literatura, existen muchos valores de parámetros de L-J para el carbono, cloro y bromo, por lo que se realizó un ajuste fino de los mismos en una serie de simulaciones de prueba, de forma tal que el sistema reproduzca la densidad experimental a 273 y 300 K.

Los parámetros de L-J para interacciones entre diferentes átomos fueron calculadas usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot.

Una vez definidos los parámetros que describen al sistema, se realizaron simulaciones de DM para un sistema de 4000 moléculas, usando GROMACS [van der Spoel et al., 2006], en los ensambles NPT y NVT.

Se analizaron los resultados obtenidos mediante el cálculo de varias cantidades, entre ellas la función distribución radial carbono-carbono para ambas fases, la cual fue comparada con resultados de *Reverse Monte Carlo* (RMC) y DM de otros autores para el  $\text{CCl}_4$  y la función distribución radial acumulativa (mediante la cual se pueden obtener los números de coordinación).

Se investigó el orden orientacional de corto alcance, mediante la generalización para moléculas del tipo  $\text{XZY}_3$  de un método de clasificación recientemente desarrollado, que permite caracterizar el orden orientacional de moléculas del tipo  $\text{XY}_4$  [Rey, 2008b], extendida por Pothoczki [Pothoczki et al., 2011] para moléculas con simetría  $C_{3v}$ . Este estudio reveló que las únicas diferencias entre ambas fases ocurren a distancias intermoleculares pequeñas. Un fenómeno similar ocurre cuando se calculan las probabilidades de ocurrencia de una clasificación propuesta en esta tesis. Dicha clasificación permite caracterizar la posición orientacional relativa de los átomos tipo Z.

Al comparar los resultados obtenidos para el orden orientacional en los compuestos  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$  para las seis clases, se obtuvo un buen acuerdo. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta tesis muestran que, aunque la configuración (3,3) tiene un máximo a muy cortas distancias, la probabilidad de encontrar moléculas a esa distancia es en realidad muy baja. Un fenómeno similar ocurre con las probabilidades  $P_k$  de encontrar  $k=0,1,2$  átomos de bromo entre los planos. La principal diferencia entre las fases plástica y líquida es mayormente observada a cortas distancias, menores a 0.45 nm, para las cuales la función distribución radial  $g_{CC}(r)$  es casi nula. A esas distancias se observa que tanto para el líquido como para la fase plástica, la configuración más probable es la (3,3), pero en el caso del líquido es más probable que entre esos 6 átomos entre planos ninguno sea bromo, a diferencia de la otra fase en la que es más probable que 1 de esos seis átomos sea bromo.

Se exploró la dinámica rotacional mediante el cálculo de funciones de correlación temporales de las ligaduras moleculares.

A partir de las funciones de correlación para los vectores unitarios con dirección C-Br y C-Cl, se encontraron los tiempos de relajación rotacionales  $\tau_1$  y  $\tau_2$ . Los valores de  $\tau_2$ , determinados a partir de las simulaciones de DM se encuentran dentro del rango de valores experimentales de la literatura para  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBr}_4$ . La dependencia con la temperatura es consistente con un comportamiento tipo Arrhenius en las fases plástica y líquida y muy similar a los reportados para  $\text{CCl}_4$ . El cociente  $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ , determinado a partir de las simulaciones de dinámica molecular indica que el movimiento rotacional es isotrópico y difusivo en la fase líquida, pero se aparta de este comportamiento en la fase plástica, tal como han mostrado otros autores para otras moléculas tetraédricas como neopentano [Rey, 2008b] y  $\text{CBr}_4$  [Descamps et al., 1984]. Así, se encontró que la dinámica de relajación corresponde a un modelo isotrópico difusivo para la fase líquida, pero se aparta de este comportamiento a medida que la temperatura decrece y el sistema experimenta una transición a la fase plástica.

Aunque en la literatura no hay datos disponibles acerca de los tiempos de relajación rotacionales del  $\text{CBrCl}_3$  a altas temperaturas (en las fases plástica y líquida), los tiempos determinados a partir de las simulaciones son razonables comparados con los datos experimentales para  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBr}_4$ .

En el Capítulo 4 se estudiaron las características de las fases sólida y líquida de  $\text{CHCl}_3$ , mediante la realización de simulaciones de DM y a partir de datos experimentales.

Se caracterizó la dinámica rotacional en las fases sólida y líquida del compuesto. La fase sólida de  $\text{CHCl}_3$  tiene estructura cristalina ortorrómbica correspondiente al grupo espacial  $\text{Pnma}$  62, con cuatro moléculas por celda unidad. Los experimentos de RCN en esta fase, (entre 77 y 210 K) revelan que hay dos átomos de Cl no equivalentes en la celda unidad irreducible, de acuerdo con estudios cristalográficos previos. Los tiempos de relajación obtenidos para ambos átomos no equivalentes son similares dentro de la resolución alcanzada por el experimento.

Se encontró que la dinámica en la fase sólida es cualitativamente diferente a la de la fase líquida: solo se observan rotaciones alrededor de la ligadura C-H, a diferencia de lo que ocurre en el líquido donde las rotaciones son isotrópicas aun bajo condiciones de sobrefriamiento. La desaparición de la anisotropía rotacional de una fase a otra es posible debido a un decrecimiento en la densidad del sistema de aproximadamente un 10% cuando este pasa a la fase líquida. Cuando el sistema licúa, la fuerte asociación  $\text{C}\cdots\text{H}$  en la fase sólida se pierde, resultando en una expansión del volumen. Esta afirmación, queda aun más clara cuando se analiza la función  $g_{\text{CH}}(r)$ . Esta función tiene un pico distintivo a cortas distancias en la estructura sólida, que desaparece por completo en el líquido.

Se compararon los resultados con otros sistemas de moléculas de tipo  $\text{CXCl}_3$  y se

discutió el rol del átomo X. Un análisis comparativo de los hallazgos en la investigación de  $\text{CHCl}_3$  en esta tesis con  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CBrCl}_3$  permiten arribar a conclusiones generales. La diferencia esencial entre estas tres moléculas es el tamaño de los átomos sustituyentes. La estructura tetraédrica perfecta tiene una fase intermedia plástica cúbica centrada en las caras entre la fase sólida de bajas temperaturas, y el líquido. Sustituyendo un átomo de cloro por un átomo de bromo (más grande) preserva la fase plástica intermedia. Sin embargo, la sustitución con un átomo de hidrógeno, mucho más pequeño, suprime completamente la fase plástica. La dinámica de la fase sólida de  $\text{CHCl}_3$  es cualitativamente diferente a la de los otros dos compuestos: mientras las rotaciones alrededor de las ligaduras se observan en  $\text{CBrCl}_3$  y  $\text{CCl}_4$ , solo rotaciones alrededor de la ligadura C-H son posibles en el caso presente.

Se realizaron muy extensas simulaciones de dinámica molecular del compuesto  $\text{CCl}_4$  en la celda monoclinica, los resultados obtenidos se exponen en el Capítulo 5. Mediante el estudio de los tiempos de autocorrelación rotacional como función de la temperatura, se encontró que existen diferentes comportamientos para las cuatro ligaduras de C-Cl en la molécula. Como consecuencia, emergen distintos tiempos de correlación reorientacionales para los cuatro grupos de moléculas no equivalentes en el sistema: dos tiempos son suficientes para caracterizar tres de los cuatro grupos, y un tiempo es suficiente para caracterizar al grupo restante.

El entendimiento completo de los sistemas vítreos, aun en el caso más simple, de vidrios orientacionales, se mantiene elusivo en el sentido de que todavía no es posible tener el escenario teórico completo. Sin embargo, hay un acuerdo general en la existencia de dos características universales, referidas como relajación  $\alpha$  y  $\beta$ .

Los vidrios orientacionales del tipo  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  con  $n=1, 2, 3$ , son materiales formadores de vidrios que presentan modos rotacionales lentos y rápidos a medida que se acercan a la temperatura de transición vítrea. En este capítulo, se mostró que el compuesto  $\text{CCl}_4$  tiene esencialmente el mismo mecanismo dinámico como función de la temperatura, que el de los demás compuestos isomorfos, formadores de vidrios, de la familia. Los resultados obtenidos a partir de las trayectorias de dinámica molecular, basadas en potenciales de pares aditivos muy simples, están completamente de acuerdo con los resultados obtenidos mediante experimentos de RCN. La ventaja de tener acceso a las trayectorias atómicas, reside en que se ha podido identificar cuáles son los mecanismos cinéticos que dan lugar a los resultados obtenidos mediante RCN. Las simulaciones muestran claramente que hay ejes preferenciales de rotación, que se encuentran fijos con respecto a la orientación del cristal. Dos de los grupos de moléculas no equivalentes resultan significativamente más rápidos que los otros dos grupos, dando lugar a una clara heterogeneidad en la dinámica del sistema. Más aun, se

encuentra que la orientación de los dos ejes más rápidos es la misma, sugiriendo una dinámica anisotrópica correlacionada con las orientaciones moleculares.

En el Capítulo 6 se estudia la fase monoclinica del triclorobromometano,  $\text{CBrCl}_3$ ; mediante extensas simulaciones de DM. Este compuesto presenta una fase de bajas temperaturas isoestructural a la del  $\text{CCl}_4$ .

Durante el análisis de las trayectorias de los átomos, se encontró que ocurren saltos de tipo C3 y con menor frecuencia, también se observan saltos de tipo C2. A todas las temperaturas simuladas, se encuentra que, a diferencia de lo que ocurre con el  $\text{CCl}_4$ , para el  $\text{CBrCl}_3$  no ocurre la emergencia de un eje preferencial de rotación (al menos no tan claramente como ocurría para el compuesto sin bromo, donde el eje preferencial de rotación tenía una frecuencia mayor que los otros ejes hasta en 3 órdenes de magnitud).

En dos grupos de moléculas ( $G_{II}$  y  $G_{III}$ ) hay un eje para las rotaciones de tipo C3 ( $a_2$  y  $a_1$  respectivamente) donde la frecuencia de reorientación es un poco mayor que para los demás ejes, aunque la diferencia de frecuencias no es tan significativa. En el caso de los grupos restantes ( $G_I$  y  $G_{IV}$ ) son menos frecuentes las reorientaciones alrededor de uno de los ejes ( $a_1$  y  $a_4$  respectivamente). Sin embargo, la diferencia con las frecuencias de reorientación alrededor de los otros tres ejes no es tan marcada.

Al introducir los átomos de bromo en el sistema, se rompe la simetría molecular que tiene el  $\text{CCl}_4$ . Además las moléculas de  $\text{CBrCl}_3$  ocupan mayor espacio (un bromo ocupa aproximadamente un 30% más de volumen que un cloro), creando distorsiones locales de la red cristalina. Así, la comparación entre los dos compuestos no resulta tan trivial.

Se estudiaron las funciones de correlación rotacionales correspondientes a las ligaduras C-Br para los cuatro grupos de moléculas. Estas funciones fueron ajustadas con una *stretched exponential*.

Los resultados obtenidos para los tiempos de relajación correspondientes a cada grupo de moléculas dan un muy buen acuerdo con los resultados de experimentos de dieléctrico obtenidos para el  $\text{CBrCl}_3$  [Zuriaga et al., 2012].

Se observa un muy buen acuerdo entre ambos resultados: hay dos tiempos característicos en el sistema a cada temperatura. Esos dos tiempos están asociados cada uno a dos grupos de moléculas, es decir, dentro del sistema, la mitad de los bromos se reorientan con un cierto tiempo, mientras que la otra mitad lo hace en un tiempo más corto. El mismo ajuste se realizó sobre las funciones de correlación rotacionales C-Br calculadas para todo el sistema. Los resultados obtenidos para el exponente  $\beta$  en todos los casos están en muy buen acuerdo con los resultados de los experimentos. El exponente  $\beta$  toma valores entre 0.4 y 0.7. Valores tan pequeños para este exponente indican la existencia de fuertes heterogeneidades

locales, generadas por las diferentes dinámicas presentes en el sistema. La desviación del comportamiento exponencial es debida a la existencia de más de una escala de tiempo dinámica, que como pudo comprobarse corresponde a que dos grupos de moléculas son más “lentos” que los otros dos. Así, la dimensión espacial de la heterogeneidad se encuentra restringida a las cuatro moléculas contenidas en la unidad asimétrica a partir de la cual se genera la celda unidad.

Mediante la realización de simulaciones de Monte Carlo del sistema, fue posible estudiar las orientaciones de los dipolos (que coinciden con las direcciones de las ligaduras C-Br) del sistema. Se halló que distintos subconjuntos de moléculas dentro de los mismos grupos, tienen direcciones paralelas para las orientaciones de los dipolos. Esto podría explicar por qué no se encuentra un eje preferencial de rotación dentro de los grupos de  $\text{CBrCl}_3$ .

## 7.1. Perspectivas

Para ganar más entendimiento sobre los vidrios orientacionales de la familia de compuestos  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  resultaría interesante comparar los resultados obtenidos en la tesis con el comportamiento del  $\text{CBr}_3\text{Cl}$ . Hasta el momento no hay estudios acerca de si presenta una fase vítrea orientacional, y tampoco hay resultados acerca de los tiempos de relajación asociados al compuesto en la fase de bajas temperaturas isoestructural a las fases cristalinas de los otros miembros de la familia. Surge la pregunta de si se observará el mismo comportamiento que en el  $\text{CBrCl}_3$  donde los bromos generan distorsiones locales en la red, que hacen que no emerjan los ejes preferenciales de rotación moleculares presentes en la fase de bajas temperaturas del  $\text{CCl}_4$ .

Otro enfoque que brindaría información acerca de la formación de la fase vítrea del compuesto  $\text{CBrCl}_3$  es la del estudio del cambio de la dinámica en función de la presión. Mediante experimentos difracción de rayos X y densidad de alta presión en el  $\text{CBrCl}_3$ , se han reportado las variaciones en el volumen [Parat et al., 2005] según el cambio de presión; por lo que hay datos experimentales disponibles para reproducir a partir de las simulaciones, y así estudiar otras propiedades involucradas.

Además, otro tipo de compuestos que aportarían información relevante serían  $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$  y  $\text{ClF}_2\text{C-CF}_2\text{Cl}$  que poseen fases monoclinica y ortorrómbica de bajas temperaturas, pero son isomorfos a altas temperaturas, según fue determinado mediante estudios de rayos X y *scattering* de neutrones [Negrier et al., 2013]. El compuesto con fluor presenta desorden orientacional y conformacional.

La molécula 2-adamantanone es pseudoglobular, ha sido estudiada mediante

espectroscopía dieléctrica y difracción de rayos X [Romanini et al., ]. Su estructura monoclinica de bajas temperaturas muestra un desorden estadístico intrínseco en cuanto a las ocupaciones de los átomos de oxígeno. Su espectro dieléctrico a bajas temperaturas muestra el comportamiento de materiales formadores de fases vítreas (coexistencia de procesos de relajación  $\alpha$  y  $\beta$ ).

## 7.2. Novedades presentadas en esta tesis: sugerencias para el uso de los resultados

Durante el desarrollo del trabajo de investigación presente, se ha recurrido al uso de herramientas útiles para el estudio computacional de distintas propiedades. A continuación se resumen las más destacables:

- Medir el orden orientacional con la clasificación propuesta en el Capítulo 3.
- Estimar la temperatura de fusión de un modelo computacional con el método propuesto en el Capítulo 4.
- Analizar los saltos moleculares (entendidos como cambios en la media de una señal ruidosa) a partir del método propuesto en el Capítulo 5.
- Estudiar el orden orientacional de moléculas de la familia  $\text{CBr}_n\text{Cl}_{4-n}$  en la fase monoclinica de bajas temperaturas a partir de simulaciones de MC que son menos costosas que las de DM, como se expone en el Capítulo 6.



## Bibliografía

- [Affouard et al., 2001] Affouard, F., Cochin, E., Decressain, R., and Descamps, M. (2001). Experimental and numerical signatures of dynamical crossover in orientationally disordered crystals. *Europhysic Letters*, 53:611.
- [Affouard et al., 2005] Affouard, F., Cochin, E., Decressain, R., and Descamps, M. (2005). Onset of slow dynamics in difluorotetrachloroethane glassy crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 123:084501.
- [Alexander and Tzalmona, 1964] Alexander, S. and Tzalmona, A. (1964). Measurement of molecular rotation by N 14 Nuclear Quadrupole Resonance relaxation times. *Physical Review Letters*, 13(18).
- [Alexander and Tzalmona, 1965] Alexander, S. and Tzalmona, A. (1965). Relaxation by slow motional processes. effect of molecular rotations in pure quadrupole resonance. *Physical Review*, 138(3A):A845.
- [Allen and Tildesley, 1987] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (1987). *Computer Simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford.
- [Angell, 1995] Angell, C. (1995). Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267:1924–1935.
- [Angell et al., 2000] Angell, C., Ngai, K., McKenna, G., McMillan, P., and Martin, S. (2000). Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 88:3113–3157.
- [Barclay et al., 1992] Barclay, B., Jack, D., Polanyi, J., and Zeiri, Y. (1992). Dynamics of surface-aligned photochemistry (theory). II. localized H-atom scattering in the HBr (ad)/LiF (001)+  $h\nu$  system. *The Journal of Chemical Physics*, 97:9458.

- [Barker and Henderson, 1976] Barker, J. and Henderson, D. (1976). What is liquid? understanding the states of matter. *Reviews of Modern Physics*, 48(4):587.
- [Barrio et al., 2008] Barrio, M., Tamarit, J., Negrier, P., Pardo, L., Veglio, N., and Mondieig, D. (2008). Polymorphism of  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ . *New Journal of Chemistry*, 32:232.
- [Bender and Zeidler, 1971] Bender, H. and Zeidler, M. (1971). Translational and anisotropic rotational diffusion in liquid chloroform as studied by NMR relaxation. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 75:236–242.
- [Benkhof et al., 1998] Benkhof, S., Kudlik, A., Blochowicz, T., and Rössler, E. (1998). Two glass transitions in ethanol: a comparative dielectric relaxation study of the supercooled liquid and the plastic crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:8155.
- [Berthier, 2011] Berthier, L. (2011). Trend: Dynamic heterogeneity in amorphous materials. *Physics*, 4:42.
- [Binbrek et al., 1999] Binbrek, O., Lee-Dadswell, S. E., Torrie, B., and Powell, B. M. (1999). Crystal structures of dibromodichloromethane and bromotrichloromethane. *Molecular Physics*, 96:785.
- [Bondi, 1964] Bondi, A. (1964). Van der Waals volumes and radii. *The Journal of physical chemistry*, 68(3):441–451.
- [Brand et al., 1997] Brand, R., Lunkenheimer, P., and Loidl, A. (1997). Relaxations and fast dynamics of the plastic crystal cyclo-octanol investigated by broadband dielectric spectroscopy. *Physical Review B*, 56:5713.
- [Brand et al., 2002] Brand, R., Lunkenheimer, P., and Loidl, A. (2002). Relaxation dynamics in plastic crystals. *The Journal of chemical physics*, 116:10386.
- [Brand et al., 1999] Brand, R., Lunkenheimer, P., Schneider, U., and Loidl, A. (1999). Is there an excess wing in the dielectric loss of plastic crystals? *Physic Review Letters*, 82:1951.
- [Bujak et al., 2008] Bujak, M., Podsiadlo, M., and Katrusiak, A. (2008). Energetics of conformational conversion between 1, 1, 2-trichloroethane polymorphs. *Chemical Communications*, page 4439.

- [Caballero et al., 2012] Caballero, N., Zuriaga, M., Carignano, M., and Serra, P. (2012). The plastic and liquid phases of  $\text{CCl}_3\text{Br}$  studied by molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 136:094515.
- [Cannas, 2013] Cannas, S. (2013). *Notas de Mecánica Estadística*. Universidad Nacional de Córdoba.
- [Capaccioli and Ngai, 2011] Capaccioli, S. and Ngai, K. (2011). Resolving the controversy on the glass transition temperature of water? *The Journal of Chemical Physics*, 135:104504.
- [Capaccioli et al., 2007] Capaccioli, S., Ngai, K., and Shinyashiki, N. (2007). The Johari-Goldstein  $\beta$ -relaxation of water. *The Journal of Chemical Physics B*, 111:81978209.
- [Carter and Cross, 2005] Carter, N. J. and Cross, A. (2005). Mechanics of the kinesin step. *Nature*, 435:308.
- [Chang et al., 1995] Chang, T., Peterson, K., and Dang, L. (1995). Molecular dynamics simulations of liquid, interface, and ionic solvation of polarizable carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 103:7502.
- [Chihara and Nakamura, 1980] Chihara, H. and Nakamura, N. (1980). *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, volume 4. Heyden.
- [Cohen et al., 1979] Cohen, S., Powers, R., and Rudman, R. (1979). Polymorphism of the crystalline methylchloromethane compounds VI. The crystal and molecular structure of ordered carbon tetrachloride. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B35:1670–1674.
- [Debenedetti and Stillinger, 2001] Debenedetti, P. and Stillinger, F. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410:259–267.
- [Debye, 1929] Debye, P. (1929). *Polar Molecules*. Dover, New York.
- [Descamps et al., 1984] Descamps, M., Caucheteux, C., Odou, G., and Sauvajol, J. (1984). Local molecular order in the glassy crystalline phase of cyanoadamantane: diffuse x-ray scattering analysis. *Journal de Physique Lettres*, 45(14):719–727.
- [Dietz and Heinzinger, ] Dietz, W. and Heinzinger, K. Structure of liquid chloroform. a comparison between computer simulatio and neutron scattering results.

- [Dove et al., 1986] Dove, M., Fincham, D., and Hubbard, R. (1986). Dynamics of orientationally disordered crystals. *Journal of Molecular Graphics*, 4(2):79–81.
- [Drozd-Rzoska et al., 2006] Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S., Pawlus, S., and Tamarit, J. (2006). Dynamics crossover and dynamic scaling description in vitrification of orientationally disordered crystal. *Physical Review B*, 73:224205.
- [Evans and Evans, 1985] Evans, M. and Evans, G. (1985). Molecular dynamics in rigid-rod macromolecular, lyotropic, liquid crystals. In *Advances in Chemical Physics*, volume 63, page 377. Wiley/Interscience New York.
- [Fourme and Renaud, 1966] Fourme, R. and Renaud, M. (1966). Etude de la structure cristalline du chloroforme a 185 degrees K. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l Academie des Sciences serie B*, 263(1):69.
- [Frenkel and Smit, 2002] Frenkel, D. and Smit, B. (2002). *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*. Academic Press.
- [Gillen et al., 1972] Gillen, K., Noggle, J., and Leipert, T. (1972).  $^{13}\text{C}$  and  $^{35}\text{Cl}$  NMR relaxation in liquid  $\text{CCl}_4$ . a test of the extended J-diffusion model for molecular reorientation. *Chemical Physics Letters*, 17(4):505–509.
- [Hess et al., 2008] Hess, B., Kutzner, C., van der Spoel, D., and Lindahl, E. (2008). Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced and scalable molecular simulation. *The Journal of Chemical Theory and Computation*, 4:435–447.
- [Hubel et al., 2006] Hubel, H., Faux, D., Jones, R., and Dunstan, D. (2006). Solvation pressure in chloroform. *The Journal of Chemical Physics*, 124:204506.
- [Huntress and Wesley, 1969] Huntress, J. and Wesley, T. (1969). Nuclear Magnetic Resonance study of anisotropic molecular rotation in liquid chloroform and in chloroform-benzene solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(1):103–111.
- [Jarne et al., 1999] Jarne, C., Artal, M., Embid, J. M., Velasco, I., and Otín, S. (1999). Temperature and pressure dependence of the volumetric properties of binary mixtures containing polyhaloalkanes. *Canadian Journal of Chemistry*, 77(12):2046–2052.
- [Jimenez-Ruiz et al., 1999] Jimenez-Ruiz, M., Criado, A., Bermejo, F. J., Cuello, G. J., Trouw, F. R., Fernandez-Perea, R., Löwen, H., Cabrillo, C., and Fischer, H. E. (1999). Purely dynamical signature of the orientational glass transition. *Physic Review Letters*, 83:2757.

- [Jiménez-Ruiz et al., 1999] Jiménez-Ruiz, M., González, M. A., Bermejo, F., Miller, M. A., Birge, N. O., Cendoya, I., and Alegría, A. (1999). Relaxational dynamics in the glassy, supercooled liquid, and orientationally disordered crystal phases of a polymorphic molecular material. *Physical Review B*, 59:9155.
- [Johari, 1973] Johari, G. (1973). Intrinsic mobility of molecular glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 58:17661770.
- [Johari et al., 2002] Johari, G., Power, G., and Vij, J. (2002). Localized relaxation's strength and its mimicry of glass-softening thermodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 116:59085909.
- [Johari and Goldstein, 1970] Johari, G. P. and Goldstein, M. (1970). Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 53:2372.
- [Jones and Clare, 2012] Jones, J. and Clare, A. (2012). *Bio-glasses: an introduction*. John Wiley & Sons.
- [Jorgensen et al., 1990] Jorgensen, W. L., Briggs, J. M., and Contreras, M. L. (1990). Relative partition coefficients for organic solutes from fluid simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 94:1683–1686.
- [Kämmerer et al., 1997] Kämmerer, S., Kob, W., and Schilling, R. (1997). Dynamics of the rotational degrees of freedom in a supercooled liquid of diatomic molecules. *Physical Review E*, 56(5).
- [Kato et al., 2006] Kato, H., Saito, T., Nabeshima, M., Shimada, K., and Kinugasa, S. (2006). Assessment of diffusion coefficients of general solvents by PFG-NMR: Investigation of the sources of error. *Journal of Magnetic Resonance*, 180:266–273.
- [Kovacs et al., 1990] Kovacs, H., Kowalewski, J., and Laaksonen, A. (1990). Molecular dynamics simulation of liquid mixtures of acetonitrile and chloroform. *The Journal of Physical Chemistry*, 94:1683.
- [Kovacs et al., 1989] Kovacs, H., Kowalewski, J., Maliniak, A., and Stilbs, P. (1989). Multinuclear relaxation and NMR self-diffusion study of the molecular dynamics in acetonitrile-chloroform liquid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 93:962–969.

- [Kremer and Schonhals, 2003] Kremer, F. and Schonhals, A. (2003). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer.
- [Krivchikov et al., 2015] Krivchikov, A., Vdovichenko, G., Korolyuk, O., Bermejo, F., Pardo, L., Tamarit, J., Jezowski, A., and Szewczyk, D. (2015). Effects of site-occupation disorder on the low-temperature thermal conductivity of molecular crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 407:141–148.
- [Kuchta et al., 1998] Kuchta, B., Descamps, M., and Affouard, F. (1998). A Monte Carlo study of metastable structures of the cyanoadamantane crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 109:6753.
- [Laage1 and Hynes, 2006] Laage1, D. and Hynes, J. (2006). A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 311:832–835.
- [Langer, 2014] Langer, J. S. (2014). Theories of glass formation and the glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 77:042501.
- [Lee-Dadswell et al., 1997] Lee-Dadswell, S., Torrie, B., Binbrek, O., and Powell (1997). Disorder in solid  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CBrCl}_3$ . *Physica B*, pages 241–243.
- [Leslie-Pelecky et al., 1994] Leslie-Pelecky, D. L., Birge, N. O., and Phys (1994). Universal scaling of the relaxation near a model glass transition. *Physical Review Letters*, 72:1232.
- [Li et al., 2010] Li, A., Huang, S., and Chao, S. (2010). Molecular dynamics simulation of liquid carbon tetrachloride using ab initio force field. *The Journal of Chemical Physics*, 132:024506.
- [Lide, 2003] Lide, D. (2003). Handbook of chemistry and physics. *C-462 and C-672*.
- [Llanta et al., 2001] Llanta, E., Ando, K., and Rey, R. (2001). Fluctuating charge study of polarization effects in chlorinated organic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:7783–7791.
- [Llanta and Rey, 2001] Llanta, E. and Rey, R. (2001). Collision-induced absorption in liquid carbon tetrachloride. *Chemical Physics Letters*, 340:173.
- [Loughnane et al., 1999] Loughnane, B., Scodinu, A., Farrer, R., Fourkas, T., and Mohanty, U. (1999). Exponential intermolecular dynamics in optical Kerr effect spectroscopy of small-molecule liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 111.

- [Lunkenheimer and Loidl., 2002] Lunkenheimer, P. and Loidl., A. (2002). Dielectric spectroscopy of glass-forming materials:  $\alpha$ -relaxation and excess wing. *Chemical Physics*, 284:205–219.
- [Martin et al., 2006] Martin, M., Losa, A. M., Galvan, I. F., and Aguilar, M. (2006). An aseP/md study of liquid chloroform. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 775:81.
- [Martinez-Garcia et al., 2010] Martinez-Garcia, J., Tamarit, J., Capaccioli, S., Barrio, M., Veglio, N., and Pardo, L. (2010).  $\alpha$ -relaxation dynamics of orientationally disordered mixed crystals composed of cl-adamantane and cn-adamantane. *The Journal of Chemical Physics*, 132:164516.
- [Martinez-Garcia et al., 2011a] Martinez-Garcia, J., Tamarit, J., and Rzoska, S. (2011a). Enthalpy space analysis of the evolution of the primary relaxation time in ultraslowing systems. *The Journal of Chemical Physics*, 134:024512.
- [Martinez-Garcia et al., 2011b] Martinez-Garcia, J., Tamarit, J., and Rzoska, S. (2011b). Prevalence for the universal distribution of relaxation times near the glass transitions in experimental model systems: Rodlike liquid crystals and orientationally disordered crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 134:144505.
- [McDonald et al., 1982] McDonald, I. R., Bounds, D., and Klein, M. (1982). Molecular dynamics calculations for the liquid and cubic plastic crystal phases of carbon tetrachloride. *Molecular Physics*, 45:521–542.
- [Miller and Smith, 1956] Miller, R. C. and Smith, C. P. (1956). Microwave absorption and molecular structure in liquids. XII. Critical wavelengths and intermolecular forces in the tetrahalogenated methanes. *The Journal of Chemical Physics*, 24:814.
- [More et al., 1984] More, M., Lefebvre, J., and Hennion, B. (1984). Quasi elastic coherent neutron scattering in the disordered phase of  $\text{CBr}_4$ : experimental evidence of local order and rotational dynamics of molecules. *Journal de Physique*, 45:303–307.
- [Negrier et al., 2013] Negrier, P., Tamarit, J. L., Barrio, M., and Mondieig, D. (2013). Polymorphism in halogen-ethane derivatives:  $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$  and  $\text{ClF}_2\text{C-CF}_2\text{Cl}$ . *Crystal Growth & Design*, 13(2):782–791.
- [Negrier et al., 2007] Negrier, P., Tamarit, J. L., Barrio, M., Pardo, L. C., and Mondieig, D. (2007). Monoclinic mixed crystals of halogenomethanes  $\text{CBr}_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 0, \dots, 4$ ). *Chemical Physics*, 336:150–156.

- [Newman et al., 1999] Newman, M. E., Barkema, G. T., and Newman, M. (1999). *Monte Carlo methods in statistical physics*, volume 13. Clarendon Press Oxford.
- [Ngai, 1998] Ngai, K. (1998). Correlation between the secondary  $\beta$ -relaxation time at  $T_g$  with the Kohlrausch exponent of the primary  $\alpha$  relaxation or the fragility of glass-forming materials. *Physical Review E*, 57:73467349.
- [Ngai and Paluch, 2004] Ngai, K. and Paluch, M. (2004). Flow, diffusion and crystallization of supercooled liquids: Revisited. *The Journal of Chemical Physics*, 120:857–873.
- [Ohta et al., 1995] Ohta, T., Yamamuro, O., and Matsuo, T. (1995). Heat capacities and phase transitions of  $\text{CBrCl}_3$  and  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry*, 99:2403–2407.
- [O'Reilly et al., 1974] O'Reilly, D., Peterson, E., and Scheie, C. (1974). Molecular rotation in liquid and solid carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 60:1603.
- [Parat et al., 2005] Parat, B., Pardo, L. C., Barrio, M., Tamarit, J. L., Negrier, P., Salud, J., López, D. O., and Mondieig, D. (2005). Polymorphism of  $\text{CBrCl}_3$ . *Chem. Matter*, 17:3359–3365.
- [Pardo et al., 2001a] Pardo, L., Barrio, M., Tamarit, J., Lopez, D., Salud, J., Negrier, P., and Mondieig, D. (2001a). First experimental demonstration of crossed isodimorphism:  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{CCl}_4$  melting phase diagram. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:26442649.
- [Pardo et al., 1999] Pardo, L., Barrio, M., Tamarit, J., Lpez, D., Salud, J., Negrier, P., and Mondieig, D. (1999). Miscibility study in stable and metastable orientational disordered phases in a two-component system  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{CCl}_4$ . *Chemical Physics Letters*, 308:204210.
- [Pardo et al., 2000] Pardo, L., Barrio, M., Tamarit, J., Lpez, D., Salud, J., Negrier, P., and Mondieig, D. (2000). Stable and metastable orientationally disordered mixed crystals of the two-component system  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} + \text{CCl}_4$ . *Chemical Physics Letters*, 321:438444.
- [Pardo et al., 2001b] Pardo, L., Barrio, M., Tamarit, J., Negrier, P., Lpez, D., Salud, J., and Mondieig, D. (2001b). Stable and metastable phase diagram of the two-component system  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}-(\text{CH}_3)_3\text{CCl}_3$ : An example of crossed isodimorphism. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105:1032610334.

- [Pardo et al., 2006] Pardo, L., Lunkenheimer, P., , and Loidl, A. (2006). *alpha*- and *beta*-Relaxation Dynamics of a fragile plastic crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 124:124911.
- [Pardo et al., 2007] Pardo, L., Tamarit, J., Veglio, N., Bermejo, F., and Cuello, G. (2007). Comparison of short-range-order in liquid-and rotator-phase states of a simple molecular liquid: A reverse Monte Carlo and molecular dynamics analysis of neutron diffraction data. *Physical Review B*, 76(13):134203.
- [Parsonage and Staveley, 1978] Parsonage, N. G. and Staveley, L. A. K. (1978). *Disorder in Crystals*. Clarendon, Oxford.
- [Pothoczki et al., 2012] Pothoczki, S., Ottochian, A., Rovira-Esteva, M., Pardo, L., Tamarit, J. L., and Cuello, G. (2012). Role of steric and electrostatic effects in the short-range order of quasitetrahedral molecular liquids. *Physical Review B*, 85:014202.
- [Pothoczki et al., 2009] Pothoczki, S., Temleitner, L., Jóvári, P., Kohara, S., and Putzai, L. (2009). Nanometer range correlations between molecular orientations in liquids of molecules with perfect tetrahedral shape:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{SnCl}_4$ . *The Journal of Chemical Physics*, 130:064503.
- [Pothoczki et al., 2010a] Pothoczki, S., Temleitner, L., Kohara, S., Jóvári, P., and Pusztai, L. (2010a). The liquid structure of haloforms  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CHBr}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22:404211.
- [Pothoczki et al., 2010b] Pothoczki, S., Temleitner, L., Kohara, S., Jóvári, P., and Putzai, L. (2010b). The liquid structure of haloforms  $\text{CHCl}_3$  and  $\text{CHBr}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22:404211.
- [Pothoczki et al., 2010c] Pothoczki, S., Temleitner, L., and Pusztai, L. (2010c). Extended orientational correlation study for molecular liquids containing distorted tetrahedral molecules: Application to methylene halides. *The Journal of Chemical Physics*, 132:164511.
- [Pothoczki et al., 2011] Pothoczki, S., Temleitner, L., and Pusztai, L. (2011). Detailed intermolecular structure of molecular liquids containing slightly distorted tetrahedral molecules with  $\text{C}_{3v}$  symmetry: Chloroform, bromoform, and methyl-iodide. *The Journal of Chemical Physics*, 134:044521.

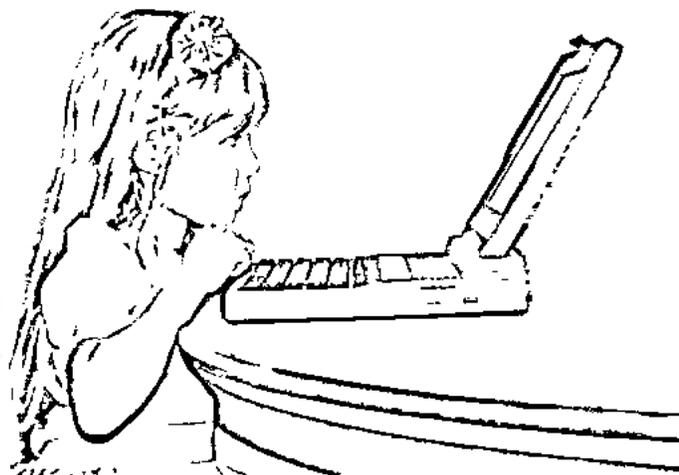
- [Ramos et al., 2007] Ramos, M., Rodríguez-Mora, V., and Jiménez-Riobóo, R. J. (2007). Calorimetric and acoustic experiments on orientationally disordered and fully ordered crystalline phases of ethanol. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:105135.
- [Rapaport, 2004] Rapaport, D. C. (2004). *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Cambridge.
- [Reichman and Charbonneau, 2005] Reichman, D. and Charbonneau, P. (2005). Mode-coupling theory. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2005(05):P05013.
- [Rey, 2007] Rey, R. (2007). Quantitative characterization of orientational order in liquid carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 126:164506.
- [Rey, 2008a] Rey, R. (2008a). Orientational order and rotational relaxation in the plastic crystal phase of tetrahedral molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112:344–357.
- [Rey, 2008b] Rey, R. (2008b). Thermodynamic state dependence of orientational order and rotational relaxation in carbon tetrachloride. *The Journal of Chemical Physics*, 129:224509.
- [Rey, 2009] Rey, R. (2009). Is there a common orientational order for the liquid phase of tetrahedral molecules? *The Journal of Chemical Physics*, 131:064502.
- [Rey et al., 2000] Rey, R., Pardo, L., Llanta, E., Ando, K., López, D., Tamarit, J., and Barrio, M. (2000). X-ray and molecular dynamics study of liquid structure in pure methylchloromethane compounds  $(\text{CH}_3)_{4-n} \text{CCl}_n$ . *The Journal of Chemical Physics*, 112(17):7505–3517.
- [Ritort and Sollich, 2002] Ritort, F. and Sollich, P. (2002). Glassy dynamics of kinetically constrained models. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 52:219.
- [Ritort and Sollich, 2003] Ritort, F. and Sollich, P. (2003). Glassy dynamics of kinetically constrained models. *Advances in Physics*, 52(4):219–342.
- [Romanini et al., ] Romanini, M., Negrier, P., Tamarit, J., Capaccioli, S., Barrio, M., Pardo, L., and Mondieig, D. Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase.

- [Romano et al., 2010] Romano, F., Sanz, E., and Sciortino, F. (2010). Phase diagram of a tetrahedral patchy particle model for different interaction ranges. *The Journal of Chemical Physics*, 132:184501.
- [Ryckaert et al., 1977] Ryckaert, J., Cicotti, G., and Berendsen, H. (1977). Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of computational Physics*, 23:327–341.
- [Schneider et al., 2000] Schneider, U., Brand, R., Lunkenheimer, P., and Loidl, A. (2000). Excess wing in the dielectric loss of glass formers: A Johari-Goldstein  $\beta$  relaxation? *Physical Review Letters*, 84:55605563.
- [Serra et al., 2009] Serra, P., Carignano, M., and Zuriaga, M. (2009). *Notas de Clase: Introducción a las Simulaciones de Dinámica Molecular*.
- [Sherwood, 1979] Sherwood, J. N. (1979). *The Plastically Crystalline State: Orientationally Disordered Crystals*. Wiley, Nueva York.
- [Shroeder et al., 1978] Shroeder, J., Shiemann, V., and Jonas, J. (1978). Raman study of molecular reorientation in liquid chloroform and chloroform-d under high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 5479:69.
- [Simon and von Simson, 1924] Simon, F. and von Simson, C. (1924). *Zeitschrift Fur Physik*, 21:168.
- [Smith, 1980] Smith, J. A. S. (1980). *Advances in Nuclear Quadrupole Resonance*, volume 4. Heyden.
- [Tanaka et al., 2010] Tanaka, H., Kawasaki, T., Shintani, H., and Watanabe, K. (2010). Critical-like behaviour of glass-forming liquids. *Nature Materials*, 9(4):324–331.
- [Temleitner and Pusztai, 2010] Temleitner, L. and Pusztai, L. (2010). Local order and orientational correlations in liquid and crystalline phases of carbon tetrabromide from neutron powder diffraction measurements. *Physical Review B*, 81:134101.
- [Tironi et al., 1996] Tironi, I., Fontana, P., and Gunsteren, W. V. (1996). A molecular dynamics simulation study of liquid carbon tetrachloride. *Molecular Simulation*, 18:1–11.
- [van der Spoel et al., 2006] van der Spoel, D., Lindhal, E., Hess, B., et al. (2006). *GROMACS User manual version 4.0*. Department of Biophysical Chemistry, University of Groningen.

- [Vassilikou-Dova and Kalogeras, 2009] Vassilikou-Dova, A. and Kalogeras, I. M. (2009). *Thermal analysis of polymers : fundamentals and applications*, chapter 6: Dielectric analysis (DEA). John Wiley.
- [Voguel and Rossler, 2000] Voguel, M. and Rossler, E. (2000). On the nature of slow  $\beta$ -process in simple glass formers: a 2H NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104:4285.
- [Voguel and Rossler, 2001] Voguel, M. and Rossler, E. (2001). Slow  $\beta$ -process in simple organic glass formers studied by one and two-dimensional H-2 Nuclear Magnetic Resonance. II. Discussion of motional models. *The Journal of Chemical Physics*, 114:5802.
- [Woessner and Gutowsky, 1963] Woessner, D. and Gutowsky, H. (1963). Nuclear pure quadrupole relaxation and its temperature dependence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 39:440.
- [Woutersen et al., 1997] Woutersen, S., Emmerichs, U., and Bakker, H. (1997). Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of liquid water: Evidence for a two-component structure. *Science*, 278:658–660.
- [Yamamuro et al., 1998] Yamamuro, O., Ohta, T., and Matsuo, T. (1998). Dielectric and calorimetric studies on dynamical properties of halomethane crystals. *Journal of the Korean Physical Society*, 32:839–841.
- [Zuriaga et al., 2011] Zuriaga, M., Carignano, M., and Serra, P. (2011). A molecular dynamics study of reorientational correlation times in the monoclinic phase of CCl<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 135:044504.
- [Zuriaga et al., 2009] Zuriaga, M., Pardo, L., Lunkenheimer, P., Tamarit, J., Veglio, N., Barrio, M., Bermejo, F. J., and Loidl, A. (2009). New microscopic mechanism for secondary relaxation in glasses. *Physical Review Letter*, 103:75701.
- [Zuriaga et al., 2012] Zuriaga, M. J., Perez, S. C., Pardo, L. C., and Tamarit, J. L. (2012). Dynamic heterogeneity in the glass-like monoclinic phases of CBr<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>, n = 0,1,2. *The Journal of Chemical Physics*, 137:054506.

*“(...) donde suceden cosas más raras e interesantes que en los cuentos de magia, y son magia de verdad, más linda que la otra.”*

J. M.





*Dinámica rotacional y orden orientacional en compuestos formadores de fases vítreas por Nirvana Belén Caballero, se distribuye bajo **Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 2.5 Argentina.***