

**PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA INTERFASE ELECTROLITO SÓLIDO
(SEI) FORMADA EN LA BATERÍA DE IONES DE LITIO**

IVETTE JOHANNA ANGARITA VILLAMIZAR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA INTERFASE ELECTROLITO SÓLIDO
(SEI) FORMADA EN LA BATERÍA DE IONES DE LITIO**

IVETTE JOHANNA ANGARITA VILLAMIZAR

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniera Química**

Director

**PhD. Perla Balbuena
Texas A&M University**

Co- director

PhD. Gustavo Ramírez

UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

A mi mamá, por su valentía y constancia infatigable.

A mi papá, por enseñarnos, a mi hermana y a mí, el amor por la ciencia.

A mi hermana, por el aguante y la motivación constante durante tantos años.

A Eduardo, mi compañero, porque su amor ha sido el motor para la culminación
de este proceso.

AGRADECIMIENTOS

Presento mis más sinceros agradecimientos a:

La profesora Perla Balbuena, por su apoyo incondicional y su constante guía durante la pasantía de investigación.

A mis compañeros del grupo de investigación de modelamiento molecular del departamento de ingeniería química de la universidad Texas A&M. En ustedes encontré una familia lejos de casa.

Al profesor Gustavo Ramírez por su apoyo, su motivación hacia el campo de la investigación en la simulación y su asesoría en este campo de la ingeniería Química.

A *Texas A&M Supercomputing facility*, por permitir el uso de los recursos computacionales de Brazos y EoS para la realización de las simulaciones.

IVETTE JOHANNA ANGARITA VILLAMIZAR

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1 FUNDAMENTOS GENERALES DE LA BATERA DE IONES DE LITIO	17
1.1 LA INTERFASE ELECTROLITO SOLIDO (SEI)	19
1.2 ELECCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REDUCCIÓN	21
2 METODOLOGÍA	22
2.1 DESCRIPCION DE LAS ETAPAS	22
2.2 MÉTODOS EMPLEADOS PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE	28
2.2.1 Desplazamiento cuadrático medio (MSD).....	28
2.2.2 Función de distribución radial (RDF).....	29
2.2.3 Fracción de volumen libre	30
3 ANÁLISIS Y RESULTADOS	31
3.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL DILITIO DICARBONATO DE ETILENO Y DEL DILITIO DICARBONATO DE VINILENO	31
3.2 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL	32
3.3 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN	34
3.4 FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE	36
TRABAJOS FUTUROS	38
BIBLIOGRAFÍA	39
ANEXOS	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Estructura química de los productos de reducción, de la película SEI construida en la etapa 1.....	23
Tabla 2. Características de las celdas usadas para la producción de datos.....	29
Tabla 3. Densidad calculada para los componentes principales de la película SEI	32
Tabla 4. Coeficiente de difusión del LiEDC y el LiVDC.....	35
Tabla 5. Fracción de volumen libre para el LiEDC y LiVDC a 298,15 K y 450 K. ...	37
Tabla 6. Parámetros para la simulación de dinámica molecular NPT (presión, temperatura y número de átomos constante).	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Movimiento de los iones de litio durante el proceso de carga y descarga de la batería.....	18
Figura 2. Interfase electrolito sólido (SEI) formada en el ánodo de la batería.	19
Figura 3. Formación de la interfase electrolito sólido (SEI) durante el proceso de carga y descarga del ánodo de silicio.	20
Figura 4. Etapas metodológicas de la investigación.	22
Figura 5. Convención de colores para los átomos.....	24
Figura 6. Celda de Dilitio dicarbonato de vinileno (LiVDC), con un átomo de litio y cloro insertados a la temperatura de a) 298,15 K y b) 450 K. Estas celdas son usadas para la producción de datos.....	27
Figura 7. Celda de Dilitio dicarbonato de etileno (LiEDC), con un átomo de litio y cloro insertados a la temperatura de a) 298,15 K y b) 450 K. Estas celdas son usadas para la producción de datos.....	27
Figura 8. Variación de la densidad del dilitio dicarbonato de etileno (LiEDC) y del dilitio dicarbonato de vinileno (LiVDC) en el tiempo.....	31
Figura 9. Función de distribución radial respecto a los átomos de carbono del enlace central para la celda del LiEDC y LiVDC a 298,15 K.....	33

Figura 10. Función de distribución radial respecto a los átomos de carbono del enlace central para la celda del LiEDC y LiVDC a 450 K.....	34
Figura 11. Volumen libre del LiEDC y el LiVDC a 298,15 K luego de 4 ns de simulación.....	36
Figura 12. Volumen libre del LiEDC y el LiVDC a 450 K luego de 4 ns de simulación.	37
Figura 13. Caja de simulación usada para el cálculo de la densidad de los productos de deducción, con 40 moléculas de: a) LiEDC y densidad de 2,1 g/cm ³ , b) LiVDC y densidad de 2,1 g/cm ³ y c) LiVDC y densidad de 2,3 g/cm ³	41
Figura 14. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central C-C del LiEDC a 298,15 K.....	42
Figura 15. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central C-C del LiVDC a 298,15 K.....	42
Figura 16. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central del LiEDC a 450 K.....	43
Figura 17. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central C-C del LiEDC a 450 K.....	43

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. CELDAS USADAS PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE LOS PRODUCTOS DE REDUCCIÓN LiEDC y LiVDC	41
ANEXO B. PARAMETROS DE LA SIMULACION A CONDICIONES NPT	41
ANEXO C. GRÁFICAS DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL	42
ANEXO D. FUNDAMENTO TEORICO DE DINAMICA MOLECULAR (MD)	44

LISTA DE SÍMBOLOS Y TÉRMINOS

COMPASS FORCEFIELD: Se refiere a la forma funcional y conjunto de parámetros usados para describir el potencial de energía de un sistema de moléculas orgánicas.

LiEDC: Dilitio dicarbonato de etileno.

LiVDC: Dilitio dicarbonato de vinileno.

MATERIALS STUDIO: Es un software de modelamiento y simulación diseñado para las industrias y el desarrollo ingenieril de la ciencia de los materiales.

MSD: Cuadrática media del desplazamiento, por sus siglas en inglés.

NPT: Simulación de dinámica molecular manteniendo el número de partículas (N), la presión (P) y la temperatura (T) constantes.

NVT: Simulación de dinámica molecular manteniendo el número de partículas (N), el volumen (V) y la presión (P) constantes.

RDF: Función de distribución radial.

SEI: Es una película conocida como la interfase electrolito sólido, de escala nanométrica, que se forma en el ánodo de la batería debido a la descomposición de los componentes del electrolito.

VASP: VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) es un programa para el modelamiento de materiales a escala atómica que computa una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger.

RESUMEN

TÍTULO: PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LA INTERFASE ELECTROLITO SÓLIDO (SEI) FORMADA EN LAS BATERÍAS DE LITIO.*

AUTOR: IVETTE JOHANNA ANGARITA VILLAMIZAR**

PALABRAS CLAVES: Dinámica molecular, VASP, batería de iones de litio, SEI, LiEDC, LiVDC, MSD, RDF, FVL.

Este proyecto estudia las propiedades de transporte de la interfase electrolito sólido (SEI) formada en el ánodo de silicio en las baterías de iones de litio. A partir del entendimiento de la SEI sería factible lograr el alargamiento en el ciclo de vida de la batería. Se utilizó la dinámica molecular para calcular, a 298,15 K y 450 K, el coeficiente de difusión del litio, la fracción de volumen libre y la función de distribución radial del dilithio dicarbonato de etileno y dilithio dicarbonato de vinileno, componentes principales de la película SEI. Adicionalmente, al no disponer de datos respecto de la densidad de estos en la literatura especializada, información relevante en el curso de esta investigación, se procedió a su cálculo.

La simulación se realizó usando Materials Studio, un software de modelamiento y simulación diseñado para las industrias y desarrollo ingenieril en el campo de la ciencia de materiales. También se usó el paquete de simulación VASP, un programa computacional para el modelamiento de materiales a escala atómica. El uso de estos recursos computacionales fue autorizado por la universidad Texas A&M bajo el convenio que se tiene entre ésta y la Universidad Industrial de Santander en la modalidad de pasantía de investigación.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el transporte de los átomos pequeños a través de la película SEI es sensible a los cambios en el empaquetamiento y la densidad de las celdas. Asimismo, el transporte de los iones de litio se ve afectado por el tamaño y la distribución del volumen libre de las celdas. Se encontró que estos iones se difunden más rápido en el LiEDC que presenta mayor fracción de volumen libre y mayor temperatura, dado que se disminuye la rigidez de las moléculas y se provee un mayor volumen accesible para su difusión.

*Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Perla Balbuena. Co-director: Dr. Gustavo Ramírez.

ABSTRACT

TITLE: TRANSPORT PROPERTIES OF THE SOLID ELECTROLYTE INTERPHASE (SEI) FORMED IN LI-ION BATTERIES.*

AUTHOR: IVETTE JOHANNA ANGARITA VILLAMIZAR

KEY WORDS: Molecular dynamics, VASP, Li-ion batteries, SEI, LiEDC, LiVDC, MSD, RDF, FFV.

This project studies, with the purpose of giving information that has not been able to be obtained through experimentation, the transport properties of the solid electrolyte interphase (SEI) formed in the silicon anode of the Li-ion batteries. The understanding of the SEI can lead to the optimization of the efficiency and longer life cycle of the Li-ion batteries. Molecular dynamics is used to calculate, at 298, 15K and 450K, the diffusion coefficient of the lithium, the porosity or the fraction of free volume and the radial distribution function of the reduction products dilithium ethylene dicarbonate and dilithium vinylene dicarbonate, main components of the SEI layer. In addition, the density of these two reduction products has been calculated because there is no report in the literature of this data and are important in the course of this research.

Molecular dynamics was performed using Materials Studio, a modeling and simulation software design for the industries and engineering development in the field of materials science. The simulation package VASP was also used. This is a computational program for modeling materials at an atomic scale. The use of these computational resources were authorized by Texas A&M University through a research internship, in agreement between this college and the Universidad Industrial de Santander.

According to the MD simulation results, the transport of small atoms through the SEI layer is sensible to the packing changes and the density of the cells. According to this, the lithium ion transport is affected by the size and the distribution of the free volume of the cells. It was found that this ions diffuse faster in the LiEDC that present a bigger free volume and a higher temperature, reducing the rigidity of the molecules, so a mayor accessible free volume is provided for the lithium diffusion.

*Undergraduate thesis work

**Faculty of physical-chemical engineering. Chemical engineering department. Director: Dr. Perla Balbuena, Co-director: Dr. Gustavo Ramírez

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas el mundo ha enfrentado un gran reto energético: Lograr diseñar un dispositivo como fuente sustentable de energía que permita el almacenamiento de ésta de forma segura y con un ciclo de vida prolongado.

El desarrollo de este dispositivo de almacenamiento se ha convertido en uno de los más grandes desafíos de la electroquímica moderna debido a que las baterías aún son ineficientes para satisfacer las necesidades de celulares de alta gama, computadoras de última generación y autos eléctricos.

La utilización del ánodo de silicio ha sido propuesta para mejorar la densidad energética de la batería de litio, ya que su capacidad de almacenamiento es hasta diez veces superior a la de un ánodo de grafito. Desafortunadamente el silicio presenta cambios estructurales durante el proceso de intercalación, que es aquel en el cual se insertan los átomos del litio en el ánodo. Este proceso produce daños mecánicos y la pulverización del electrodo luego de algunos cientos de ciclos de carga y descarga.⁶

Durante el primer ciclo de operación de la batería de iones de litio se forma una película sólida a escala nanométrica, conocida como la interfase sólido electrolito (SEI), debido a la reacción de los iones de litio con componentes del electrolito ¹. Estos productos de reducción se depositan en el ánodo causando la pérdida de la capacidad de carga inicial al restringir el paso de los iones de litio hacia el interior del ánodo y reduciendo el tiempo de vida útil de la batería. Los investigadores apuntan hacia la película SEI como un factor importante para el mejoramiento de la estabilidad estructural del ánodo.

Debido a que se cree que la película SEI tiene un papel importante en el funcionamiento, el ciclo de vida y la seguridad de las baterías, se plantea como objetivo obtener información sobre: a) el mecanismo de transporte de los iones de

litio en esta película formada por los productos de reducción dilitio dicarbonato de etileno (LiEDC) y dilitio dicarbonato de vinileno (LiVDC), b) la porosidad o fracción de volumen libre y c) la función radial intermolecular (RDF). Las propiedades de transporte de las moléculas de la SEI dependen fuertemente de estos factores, ya que el transporte requiere que las partículas, en este caso los iones de litio, sean capaces de moverse a través de los productos de reducción de la SEI.⁹

Para lograr este propósito, en los tres casos se apela a la utilización de la dinámica molecular y el modelado molecular realizado mediante los paquetes computacionales VASP y Materials Studio. El coeficiente de difusión del litio ha sido calculado con COMPASS forcefield (o campo de fuerza) para las temperaturas 298,15 K y 450 K, con un tiempo de simulación de 4 ns. Las temperaturas seleccionadas para este proyecto permiten calcular el mecanismo de difusión en estado sólido y en estado de fusión al que se puede encontrar el electrolito dentro de la batería, para ser posteriormente comparadas con los datos reportados basados en otros métodos computacionales con tiempos de simulación más largos.

El desarrollo de este trabajo es relevante debido a que aportará una visión atomística detallada del comportamiento dinámico de los productos de reducción LiEDC y LiVDC, brindando información, como material de apoyo, para las investigaciones dedicadas al estudio de las interacciones químico-mecánicas de las baterías de ion-Litio, la variación en la difusión de los iones de litio y el impacto de la porosidad en el proceso de fractura de la película SEI.

Respecto al alcance de este trabajo de investigación, es importante aclarar que el objetivo es obtener información sobre las propiedades relacionadas con el transporte de los iones de litio que no ha podido ser generada experimentalmente debido al tamaño nanométrico y a la sensibilidad de la película al ambiente y que es relevante para el entendimiento de la interfase electrolito sólido.

1 FUNDAMENTOS GENERALES DE LA BATERA DE IONES DE LITIO

En busca de una alternativa para la generación de energía distinta a los combustibles fósiles, se hace necesario el desarrollo de fuentes alternativas limpias que permitan almacenar, de forma eficiente, dichas energías. Existen sistemas modernos de almacenamiento de energía que representan una opción prometedora, por ejemplo las celdas de combustible, los súper capacitores, los transformadores de óxido reducción y las baterías recargables. Sin embargo, los primeros tres sistemas aún no han logrado alcanzar la tecnología adecuada para producirlos masivamente. Es por esto que las baterías de litio representan la mejor opción para el almacenamiento de energía.¹⁰ En este sentido, las baterías de litio, conocidas también como baterías secundarias, se han convertido en la fuente de energía de los equipos electrónicos portátiles gracias a su alta capacidad de almacenamiento y su rápido proceso de carga en comparación con las baterías tradicionales.

Las baterías están compuestas por tres partes principales: Los electrodos, el electrolito y el separador. En el electrodo negativo (ánodo) ocurre el proceso de oxidación, liberando los electrones que pasan a través del circuito. En el electrodo positivo (cátodo) se produce la reducción debido a que este recibe la descarga de electrones provenientes de ánodo. El electrolito es un conductor iónico que está en contacto con los dos electrodos, permitiendo el movimiento de los iones entre el cátodo y el ánodo. Generalmente el electrolito es una mezcla de carbonatos de alquilo, como el carbonato de etileno (EC) y sales de litio, como el hexafluorofosfato de litio (LiPF₆).¹⁴ El separador es un aislante que permite el paso de los iones de litio y tiene como función evitar un corto circuito en la celda.

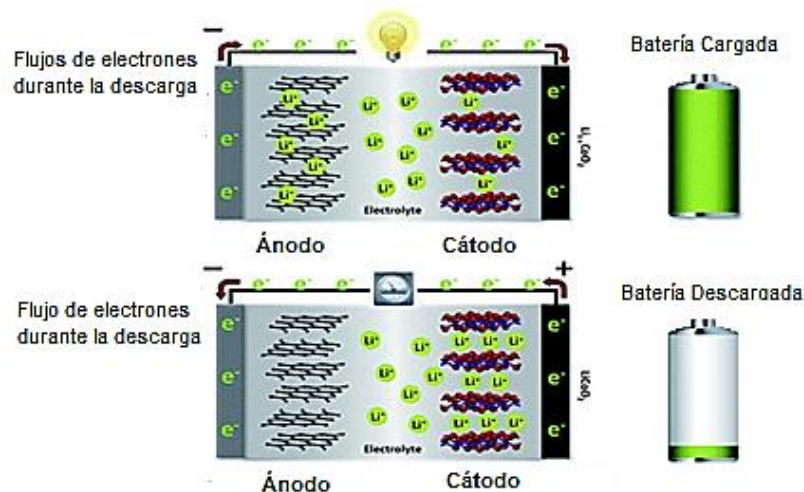
Durante los intentos para desarrollar una batería de litio recargable y con alta capacidad de carga, se presentaron problemas en la seguridad por el uso de metal de litio como material anódico. Esto conduce, en todos los casos, a un crecimiento dendrítico en los cristales de litio capaces de atravesar el separador.¹¹ En

consecuencia, se genera un corto circuito provocando un aumento en la presión interna de la batería y en la temperatura, lo que puede resultar en su destrucción por inflamación o explosión. ⁵

La necesidad de mejorar la seguridad de las baterías recargables fue el motivo principal para plantear el uso de un nuevo material para el ánodo en reemplazo del metal de litio, pero sin reducir la capacidad de almacenamiento de energía. Para esto se propuso el uso del silicio como material anódico por dos razones principales: En primer lugar, debido a la capacidad de almacenamiento de iones de litio por átomo de silicio, y en segunda instancia, por la capacidad de intercalar y desintercalar los iones de litio de manera reversible. ¹³

En la Figura 1 se muestra el esquema de las baterías de iones de litio. Los átomos de litio se mueven del cátodo hacia el ánodo a través del separador y se insertan en su estructura durante la carga (litiación). Durante el proceso de descarga se da el movimiento de los iones de litio en sentido contrario, del ánodo al cátodo (deslitiación).

Figura 1. Movimiento de los iones de litio durante el proceso de carga y descarga de la batería.



Fuente: Electrical energy storage for transportation- approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7854-7863

Las baterías de iones de litio en comparación con los otros tipos de sistemas de almacenamiento de energía, presentan las siguientes ventajas:

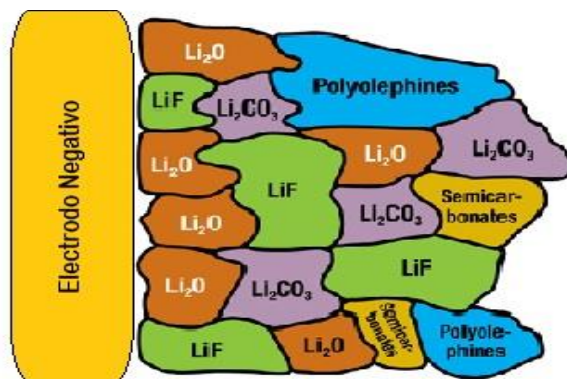
a) Muestran una alta capacidad de almacenamiento de energía por unidad de área, con la mitad de masa que una batería tradicional de Ni-Cd o Ni-MH. Esto permite la fabricación de equipos electrónicos cada vez más pequeños y livianos.

b) Contribuyen a la preservación del medio ambiente al no tener metales pesados altamente contaminantes como Pb o Hg, dentro de sus componentes.

Por otra parte, de las investigaciones realizadas en el campo de las baterías de litio, se sabe que, durante la intercalación en el electrodo de silicio, ocurren otras reacciones químicas no controladas, como la descomposición del electrolito, y la formación de una película en el ánodo, conocida como interfase electrolito sólido (SEI). Esta película afecta de forma crítica la eficiencia, la seguridad y el ciclo de vida de las baterías de iones de litio.¹²

1.1 LA INTERFASE ELECTROLITO SOLIDO (SEI)

Figura 2. Interfase electrolito sólido (SEI) formada en el ánodo de la batería. Las composiciones presentes en el electrolito reaccionan y se descomponen para formar una película en la superficie del ánodo como consecuencia de unas condiciones indeseadas en la batería, como por ejemplo una sobrecarga. Esta película se conoce como la interfase electrolito sólido (SEI) y está compuesta principalmente por LiF, Li₂O, Li₂CO₃, litio carbonatos de alquilo y polímeros no conductivos, entre otros.

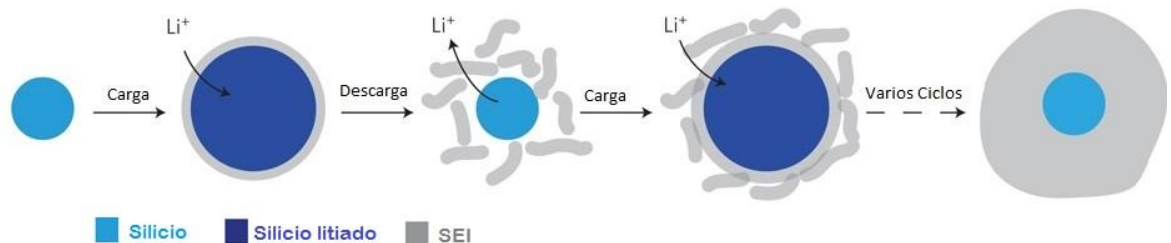


Fuente:
www.cse.anl.gov/%5C/cees/index.html

En la Figura 3, se puede observar la expansión y la contracción que sufre el ánodo de silicio durante los ciclos de carga y descarga. Por tal motivo, la formación de la película SEI es un proceso continuo de ruptura y regeneración luego de cada ciclo. Es importante señalar que en cada regeneración se va formando una película nueva, engrosando cada vez más la película SEI. Debido a esto, se va perdiendo la capacidad de carga al dificultar en mayor medida el paso de los iones de litio hacia el ánodo.

Para evitar este problema se requiere que la película SEI sea delgada, porosa (permeable a los iones e impermeable a los electrones) y estable para asegurar la formación de una barrera efectiva que evite el contacto directo entre el ánodo y el electrolito mientras sucede la intercalación del litio con el propósito de evitar la descomposición del electrolito en los próximos ciclos.⁷

Figura 3. Formación de la interfase electrolito sólido (SEI) durante el proceso de carga y descarga del ánodo de silicio.



Fuente: Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. Nature Nanotechnology, 2012, 7, 310-315.

El rol de la película ha sido estudiado durante muchos años, aun así no se han obtenido datos experimentales detallados de la composición, mecanismos de formación y su funcionamiento debido su tamaño tan pequeño (10-100 nm) y por la sensibilidad que tiene hacia al agua y al oxígeno del ambiente.^{3 8}

Las investigaciones anteriores realizadas en el campo de las baterías apuntan a que el conocimiento detallado de cada una de las composiciones (y sus

propiedades) de la película SEI sería la clave para lograr el aumento de la eficiencia, mejorar la seguridad y el alargamiento del tiempo de vida de la batería de iones de litio.

1.2 ELECCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REDUCCIÓN

Dada la gran cantidad de compuestos que integran la interfase sólido electrolito y la limitada información de éstos en la literatura, se ha seleccionado al dilithio dicarbonato de etileno (LiEDC) y al dilithio dicarbonato de vinileno (LiVDC) como objetos de estudio por los siguientes motivos:

- a) Son los componentes principales en la interfase electrolito sólido.
- b) La industria de las baterías, así como la comunidad científica, consideran que estos dicarbonatos tienen un rol importante en la formación de la película SEI en el ánodo.¹⁵
- c) El LiEDC es el producto de reducción primario del solvente carbonato de etileno (EC) y el LiVDC es el producto de reducción primario del aditivo carbonato de vinileno (VC). La inclusión de estos compuestos precursores de las moléculas de estudio en el electrolito ha permitido, hasta el momento, el mejoramiento de las propiedades de la SEI.²

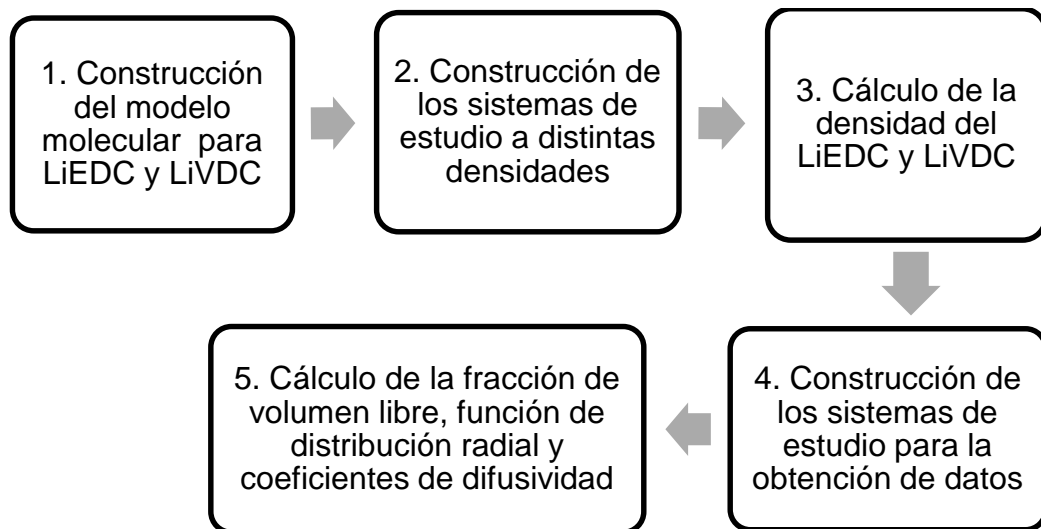
2 METODOLOGÍA

En este capítulo se hace una descripción de cada una de las etapas que fueron necesarias para calcular las propiedades de transporte de interés.

Es importante señalar que, para obtener datos que reflejen de forma cercana el comportamiento de la realidad, es necesario realizar la optimización y la relajación de las moléculas para evitar áreas de baja densidad en las celdas creadas con la herramienta amorphous builder del software Materials Studio.

Las características de los modelos (celdas de simulación) han sido propuestas por Borodin et al. (2013) para el estudio de las propiedades de transporte en los componentes de la película SEI.

Figura 4. Etapas metodológicas de la investigación.



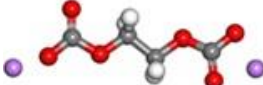
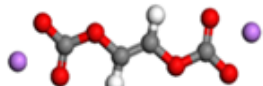
2.1 DESCRIPCION DE LAS ETAPAS

En la Figura 4, se muestran las etapas de la metodología empleada durante el curso de la investigación, las cuales se describen a continuación:

1. Construcción del modelo molecular de LiEDC y LiVDC:

Partiendo de la elección del dilitio dicarbonato de etileno y dilitio dicarbonato de vinileno como los productos de reducción de interés para este proyecto, se procede a construir las moléculas, mostradas en la Tabla 1, en el programa Materials Studio teniendo en cuenta el tipo de átomos que conforman cada una de las moléculas, la distancia de separación entre estos átomos y los ángulos del enlace. Esta información ha sido obtenida de la literatura.

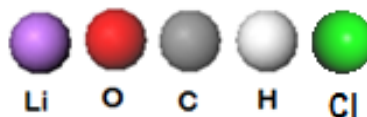
Tabla 1. Estructura química de los productos de reducción, de la película SEI construida en la etapa 1.

Estructura	Nombre	Abreviación
	Dilitio dicarbonato de etileno	LiEDC
	Dilitio dicarbonato de vinileno	LiVDC

Luego se optimizan las estructuras usando dinámica molecular a través de la herramienta computacional VASP. La optimización es un proceso iterativo que modifica las coordenadas atómicas dando como resultado la geometría molecular más estable, donde las fuerzas netas de la estructura son iguales a cero. Como paso adicional se hace un cálculo DFT para comparar las distancias de enlace obtenidas entre ambos métodos computacionales. Esto con el fin de comprobar que las distancias de las moléculas resultantes concuerdan por ambos métodos de simulación.

Para efecto de reconocimiento de los átomos presentes en las moléculas y celdas construidas, se usa la convención de colores de la figura 5.

Figura 5. Convención de colores para los átomos



2. Construcción de los sistemas de estudio a distintas densidades

Se desean construir celdas de simulación compuestas por un número determinado de moléculas con la herramienta amorphous builder del software Materials Studio. Esta herramienta permite replicar un número deseado de moléculas en un volumen, usando como parámetro de entrada la densidad del compuesto. Dado que las densidades de los productos de reducción LiEDC y LiVDC no se encuentran reportadas en la literatura, se hace necesario el cálculo de esta propiedad para construir los modelos que serán usados para la obtención de datos de coeficientes de difusividad, volumen libre y RDF.

Para calcular la densidad de los compuestos de estudio se construye una celda para el LiEDC y otra para el LiVDC con 40 moléculas cada una usando la herramienta amorphous builder. Puesto que no se conoce la densidad de estos compuestos para construir la celda que se asemeje a la realidad, es necesario construir cada celda a 1 atm, 298,15 K y dos densidades distintas ($2,1 \text{ g/cm}^3$ y $2,3 \text{ g/cm}^3$), conteniendo el número deseado de moléculas. Se empieza por la densidad reportada del carbonato de etileno ($2,1 \text{ g/cm}^3$) al ser uno de los precursores de los productos de reducción que componen la SEI, hasta una densidad ($2,3 \text{ g/cm}^3$) considerada lo suficientemente alta para las moléculas.

En total se obtienen 3 celdas (ver Anexo A) con las siguientes características:

a) Una celda de LiEDC, cada una con 40 moléculas y con densidad de $2,1 \text{ g/cm}^3$. Dado que el LiEDC no presenta un enlace doble C-C, no se construirá la caja con densidad de $2,3 \text{ g/cm}^3$ debido a que se considera un valor muy alto para ésta molécula.

b) Dos celdas de LiVDC, cada una con 40 moléculas y con densidad de 2,1 g/cm³ y 2,3 g/cm³ respectivamente.

Todos los sistemas creados para cada producto de reducción son sujetos a un procedimiento de relajación, el cual permite distribuir equitativamente las moléculas de la celda, evitando la creación de áreas de baja densidad. La relajación debe realizarse siempre que se use la herramienta amorphous builder.

3. Cálculo de la densidad del LiEDC y del LiVDC:

Para calcular la densidad del LiEDC y el LiVDC se realiza la simulación de dinámica molecular usando el ensamble NPT (número de partículas, presión y temperatura constantes) para las tres celdas construidas en la etapa anterior, con la finalidad de equilibrar las estructuras de los modelos con la presión atmosférica y llevar las celdas hasta la densidad experimental. Este procedimiento se realiza usando el campo de fuerza COMPASS. El campo de fuerza escogido posee los parámetros para simular moléculas orgánicas ¹² y permite calcular las fuerzas que se ejercen en cada molécula.

El conjunto NPT permite relacionar las propiedades del sistema microscópico a las propiedades del sistema macroscópico. En este caso el número total de partículas se mantiene constante pero se presentan fluctuaciones de la energía total y el volumen cuando se llega al equilibrio con la presión atmosférica. Los parámetros de la simulación se muestran en la tabla 5 del anexo B.

Del resultado de la simulación NTP se obtiene una gráfica de la configuración de cada una de estas celdas escogidas, donde se observa la fluctuación de la densidad en el tiempo. Cuando estas oscilaciones se encuentren en equilibrio o estabilizadas, se tendrá que, la densidad promedio de la estabilización, es la densidad del producto de reducción que se esté calculando.

4. Construcción de los sistemas de estudio para la obtención de datos

Teniendo calculada la densidad de los productos de reducción se procede a construir las nuevas celdas que serán usadas para calcular las propiedades de interés en la investigación. Para esto se construye una celda para el LiEDC y otra para el LiVDC usando la herramienta amorphous builder, esta vez usando la densidad calculada de cada producto de reducción, con 40 unidades repetidas, al igual que en las celdas anteriores.

Se adiciona un átomo de litio a cada una de las celdas de simulación de LiEDC y LiVDC como se muestra en las figuras 6 y 7. El átomo de litio se inserta usando amorphous builder con el fin estudiar en la próxima etapa el mecanismo de transporte del átomo a través de los productos de reducción principales de la película SEI. Asimismo, se adiciona un átomo de cloro Cl⁻ para neutralizar la carga en cada modelo. Al ser un átomo pequeño permite que la simulación se lleve de forma más rápida y con menor costo computacional para la obtención de datos deseados en este proyecto, en comparación al uso de una molécula grande, ya sea de LiEDC o LiVDC, con carga negativa.

Se realiza una simulación de dinámica usando los ensambles NPT y NVT durante 500 ps y 4 ns respectivamente. Estas simulaciones se llevan a cabo a 298,15 K y 450 K, con el fin de obtener información detallada de la trayectoria del átomo de litio insertado en la celda de cada producto de reducción.

Los ensambles NPT y NVT son usados en la dinámica molecular para estudiar las propiedades de transporte. Además permiten hacer comparaciones con experimentaciones bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

Figura 6. Celda de Dilitio dicarbonato de vinileno (LiVDC), con un átomo de litio y cloro insertados a la temperatura de a) 298,15 K y b) 450 K. Estas celdas son usadas para la producción de datos.

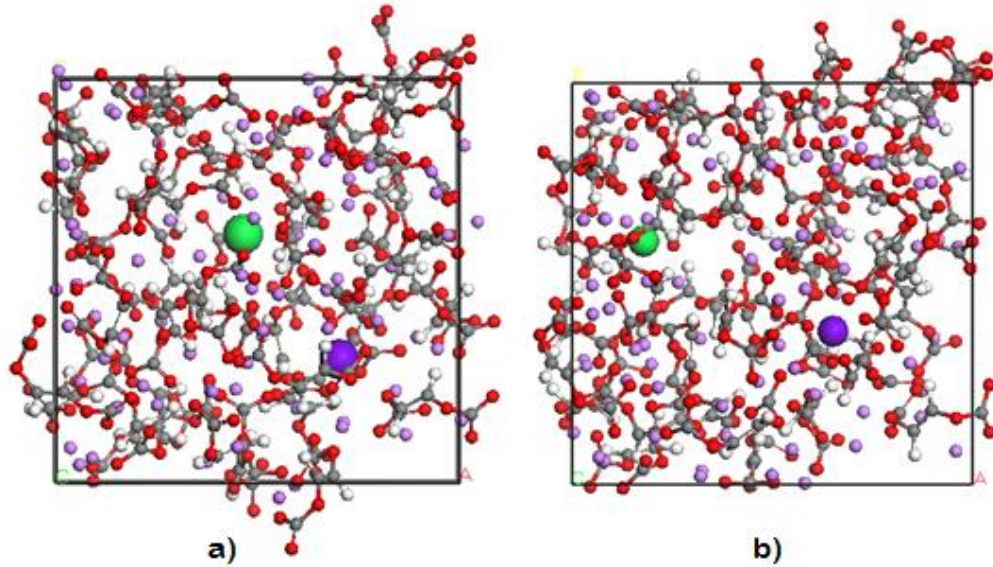
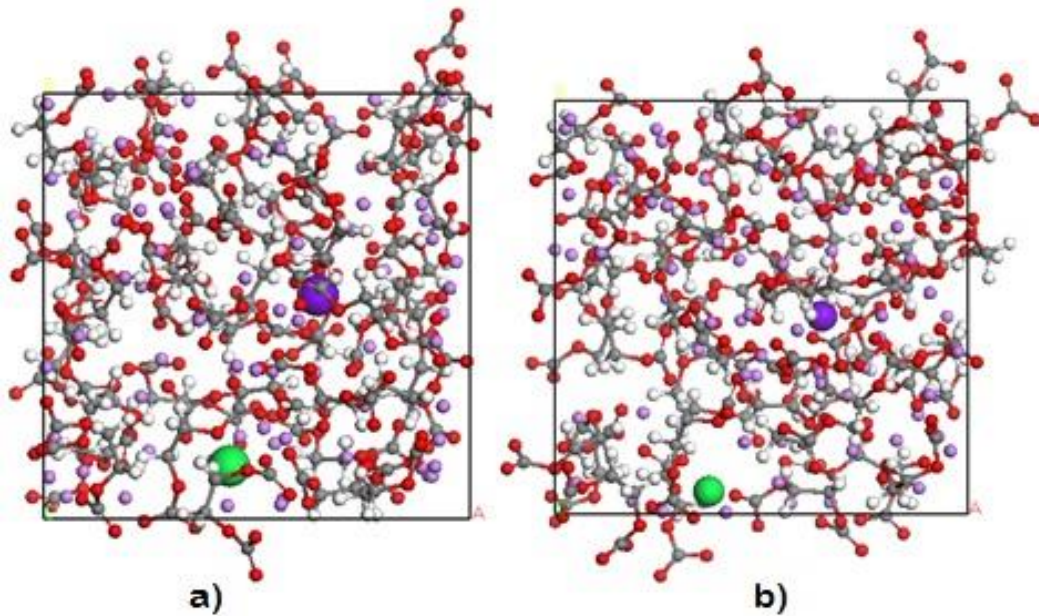


Figura 7. Celda de Dilitio dicarbonato de etileno (LiEDC), con un átomo de litio y cloro insertados a la temperatura de a) 298,15 K y b) 450 K. Estas celdas son usadas para la producción de datos.



5. Cálculo de la fracción de volumen libre, función de distribución radial y coeficientes de difusividad

En la sección 2.2 de este capítulo se describen los métodos empleados para calcular de la fracción de volumen libre, la distribución de distribución radial (RDF) y el coeficiente de difusión del átomo de litio insertado en cada una de las celdas de simulación de los productos de reducción LiEDC y LiVDC.

2.2 MÉTODOS EMPLEADOS PARA EL CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE

A continuación se presenta una descripción teórica y matemática de los métodos usados para calcular el coeficiente de difusión del ion de litio, la distribución radial y la fracción del volumen libre en la celda de LiEDC y LiVDC, empleados para cumplir los objetivos planteados en esta investigación. La descripción del método computacional de dinámica molecular (MD) se presenta en el anexo E.

2.2.1 Desplazamiento cuadrático medio (MSD)

En la dinámica molecular el parámetro para analizar la evolución de sistema hacia el equilibrio termodinámico, es el desplazamiento cuadrático medio. Con ayuda de este parámetro se puede describir la movilidad de los átomos insertados en las celdas a través de la cuadrática media de desplazamiento (MSD) con la siguiente ecuación:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \quad (1)$$

Donde $\vec{r}_i(t)$ es la posición del átomo i en un tiempo t , y $\vec{r}_i(0)$ es la posición inicial del átomo.

Como se desea calcular el coeficiente de difusión de un ion de litio Li+ a través de la interfase electrolito formada por LiEDC y LiVDC, se usa la siguiente expresión de correlación entre MSD y el coeficiente de difusión (D):

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \quad (2)$$

Las características de las celdas de simulación usadas para calcular la cuadrática media del desplazamiento para posteriormente el coeficiente de difusividad se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Características de las celdas usadas para la producción de datos.

Sistema	Número de moléculas en la celda	Número de átomos	Número de Litios insertados	Densidad [g/cm ³]
LiEDC	40	680	1	1,880
LiVDC	40	600	1	1,917

2.2.2 Función de distribución radial (RDF)

La función de distribución radial $g(r)$ se usa como una medida de la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia r desde otro átomo que ha sido tomado como referencia. Esta herramienta es muy útil para describir la estructura del modelo molecular, permitiendo el análisis del ordenamiento de los átomos, así como su movilidad y flexibilidad.

En los modelos realizados para el LiEDC y LiVDC existen varias especies químicas presentes y en este caso la función de distribución radial va a esta dada por la ecuación 3:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_{\alpha}} \quad (3) \quad \text{Con } \rho_{\alpha} = \frac{V}{N * C_{\alpha}}$$

Donde C_{α} representa la concentración para las especies atómicas α .

Con referencia a lo anterior, para el cálculo de la función de distribución radial se toma como sección de referencia los átomos C-C del enlace central, conocido como *backbone*, en ambos productos de reducción de la película SEI.

2.2.3 Fracción de volumen libre

Según Sacristán & Mijangos (2010), el tamaño del volumen libre tiene una influencia vital en las propiedades de transporte de los átomos insertados. En efecto, si se tiene mayor volumen disponible para el movimiento de los átomos insertados a través de las celdas, estos se moverán con mayor facilidad a través de las cavidades de la celda.⁹

Por consiguiente, para caracterizar la eficiencia del empaquetamiento y el volumen libre de las cajas de LiEDC y LiVDC (Figura 6 y 7) a 298,15 K y 450 K, se calcula el volumen libre y el volumen ocupado usando el software Materials Studio. Luego se hace uso de la ecuación 4 para hallar la fracción de volumen libre en cada caja de simulación.

$$\text{Fraccion de volumen libre} = \frac{\text{volumen libre}}{\text{volumen libre} + \text{volumen ocupado}} \quad (4)$$

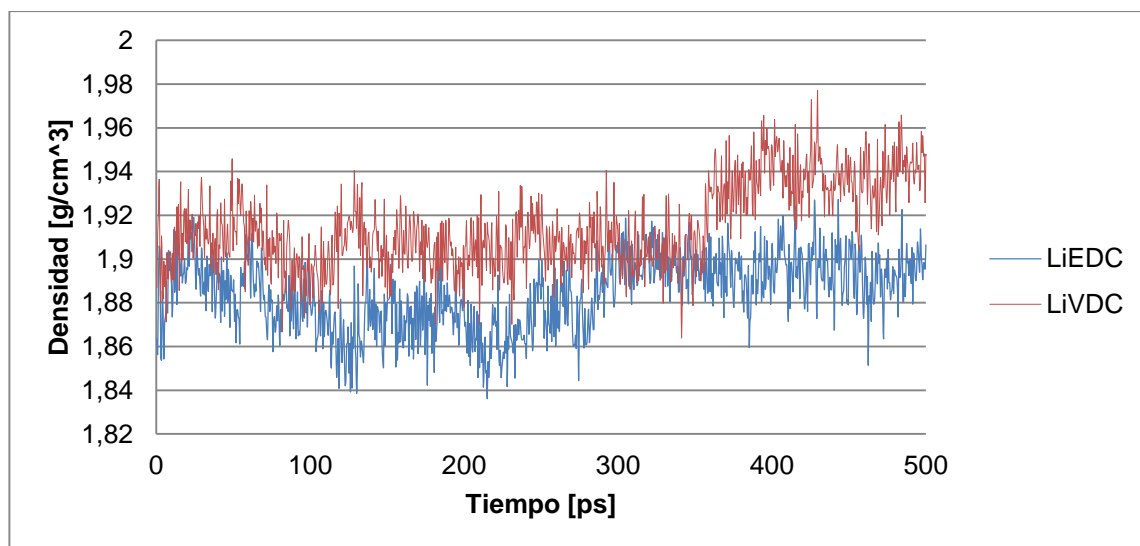
3 ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este capítulo se consignan y se analizan los resultados obtenidos de la simulación de dinámica molecular para las propiedades de transporte del dilitio dicarbonato de etileno y del dilitio dicarbonato de etileno, que son objeto de estudio en esta investigación.

3.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL DILITIO DICARBONATO DE ETILENO Y DEL DILITIO DICARBONATO DE VINILENO

Luego de realizada la simulación de dinámica molecular NPT para cada uno de los sistemas creados, se obtiene una gráfica de la variación de la densidad de cada producto de reducción en el tiempo. El resultado de la simulación, para el sistema de LiEDC y de LiVDC, se presenta en la figura 8.

Figura 8. Variación de la densidad del dilitio dicarbonato de etileno (LiEDC) y del dilitio dicarbonato de vinileno (LiVDC) en el tiempo.



En la gráfica se observa que, luego de los 500 ps de simulación, la fluctuación de la densidad para cada sistema llega a un equilibrio en torno a los valores tabulados en la tabla 3.

Tabla 3. Densidad calculada para los componentes principales de la película SEI

Producto de reducción de la película SEI	Densidad calculada [g/cm ³]
LiEDC	1,88
LiVDC	1,92

La densidad calculada del LiVDC es mayor que la densidad del LiEDC. El resultado del cálculo sugiere que una película SEI formada en presencia del aditivo carbonato de vinileno (VC), podría ser más densa y menos frágil que una película SEI formada con carbonato de etileno (EC) sin este aditivo.¹²

Cabe agregar que Tasaki et al.(2009) reporta la densidad del dilíto dicarbonato de etileno (LiEDC) con un valor 1,86g/cm³, valor obtenido usando el programa de modelamiento CERIOUS con el mismo cálculo de dinámica molecular NPT, el mismo número de moléculas replicadas en la celda y el mismo tiempo de simulación que las usadas en esta investigación.

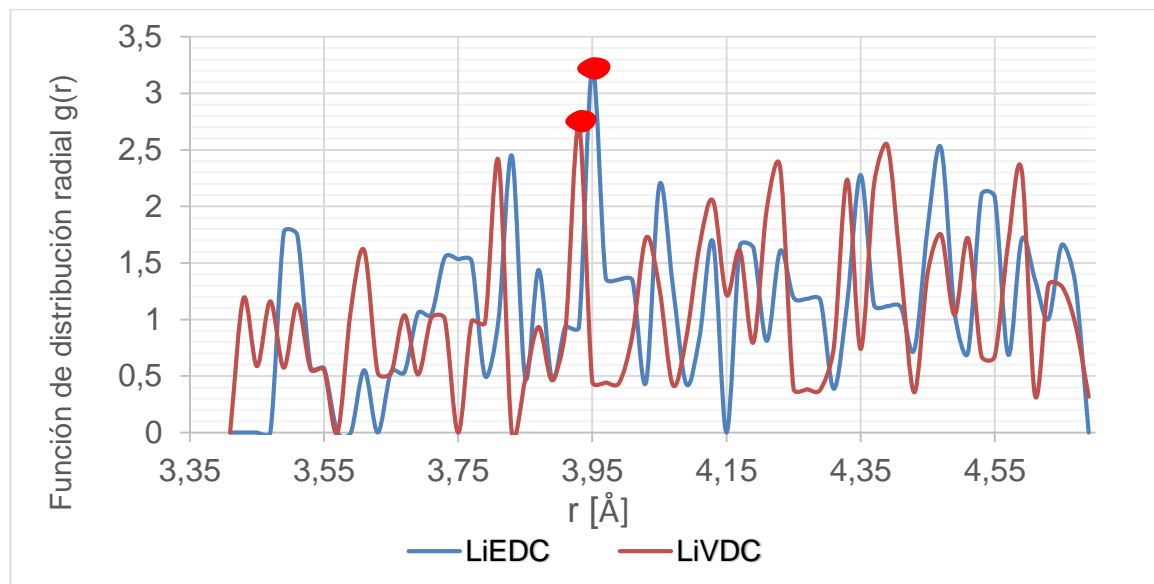
3.2 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL

Para analizar la diferencia estructural entre los dos productos de reducción, se calculó la función de distribución radial (RDF) tomando como referencia el enlace central carbono-carbono (*backbone*) de estas moléculas poliméricas, excluyendo las contribuciones intermoleculares. El pico de mayor altura que se observa en todas las gráficas (figuras 14, 15, 16,17 del anexo C) representa la distancia entre los átomos de carbono del *backbone* que ha sido tomada como referencia para éste cálculo.

Según la figura 9, a una temperatura de 298,15 K, el segundo pico más alto (identificado por un punto rojo para cada compuesto) indica que es más probable

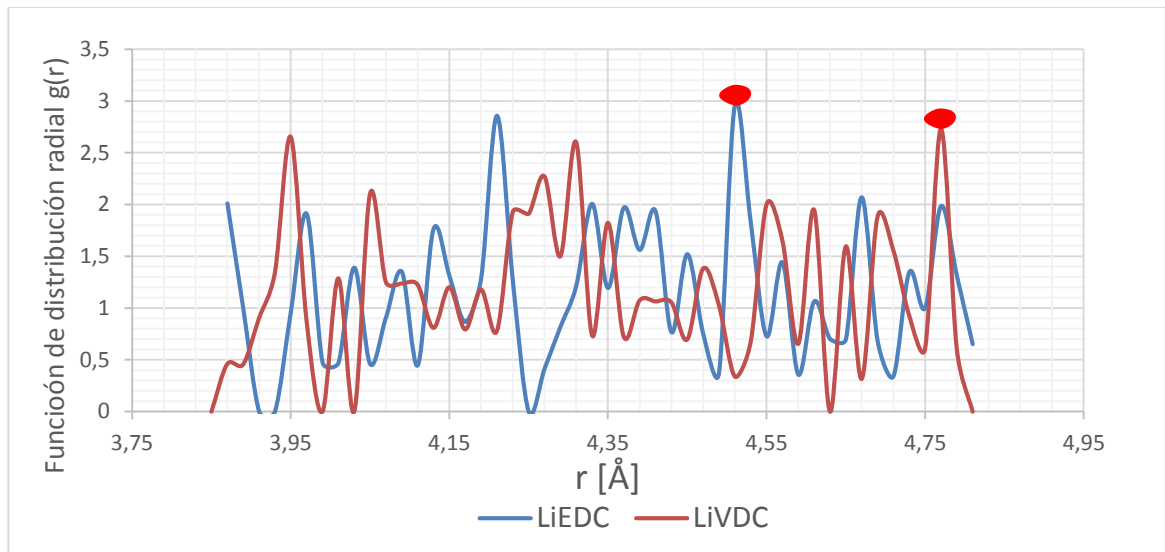
encontrar un átomo de carbono del enlace central carbono-carbono de referencia con respecto a los átomos de carbono centrales vecinos a una distancia de 3,95 Å y 3,93 Å en la celda de LiEDC y LiVDC (Figura 6 y 7 para 298,15 K), respectivamente. Es evidente entonces que la celda de LiVDC es más compacta que la del LiEDC, y presenta mayor rigidez al tener un mayor número de moléculas vecinas.

Figura 9. Función de distribución radial respecto a los átomos de carbono del enlace central para la celda del LiEDC y LiVDC a 298,15 K



En este mismo orden y dirección, se observa de la figura 10, que a 450 K la celda del LiEDC es la que presenta mayor número de moléculas vecinas, a comparación al LiVDC a la misma temperatura, por lo que se puede predecir que tendrá mayor rigidez y por lo tanto no se verá favorecido el transporte de los átomos de litio a través de ella.

Figura 10. Función de distribución radial respecto a los átomos de carbono del enlace central para la celda del LiEDC y LiVDC a 450 K



Hecha la observación anterior, se deduce también que, a mayor temperatura hay menor interacción entre los átomos de carbono del *backbone* de las moléculas, reduciendo el grado de empaquetamiento y por consiguiente, aumentando las cavidades disponibles de volumen libre para el paso de los iones de litio a través de éstas. Significa entonces que a 450 K se ve favorecido el transporte de la interfase electrolito sólido SEI compuesta por LiEDC y LiVDC.

3.3 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN

El transporte de los iones de litio en el LiEDC y el LiVDC es estudiado calculando el coeficiente de difusividad de un ion de litio a través de las celdas de LiEDC y el LiVDC a 298,15 K y 450 K, usando la cuadrática media del desplazamiento (MSD) luego de 4 nanosegundos de simulación.

Los resultados son mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Coeficiente de difusión del LiEDC y el LiVDC.

Producto de reducción de la película SEI	Coeficiente de difusión del litio [m ² /s]	
	T=298,15 K	T=450 K
LiEDC	1,55E-13	2,61E-12
LiVDC	8,23E-13	2,49E-13

A la temperatura más baja se presenta una disminución en la movilidad del ion de litio insertado. Por consiguiente los átomos insertados duran más tiempo atrapados en las cavidades accesibles de volumen libre presentes en las cajas de simulación. Este resultado concuerda con el análisis a 298,15 K, ya que a esta temperatura las moléculas dentro de las celdas están más rígidas y no tienen la movilidad suficiente para favorecer el transporte de los átomos de litio a través de ellas.

Con respecto al valor del coeficiente de difusión del litio en el LiEDC reportado en estudios anteriores, Tasaki et al. (2005) reportó un valor de 8×10^{-12} m²/s usando dinámica molecular, un campo de fuerza COMPASS y 2 ns de simulación NPT en la etapa de relajación para la caja de simulación compuesta por el mismo número de moléculas usadas en esta investigación. Asimismo Borodin et al.⁴ calculó el mismo coeficiente de difusión a 450 K, con el campo de fuerza APPLE&P usando 2 ns de condición NPT en la etapa relajación y 20 ns de simulación NVT para calcular la difusividad de los iones de litio, reportando un valor cercano a $1,32 \times 10^{-13}$ m²/s. Los valores obtenidos (tabla 4) con 4 ns de simulación muestran una diferencia poco significativa en el orden numérico de los resultados en comparación a los reportados por estos autores teniendo en cuenta las grandes diferencias en los tiempos de simulación usados por ellos. Por tanto los coeficientes calculados se consideran una buena aproximación para ser usados en investigaciones relacionadas al estudio de las propiedades de los compuestos de la película SEI, sin tener que recurrir a grandes gastos de tiempo de simulación y alto costo computacional.

3.4 FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE

La difusión implica una serie de saltos aleatorios desde una cavidad de volumen libre entre las cadenas poliméricas hasta otra cavidad. Es por esto que el transporte de los iones de litio se ve afectada por la distribución de volumen libre de la película SEI.

Para estudiar las propiedades del LiEDC y LiVDC presentes en la película SEI se calculó la fracción de volumen libre a 298,15 K y 450 K. Los resultados de volumen libre se obtuvieron usando la herramienta atoms volume & surface de Materials Studio. La morfología del volumen libre dentro de las cajas de simulación usadas para obtener los datos de interés en este proyecto es mostrada en las figuras 11 y 12.

En las siguientes figuras el volumen libre está representado por el área de color azul y el volumen ocupado por el color gris.

Figura 11. Volumen libre del LiEDC y el LiVDC a 298,15 K luego de 4 ns de simulación.

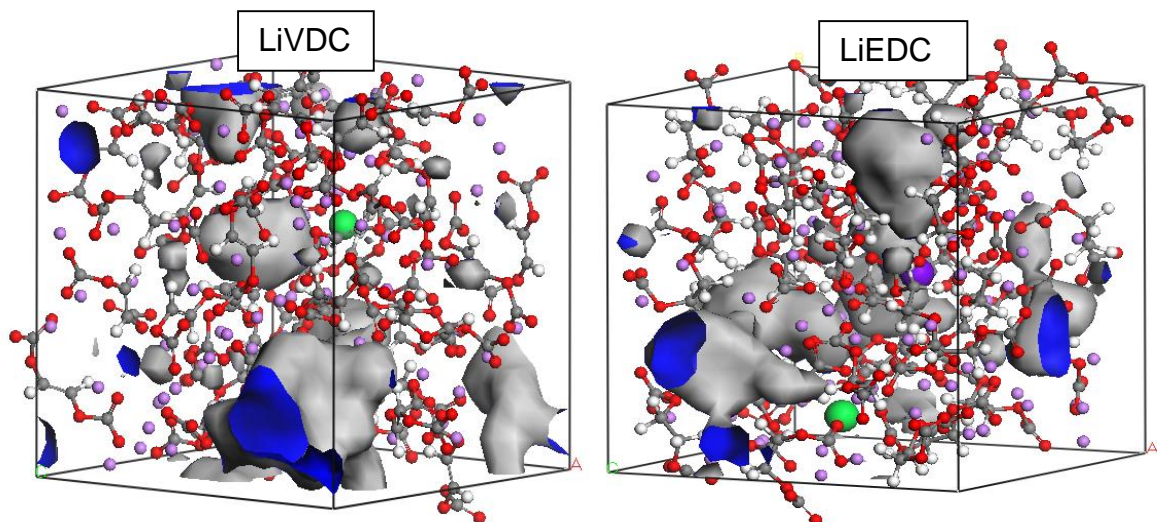
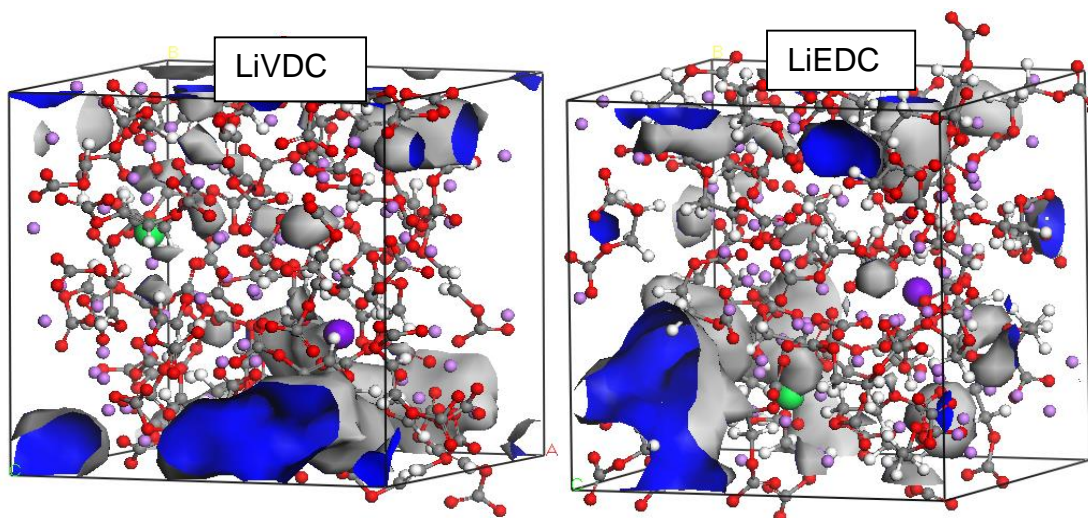


Figura 12. Volumen libre del LiEDC y el LiVDC a 450 K luego de 4 ns de simulación.



Las fracciones de volumen libre obtenidas (Tabla 5) permiten predecir que los átomos de litio se pueden difundir de forma más rápida si se tiene un film con un volumen libre mayor. Por lo tanto, los movimientos de difusión del litio a una temperatura de 298,15 K son más restringidos y los coeficientes de difusión se vuelven más pequeños. Estos resultados concuerdan con los coeficientes de difusión calculados en cada uno de los modelos de estudio.

Tabla 5. Fracción de volumen libre para el LiEDC y LiVDC a 298,15 K y 450 K.

Productos de reducción de la película SEI	% Volumen Libre	
	298,15 K	450 K
Dilitio dicarbonato de etileno	6,47%	6,33%
Dilitio dicarbonato de vinileno	6,80%	6,12%

El análisis RDF muestra que a 298,15 K la celda de LiVDC es más compacta que la celda del LiEDC. A pesar de esto, el poseer un doble enlace carbono-carbono hace que el movimiento de las moléculas sea más restringido en el tiempo y por lo tanto, presente una fracción de volumen libre mayor.

TRABAJOS FUTUROS

- Debido a la poca disponibilidad de información acerca de las propiedades de transporte de otros compuestos identificados de la película SEI, resulta oportuno realizar un procedimiento semejante para calcular la densidad y el coeficiente de difusividad para los productos de reducción: a) dilitio dicarbonato de butileno (LiBDC) y b) dilitio dicarbonato de divinileno (LiDVDC), a partir de las estructuras moleculares propuestas por Aurbach et. Al., al no encontrarse reporte de estas propiedades en la literatura.
- Evaluar la influencia de la temperatura en el coeficiente de difusividad para los componentes de la interfase electrolito sólido estudiados en esta investigación.
- Obtener información de las propiedades de transporte usando celdas de simulación creadas con una combinación de moléculas de dilitio dicarbonato de etileno y dilitio dicarbonato de vinileno.

BIBLIOGRAFÍA

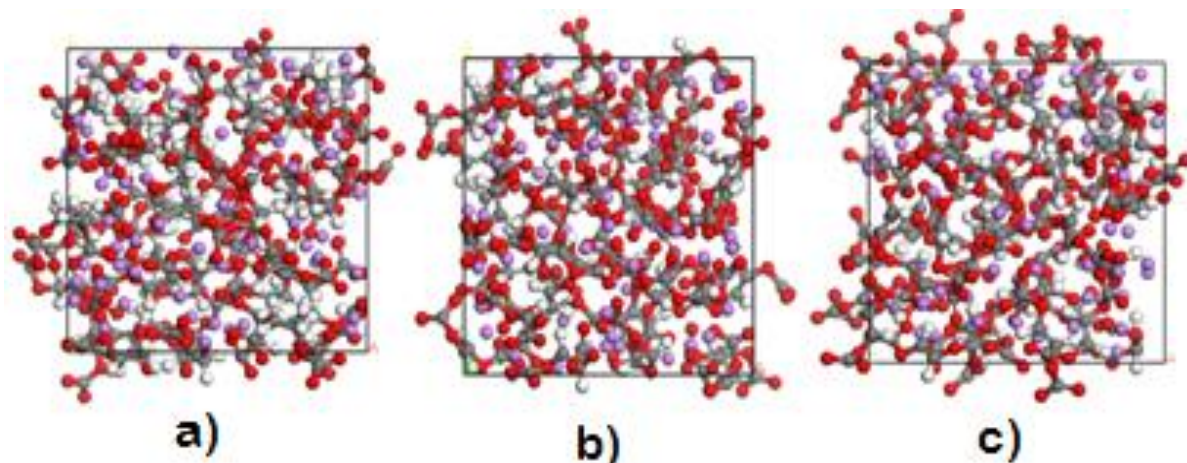
1. Aurbach, D., Salitra, G., Elazari, R., Marom, R., Etacheri, V. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 3243-3262.
2. Aurbach, D., Gamolsky, K., Markovsky, B., Gofer, Y., Schmidt, M. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 1423- 1439.
3. Aurbach, Y., Ein-Eli, Y., Markovsky, B., Zaban, A., Luski, S., Carmeli, Y., & Yamin H., The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li Batteries. Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 142(9), 2882-2890.
4. Borodin, O., Zhuang, G., Ross, P., & Xu, K. Molecular dynamics simulations and experimental study of lithium ion transport and experimental study of lithium ion transport in dilithium ethylene dicarbonate. *J. Phys. Chem.*, 2013, 117(15), 7433-7444.
5. Goodenough, J.B, Kim, Y. Challenges for rechargeable batteries. *J. of power Sources*, 2011, 196, 6688-6694.
6. Martinez de la Hoz, J., Balbuena, P. & Leung, K. Reduction mechanisms of ethylene dicarbonate on Si anodes of Lithium-ion batteries: Effects of degree of lithiation and nature of exposed surface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5 (24), 13457–13465.
7. Methekar, R.N., Northrop, P.W.C., Chen, K., Braatz, R.D. & Subramanian, V.R., Kinetic Monte Carlo Simulation of Surface Heterogeneity in Graphite Anodes for Lithium-ion Batteries: Passive Layer Formation. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 158(4), A363-A370.
8. Pallavi, V., Pascal, M., Petr, N., A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22), 6332-6341.

9. Sacristan. J., Mijangos. C. Free volume analysis and transport mechanism of PVC modified with fluoro thiphenol compounds. A molecular simulation study. *Macromolecules*, 2010, 43 (17), 7357-7367.
10. Sánchez Granados. Baterías y pilas electroquímicas: una fuente de energía alternativa con futuro. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2001.
11. Tarascon. JM., Armand. M. Issues and challenges facing rechargeable batteries. *Nature*, 2011, 414, 359-367.
12. Tasaki, K., Solvent decomposition and physical properties of decomposition compounds in Li-ion battery electrolytes studied by DFT calculations and Molecular Dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 107 (7), 2920-2933.
13. Winter, M., Besenhard, J., Spahr, M., Novak, P., Insertion electrode materials for rechargeable Lithium batteries. *Adv. Mater.* , 1998, 10, 725-763.
14. Zhang, WJ. A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 13-24.
15. Zhuang, G., Xu, K., Yang, H., Jow, R., Ross, P. Lithium ethylene dicarbonato identified as the Primary Product of chemical and electrochemical Reduction of EC in 1.2 < LiPF₆/EC: EMC electrolyte. *J. phys. Chem. B*, 2005, 109 (37), 17567-17573.

ANEXOS

ANEXO A. CELDAS USADAS PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE LOS PRODUCTOS DE REDUCCIÓN LIEDC y LIVDC

Figura 13. Caja de simulación usada para el cálculo de la densidad de los productos de deducción, con 40 moléculas de: a) LiEDC y densidad de $2,1 \text{ g/cm}^3$, b) LiVDC y densidad de $2,1 \text{ g/cm}^3$ y c) LiVDC y densidad de $2,3 \text{ g/cm}^3$



ANEXO B. PARAMETROS DE LA SIMULACION A CONDICIONES NPT

Tabla 6. Parámetros para la simulación de dinámica molecular NPT (presión, temperatura y número de átomos constante).

Simulación	NPT
Forcefield	COMPASS
Termostato	Nose
Baróstato	Berendsen
Presión	1 atm
Temperatura	298,15 K

ANEXO C. GRÁFICAS DE LA FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Figura 14. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central C-C del LiEDC a 298,15 K

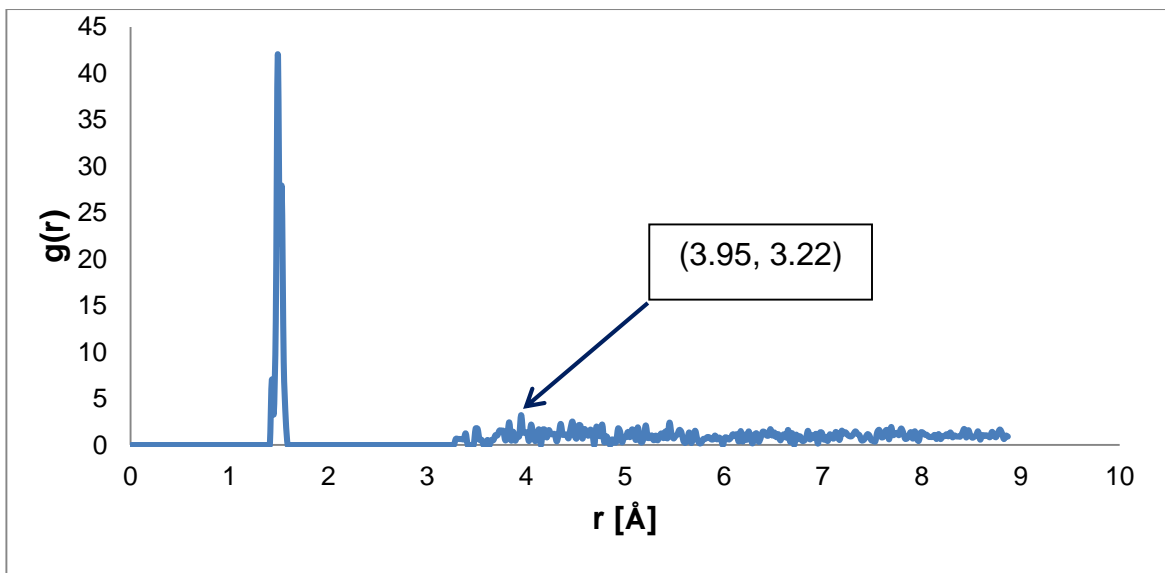


Figura 15. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central C-C del LiVDC a 298,15 K

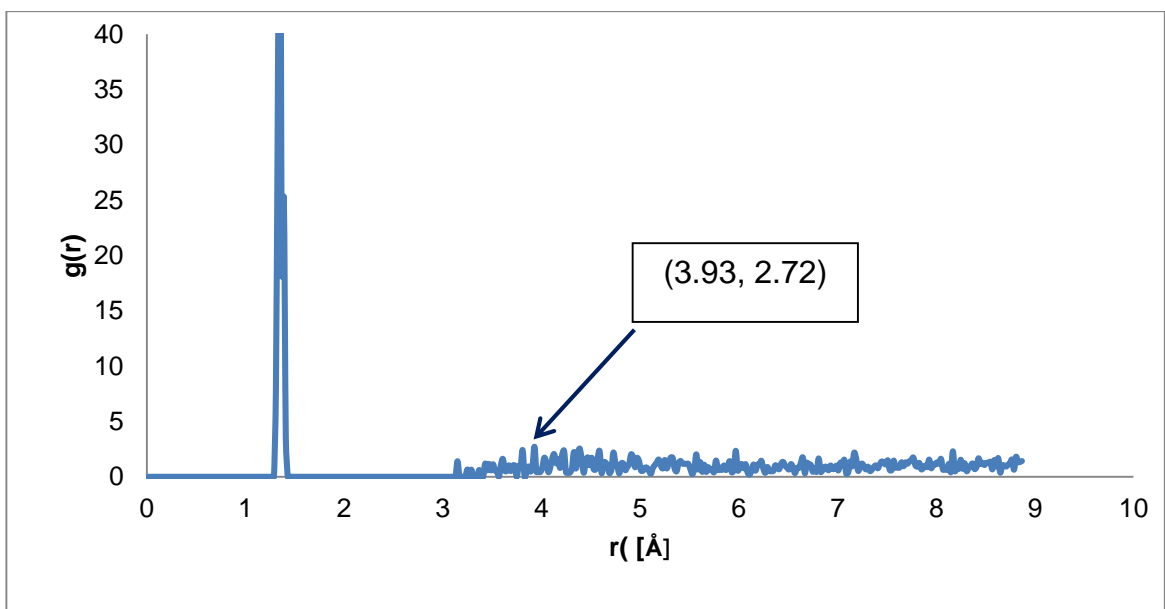


Figura 16. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central del LiEDC a 450 K

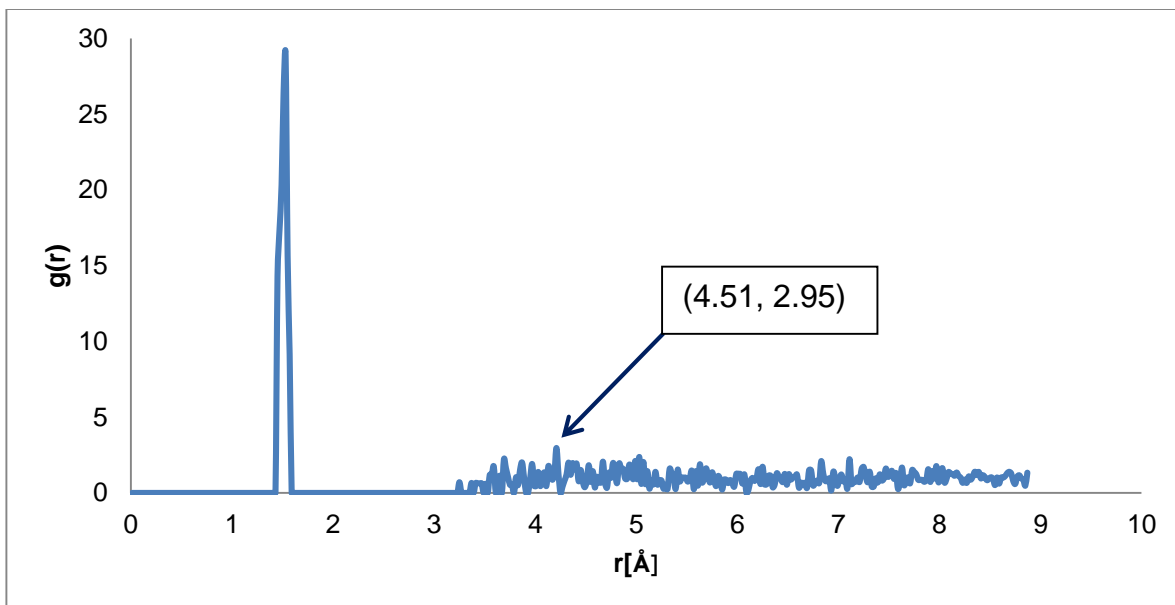
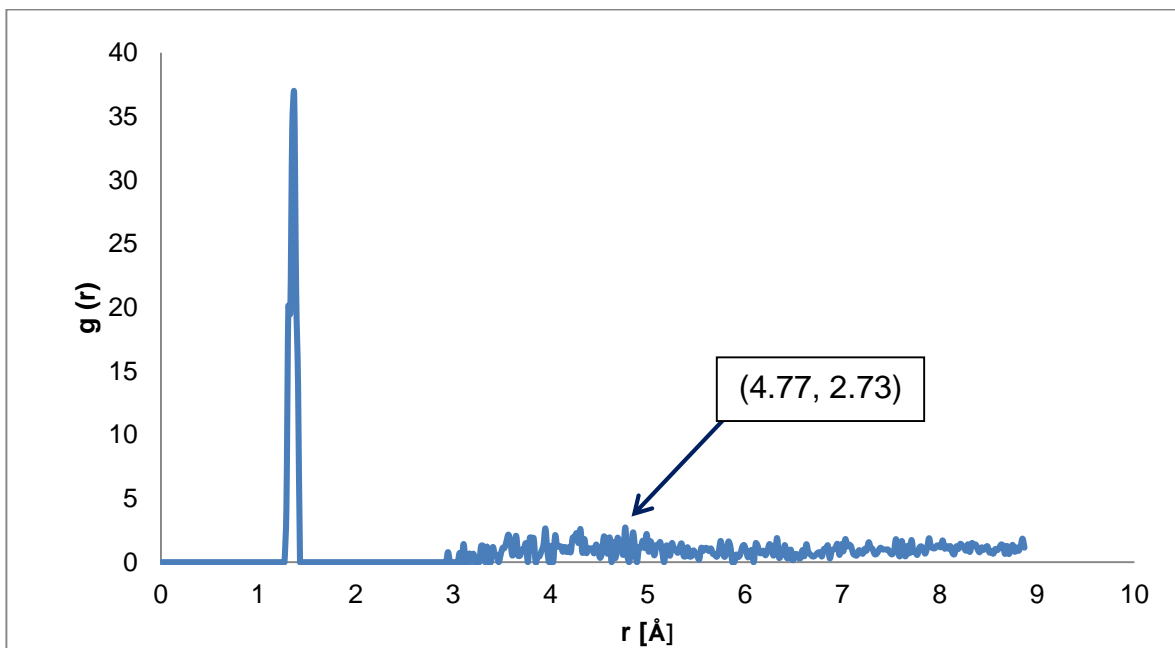


Figura 17. Función de distribución radial (RDF) respecto al enlace central C-C del LiEDC a 450 K



ANEXO D. FUNDAMENTO TEORICO DE DINAMICA MOLECULAR (MD)

Los métodos de simulación molecular (MD) constituyen hoy en día una herramienta muy útil para obtener información de los materiales a escala nanométrica, que es difícil de conseguir por experimentación, ya sea porque el objeto de estudio es sensible a las condiciones del laboratorio, el costo del equipo necesario es muy elevado o porque el tiempo necesario para realizar el estudio es muy largo.

La dinámica molecular se basa en la solución de las ecuaciones de movimiento de las partículas que componen el sistema de estudio, Este procedimiento matemático, basado en métodos de diferencias finitas, se describe a continuación:

Se empieza resolviendo las ecuaciones clásicas del movimiento de Newton para cada una de los átomos del sistema de estudio:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad \text{ó} \quad \vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad \text{Con } i=1, 2, 3 \dots N$$

Luego se calcula la fuerza que actúa en el átomo i en un tiempo t con el potencial inter-atómico V , el cual está en función de la posición cartesiana de los átomos:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)$$

El siguiente paso es resolver la ecuación de movimiento para todos los átomos durante un intervalo de tiempo (ΔT) con:

$$\vec{r}_i(t_n) \text{ hasta } \vec{r}_i(t_{n+1}) \quad \text{y} \quad \vec{v}_i(t_n) \text{ hasta } \vec{v}_i(t_{n+1})$$

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t$$

Ahora se calculan las cantidades físicas requeridas y se crea un archivo de salida con las trayectorias.

Si se cumple que $t_{n+1} > t_{maxima}$, se termina el proceso de cálculo y se obtiene como respuesta la configuración atómica final. En caso contrario se vuelven a calcular las fuerzas que actúan sobre el átomo y se resuelve la ecuación de movimiento, así sucesivamente hasta que se cumpla con el criterio de parada.

Este procedimiento aporta información detallada de las trayectorias que realizaron los átomos en el tiempo de simulación, la cual puede ser de gran complemento para la información obtenida experimentalmente. Por esto se considera a la simulación como un puente que conecta la parte teórica con la experimental.