



---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUIMICAS

**SIMULACION MONTE CARLO DE LA  
DESOLUCION DE NaCl EN AGUA**

**T E S I S**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

P R E S E N T A :

**HECTOR EDUARDO JARDON VALADEZ**

TUTOR: DRA. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Integrantes del Jurado

Presidente	Dr. Vladimir Tchijov
Primer vocal	Dr. Orest Pizio
Segundo vocal	Dr. Rolando Castillo Caballero
Tercer vocal	Dr. José Alejandro Ramírez
Secretario	Dra. Jaqueline Quintana Hinojosa
Primer Suplente	Dr. Jorge Hernández Cobos
Segundo Suplente	Dra. María Luisa San Román Zimbrón

Este trabajo se realizó en el Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión de la Dra. María Eugenia Costas Basín. Para la realización del proyecto se contó con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) a través de una beca y beca complementaria respectivamente. El trabajo de cómputo y el financiamiento para la etapa de preparación de los manuscritos, se realizó con recursos asignados al proyecto CONACyT No. 34928-E en donde la Dra. María Eugenia Costas Basín figuró como responsable.

# Agradecimientos

A la Dra. María Eugenia Costas todo mi reconocimiento y gratitud porque con paciencia, dedicación y motivación constante, tuvo la sabiduría para orientar mis búsquedas y desencuentros. Al Dr. Milton Medeiros por haberme inspirado el interés por los métodos de simulación molecular. A la Dra. Ma Luisa San Roman porque siempre encontré en ella palabras de gran experiencia y apoyo. A cada uno de los miembros del jurado porque sus aportaciones y observaciones fueron valiosas para la versión final del trabajo; en particular agradezco la dedicación y generosa competencia del Dr. Jorge Hernández Cobos. A los doctores Jesús Hernández, Plinio Sosa y Fernando Colmenares por su valiosa ayuda y amistad en los momentos más oportunos e inesperados. A mi familia por su amor y comprensión incondicionales. A todos mis amigos por ese cariño solidario y esos momentos robados al tiempo.

H.E.J.V.

México D.F., Febrero 2005

*A mi pequeña Mariana y a su gran madre, Mariana*

*A mis padres, Alfonso e Hildelisa*

*A la memoria de Alicia, Luli y Carlos Abel*

*"... ¡que no tenga yo alas para elevarme más arriba de la tierra y lanzarme anhelante en pos, siempre en pos de él! Entonces vería, en un perenne crepúsculo vespertino, el mundo silencioso a mis pies, abrasadas las cumbres todas de los montes, plácidos los valles y el arroyuelo argentino correr trocada en oro su corriente ..."*

J. W. Goethe

God have mercy on the man  
Who doubts what he's sure of  
Bruce Springsteen

# Índice general

<b>1. Antecedentes</b>	<b>16</b>
1.1. Modelos termodinámicos de solvatación de iones . . . . .	16
1.2. Efectos de estructura en la disolución agua-NaCl . . . . .	22
1.2.1. Solvatación del $Na^+$ . . . . .	31
1.2.2. Solvatación de $Cl^-$ . . . . .	34
<b>2. Metodología</b>	<b>38</b>
2.1. El método Monte Carlo en el conjunto NPT . . . . .	38
2.1.1. El algoritmo Metropolis-Monte Carlo . . . . .	39
2.1.2. El algoritmo Monte Carlo isotérmico-isobárico . . . . .	44
2.2. Potenciales de interacción intermolecular . . . . .	48
2.2.1. Modelo de cargas fluctuantes TIP4P-fq . . . . .	48
2.2.2. Potenciales de interacción agua-ion y ion-ion . . . . .	59
2.3. El método de malla de las sumas de Ewald: . . . . .	66
2.3.1. Condiciones periódicas a la frontera . . . . .	66
2.3.2. Cálculo de contribuciones de largo alcance . . . . .	67
2.3.3. El método de Ewald en malla . . . . .	70
2.4. Cálculo de propiedades . . . . .	73
2.4.1. Entalpía de vaporización de agua . . . . .	73

2.4.2.	Entalpía de solvatación de NaCl . . . . .	73
2.4.3.	Análisis de las contribuciones energéticas . . . . .	75
2.4.4.	Cálculo de funciones de distribución radial . . . . .	76
2.4.5.	El número de coordinación . . . . .	78
2.4.6.	Cálculo de orientaciones en la capa de solvatación . . . . .	78
2.4.7.	Cálculo de puentes de hidrógeno y momento dipolar . . . . .	78
2.4.8.	Cálculo de la energía libre de solvatación de los iones individuales	79
2.5.	Condiciones de inicio de la simulación . . . . .	80
2.5.1.	Cálculo del error estadístico y el error estándar: . . . . .	82
<b>3.</b>	<b>Resultados</b>	<b>86</b>
3.1.	Propiedades del disolvente . . . . .	86
3.1.1.	Funciones de distribución radial de agua . . . . .	86
3.1.2.	Momento dipolar y puentes de hidrógeno . . . . .	89
3.2.	Propiedades de la disolución . . . . .	94
3.2.1.	Densidad, energía y entalpía . . . . .	94
3.2.2.	Estructura de la capa de solvatación . . . . .	99
3.2.3.	Momento dipolar y puentes de hidrógeno . . . . .	114
3.2.4.	Energía libre de solvatación . . . . .	117
3.2.5.	Visualización de configuraciones . . . . .	118
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>121</b>

# Introducción

Las disoluciones iónicas acuosas son sistemas de interés en diversas áreas de la Química, debido a que son un típico medio de reacción [1, 2, 3]. En sistemas biológicos el papel de los iones en disolución es evidente, por ejemplo, en la estabilidad o reactividad de proteínas y ácidos nucleicos y en la conducción de impulsos nerviosos [1, 4]. No obstante que los medios acuosos son sistemas ampliamente estudiados, la comprensión de las propiedades atípicas del agua y sus disoluciones es aún incompleta; entre otras causas, porque no existe un modelo a nivel molecular capaz de reproducir las complejas interacciones presentes en este tipo de sistemas [5, 6]. El alto grado de estructura del agua líquida [7, 8], favorecida por la formación de puentes de hidrógeno [9, 10], ha sido históricamente la característica en virtud de la cual se describe el comportamiento del agua y sus disoluciones [11, 12, 13]. De acuerdo con esta línea de estudio, la comprensión de los mecanismos que determinan la formación de agregados moleculares, resulta fundamental para la descripción de las conocidas propiedades atípicas de los medios acuosos.

El comportamiento colectivo del agua y sus disoluciones, en cuanto al desarrollo de modelos de interacción intermolecular, ha sido aproximado a diferentes niveles [6, 14, 15, 16, 17, 18]. Sin embargo, los cambios de estructura que se producen por efecto de las condiciones termodinámicas o por la presencia de solutos, son una difícil prueba por los modelos de interacción disponibles. Así, una de las características



más atractivas de los potenciales intermoleculares se refiere a su capacidad para representar el comportamiento de las moléculas en diferentes condiciones termodinámicas. Por ejemplo, en fase gas, el momento dipolar de la molécula de agua es de 1.85D mientras que en fase condensada su valor se incrementa: 2.4 a 3.0 D en el líquido y 3.09 D en el hielo 1h [16, 19]. A diferencia de los modelos rígidos, los potenciales polarizables permiten apreciar los cambios de la distribución de carga que experimenta el agua en diferentes ambientes moleculares. En particular, la presencia de iones afecta el comportamiento de las moléculas más cercanas dada la polarización que se produce en las esferas de solvatación [20].

Entre otras alternativas, las distorsiones de la densidad electrónica que se introducen en los modelos de interacción, se representan por medio de polarizabilidades puntuales [21, 22] o mediante la fluctuación de cargas [16]. En los modelos del primer tipo, la polarizabilidad puntual representa una distorsión local de la densidad electrónica mientras que en los modelos con cargas fluctuantes, como el TIP4P-fq (*Transferible Intermolecular Potential 4 Points-fluctuating charges*) [23], se representa una transferencia de densidad electrónica entre los átomos de la molécula. El potencial TIP4P-fq ha permitido predecir, con relativo éxito, el incremento del momento dipolar en fase condensada (con respecto a la molécula aislada) y la constante dieléctrica [24, 25], la temperatura de máxima densidad del agua líquida [26], propiedades estáticas, dinámicas, estructuras de cúmulos y del hielo 1h [23, 26, 27] y las características estructurales de las funciones de distribución radial sitio-sitio a diferentes temperaturas [28]. Sin embargo, como sucede en otros modelos polarizables [29], la curva de coexistencia líquido-vapor presenta desviaciones con respecto al comportamiento experimental conforme la temperatura aumenta [24, 30]. En sistemas iónicos acuosos, se han utilizado diferentes modelos polarizables de agua [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]; no obstante, se encuentran pocos estudios reali-

zados con el modelo TIP4P-fq [40].

En virtud de la alta constante dieléctrica del agua, el momento dipolar y la polarizabilidad de las moléculas, la interacción ion-disolvente se favorece. Las moléculas de agua forman capas de solvatación alrededor del ion y, en esta zona, el comportamiento de las moléculas de disolvente es distinto a su comportamiento en el estado puro [20]. Muchas propiedades de la disolución [1, 3, 20] se relacionan con las capas de solvatación: la viscosidad, el coeficiente de actividad promedio, la energía de hidratación, la conductividad, etc. Sin embargo, las características de la solvatación iónica que se predicen con diferentes modelos de agua o aquellas que se determinan experimentalmente no son siempre consistentes [41, 42, 43]. Entre otras características, los números de coordinación y las energías de solvatación son sensibles a efectos de polarización [6, 14]; así mismo, la formación de las capas de solvatación promueven cierto arreglo que afecta la estructuración del disolvente y por tanto, se observan cambios de entropía disolución respecto del disolvente puro [20, 44, 45]

En cuanto a las características del ion que influyen en la formación de las capas de solvatación, el tipo de carga (anión o catión) y el radio iónico son determinantes. En iones donde se concentra carga, es decir, aquellos en donde el radio iónico es pequeño, el disolvente es fuertemente atraído por el ion y se observa una disminución de la entropía del disolvente [20, 46]; en iones con radios iónicos grandes, se observa que la entropía del disolvente tiende a aumentar debido a que las moléculas más cercanas al ion se apartan de los agregados del agua, es decir, la estructura del disolvente se destruye. Dado el efecto de los iones sobre la entropía del agua, en la literatura se encuentra una clasificación que distingue entre los iones que promueven estructura (cosmótrofos) y los que destruyen la estructura del disolvente (caótrofos); así, iones como  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  son considerados cosmótrofos mientras que los iones de mayor radio como  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  y  $Cl^-$  son considerados

caótopos [20, 45, 4].

Otro aspecto importante en la solvatación de iones es el modo de coordinación agua-ion. La evidencia experimental [3, 43] aporta elementos para considerar que el agua interactúa con los aniones a través de los átomos de hidrógeno (coordinación  $X-HOH$ ) mientras que en los cationes, la interacción se establece a través del átomo de oxígeno (coordinación  $A-OH_2$ ). Dado que la distancia H-anión es generalmente menor que la distancia O-cación [42], los aniones tienden a establecer interacciones con el agua más intensas; por ejemplo, el  $F^-$  y el  $K^+$  tienen radios iónicos muy cercanos (1.33 Å y 1.36 Å respectivamente) y se observa que el  $F^-$  es un cosmótropo mientras que el  $K^+$  es caótopo.

En el caso de una disolución de cloruro de sodio, no obstante que la coordinación del cloro-agua se establece por medio de los hidrógenos, el mayor radio iónico del  $Cl^-$  (1.81 Å) determina su comportamiento como caótopo; en el  $Na^+$ , a pesar de que la coordinación sodio-agua es a través del átomo de oxígeno, su comportamiento corresponde al de un cosmótropo debido a su menor radio iónico (0.95 Å). De hecho, el sodio es el catión monovalente con el mayor radio que actúa como cosmótropo mientras que el cloro es el anión con el menor radio que actúa como caótopo [46].

En virtud de que el modelo TIP4P-fq ha permitido predecir el comportamiento del disolvente puro en condiciones ambiente y de que son pocos los trabajos dedicados al estudio de sistemas iónicos acuosos con el modelo TIP4P-fq, el objetivo central del presente estudio consiste en analizar las características de la solvatación de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  (en una disolución a 25°C y 1 atm) que se obtienen mediante el modelo polarizable de agua TIP4P-fq. Las propiedades de solvatación que se analizan son, entre otras, el arreglo del disolvente en la primer capa de solvatación, el efecto del ion sobre la distribución de carga de las moléculas del disolvente, el número de moléculas que forman la primer capa de solvatación, el efecto de los iones sobre la tendencia

del agua para formar puentes de hidrógeno y las contribuciones energéticas entre los iones y el agua que contribuyen a la energía de hidratación [47].

La motivación de este trabajo surge a partir del estudio de la disolución cloro-agua realizada por Medeiros y Costas [48]. En procesos de cloración de sustratos orgánicos que se llevan a cabo a nivel industrial, una de las primeras etapas consiste en la disolución de cloro en agua. Por lo tanto, en el proyecto de investigación, uno de los principales objetivos fue describir el equilibrio de fases líquido-vapor para la disolución cloro-agua, con el modelo polarizable de agua TIP4P-fq que sólo consume un 10 % más tiempo de CPU que los modelos rígidos [23]. Sin embargo, el cloro en disolución se hidroliza y se establecen equilibrios iónicos que afectan la solubilidad del cloro gas. Así, el presente estudio se planteó como una primera etapa para analizar el efecto de las especies iónicas sobre la solubilidad del cloro. Como especies iónicas se consideraron el  $Na^+$  y el  $Cl^-$  puesto que es un sistema ampliamente estudiado y, en principio, se pueden realizar comparaciones con respecto a estudios previos.

Recientemente se ha observado que el modelo de Born<sup>1</sup> permite establecer buen acuerdo con información experimental si se elige un valor de radio adecuado, i.e., un radio iónico efectivo. Los radios efectivos de Born se interpretan con base en la naturaleza molecular del disolvente, es decir, se relacionan con la capa de moléculas que forman la cavidad donde se encuentra el ion (a una distancia O-cación ó H-anión). En las presentes simulaciones se calcularon las funciones de distribución radial  $g_{ONa^+}$ ,  $g_{HNa^+}$ ,  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$  con las cuales se pueden proponer radios efectivos de Born a partir de la posición de los máximos correspondientes. Así, es posible calcular parámetros termodinámicos de los iones individuales [49].

La organización del presente estudio se describe a continuación. En el capítulo

---

<sup>1</sup>De acuerdo con este modelo, la energía libre de solvatación es resultado del trabajo involucrado en la transferencia del ion del vacío a un medio dieléctrico (disolvente).

1 se describen algunas propiedades termodinámicas de electrolitos y su relación con la estructura de la disolución; en el capítulo 2 se describen los potenciales de interacción y los procedimientos para la obtención de resultados; en el capítulo 3, después de verificar la estabilidad del código comparando propiedades disolvente puro con estudios previos, se presentan los principales resultados de la disolución; finalmente en el capítulo 4, se aportan algunas de las conclusiones que se derivan del presente trabajo.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Modelos termodinámicos de solvatación de iones

Las desviaciones del comportamiento ideal<sup>1</sup> que se observan en las disoluciones iónicas acuosas, manifiestan el efecto de las interacciones ion-ion y ion-disolvente presentes en estos sistemas [3, 20]. Sin duda la teoría Debye-Hückel (DH) aporta una descripción importante sobre el comportamiento de iones en disolución ya que, entre otras virtudes, la teoría predice el comportamiento del coeficiente de actividad<sup>2</sup> promedio en disoluciones diluidas<sup>3</sup>. Sin embargo, a medida que la concentración de

---

<sup>1</sup>En la termodinámica de electrolitos, como disolución ideal, se adopta aquella en donde el coeficiente de actividad promedio  $\gamma_{\pm}$  (promedio debido a la concentración de aniones y cationes) es constante e igual a uno, en iguales condiciones de presión y temperatura que la disolución real [50].

<sup>2</sup>El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  y la actividad  $a_i$  del componente  $i$ , están relacionados a través del potencial químico (energía libre parcial molar):  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i)$  en donde  $\mu_i^0$ , es el potencial químico del estado estándar y  $c_i$  es la concentración.

<sup>3</sup>La ley límite establece que, en agua a 25°C, el coeficiente de actividad promedio es:  $\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| I^{1/2}$  en donde  $I$  es la fuerza iónica y  $z_+/z_-$  es la carga del catión/anión. La desviación negativa de  $\gamma_{\pm}$  se confirma experimentalmente para todo tipo de electrolito a dilu-

electrolito aumenta, las predicciones de la teoría se desvían del comportamiento experimental por diversos factores, entre otros, el tamaño de los iones, la asociación de iones y el papel del disolvente en la solvatación iónica [50, 51, 52, 53, 54].

En términos generales, la dependencia del coeficiente de actividad promedio se describe como sigue: a dilución infinita, el coeficiente de actividad promedio es igual a uno y a medida que la concentración aumenta, este parámetro disminuye hasta un valor mínimo; a mayores concentraciones, el coeficiente de actividad tiende a aumentar hasta valores mucho mayores que la unidad [3, 20, 50]. A diferencia de la teoría DH en donde sólo se observa una desviación negativa, la teoría de Stokes y Robinson (SR) [55] reproduce el comportamiento del coeficiente de actividad en amplios intervalos de concentración [55, 50]. En la teoría SR se considera que parte del disolvente se encuentra en las capas de solvatación y por tanto, la cantidad de disolvente *libre* no corresponde a la cantidad de disolvente presente. En consecuencia, los valores del coeficiente de actividad promedio, a concentraciones altas, se relacionan con una aparente menor cantidad de disolvente *libre* que decrece según el grado de solvatación del electrolito [1, 3, 50].

Otro modelo que ha contribuido en la descripción de la solvatación iónica es el modelo de Born. A partir de la interacción electrostática que se establece entre el ion y un medio dieléctrico que representa al disolvente, la energía libre de solvatación se calcula como el cambio de energía potencial electrostática asociada con la transferencia del ion desde el vacío a un medio dieléctrico con permitividad relativa  $\epsilon_r$ . Así, la energía libre de Born es:

$$\Delta G_{solv} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (1.1)$$

---

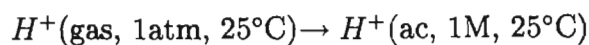
ción infinita [3, 50].

Por lo tanto, de la transferencia del ion desde el vacío a medios dieléctricos en donde  $\epsilon_r^{(1)} > \epsilon_r^{(2)}$ , se tiene que  $\Delta G_{solv}^{(1)} < \Delta G_{solv}^{(2)}$ , es decir, la solvatación se favorece (menor energía libre) en medios con permitividades relativas altas [20]. En este modelo de solvatación, el disolvente está representado por medio de la constante dieléctrica, es decir, un medio macroscópico sin estructura e incapaz de formar esferas de solvatación. De hecho, se sabe que la energía libre de solvatación del modelo Born es en general sobreestimada; sin embargo, el modelo continuo mejora la estimación de las energías libres de solvatación si se consideran, por ejemplo, efectos de saturación dieléctrica cerca del ion [1]. En el cuadro 1.1 se comparan, para iones monovalentes y a 25°C en escala absoluta (ver más adelante), las energías libres de solvatación

Cuadro 1.1: Energía libre de solvatación<sup>a</sup> (kcal/mol)  
de iones monovalentes a 298 K

ion	$-\Delta G_{Born}$	$-\Delta G_{corregido}$	$-\Delta G_{exp}$
<i>Li</i> <sup>+</sup>	174.2	120	123.5
<i>Na</i> <sup>+</sup>	140	100	98.3
<i>K</i> <sup>+</sup>	109.9	82	80.8
<i>Rb</i> <sup>+</sup>	100.4	76	76.6
<i>F</i> <sup>-</sup>	141.1	101	103.8
<i>Cl</i> <sup>-</sup>	99.8	75	75.8
<i>Br</i> <sup>-</sup>	91	70	72.5
<i>I</i> <sup>-</sup>	79.9	62	61.4

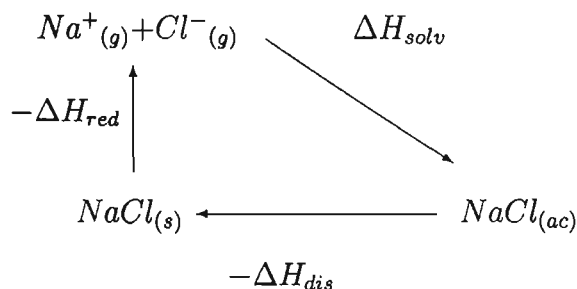
<sup>a</sup> La energía libre del  $H^+$ , está definida para:



$$-\Delta G_{solv, H^+} = 260.5 \text{ kcal/mol}$$



experimentales contra las que se predicen con modelos continuos. En estos iones, la energía de Born se sobreestima con respecto a los valores experimentales mientras que el modelo de Born corregido, presenta valores cercanos a los experimentales. Cabe hacer notar que las contribuciones entálpica y entrópica e incluso la propia energía libre de los iones individuales, son de utilidad porque permiten analizar el efecto de diferentes tipos de iones sobre propiedades macroscópicas accesibles experimentalmente bajo condiciones específicas y aproximaciones razonables [1, 3, 20]. Por ejemplo, la entalpía de solvatación del  $Na^+$  y  $Cl^-$  se puede obtener por medio del siguiente ciclo termodinámico



en donde  $\Delta H_{solv} = \Delta H_{red} + \Delta H_{dis}$ . Las contribuciones del anión ( $Cl^-$ ) y el catión ( $Na^+$ ), se pueden determinar relativas a la entalpía del  $H^+$ ; así, en un electrolito tipo  $HX$

$$\Delta H_{solv, HX} = \Delta H_{solv, H^+} + \Delta H_{solv, X^-} = \Delta H_{solv, X^-}^{(relativa)}$$

donde  $\Delta H_{solv, H^+}$  y  $\Delta H_{solv, X^-}$  son, respectivamente, la entalpía de solvatación de los iones  $H^+$  y  $X^-$ . Por tanto,  $\Delta H_{solv, X^-}^{(relativa)}$  representa la entalpía de solvatación relativa del anión  $X^-$  y conocida ésta, se determina la entalpía de solvatación relativa del catión en una sal de tipo  $MX$  como

$$\Delta H_{solv, M^+}^{(relativa)} = \Delta H_{solv, MX} - \Delta H_{solv, X^-}^{(relativa)}$$

En la escala relativa  $\Delta H_{solv,H^+} = 0$  pero su valor en escala absoluta es accesible por medio de una extrapolación<sup>4</sup> [3].

No obstante lo limitado del modelo de solvatación de Born, es interesante observar el acuerdo que se logra con datos experimentales si en el modelo se eligen valores de radio (iónico) adecuados. Recientemente Satheesan y colaboradores [49] han propuesto que los radios efectivos de Born pueden relacionarse con las posiciones donde aparecen los máximos de las funciones de distribución radial agua-ion. Estos autores proponen la siguiente aproximación para el radio efectivo

$$R = \frac{(R_{ion} + R_{max})}{2} \quad (1.2)$$

donde  $R_{ion}$  es el radio iónico (en escala de Pauling o de Goldschmith) y  $R_{max}$  es la posición del primer máximo de la función de distribución radial ion-agua: primer máximo en la  $g_{OM^+}$  para el catión o  $g_{HX^-}$  para el anion. Por tanto, la ecuación (1.1) se puede escribir como

$$\Delta G_{solv} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2}{R_{ion} + R_{max}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (1.3)$$

En relación con las entalpías de solvatación de los iones individuales en la escala absoluta, Satheesan et al. [49] encuentran un buen acuerdo cuando se utilizan los radios iónicos en la escala de Pauling.

Es importante señalar que las propiedades termodinámicas de los iones individuales dependen, entre otros factores, de la elección del estado de referencia y del método utilizado para la separación de contribuciones de aniones y cationes [1, 3]. Por lo tanto, las propiedades de solvatación calculadas a partir de una teoría o

---

<sup>4</sup>A partir del cálculo de la contribución ion-cuadrupolo para la interacción ion-disolvente, es posible determinar  $\Delta H_{solv,H^+}^{(abs)}$ , mediante un ajuste lineal de  $\Delta H_{solv,M^+}^{(relativa)} - \Delta H_{solv,X^-}^{(relativa)}$  vs  $(r_i + r_w)^{-3}$ .

por medio de una simulación, no son directamente comparables con la información experimental. Sin embargo, debido a la importancia de los efectos que promueven los iones en virtud de su carga o el tamaño, las propiedades de solvatación de los iones individuales es de utilidad porque permite analizar las diferencias de la solvatación que presentan los iones. Así, en el presente estudio, se incluye el cálculo de la energía libre de solvatación (ecuación 1.3) de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  por medio de los radios efectivos de Born definidos en la ecuación (1.2) dado que se cuenta con las posiciones de los máximos de las funciones de distribución radial agua-ion.

## 1.2. Efectos de estructura en la disolución agua-NaCl

Las propiedades de las disoluciones acuosas han sido interpretadas con base en los cambios de estructura que promueven los solutos. Por ejemplo, en disoluciones iónicas, la viscosidad tiene el siguiente comportamiento con respecto a la concentración de electrolito  $c$ :

$$\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{c} + Bc$$

en donde  $\eta_0$  es la viscosidad del disolvente puro,  $A$  y  $B$  son constantes características del electrolito. La constante  $A$  surge de interacciones interiónicas y contribuye a el incremento de la viscosidad; el término  $Bc$  se relaciona con el efecto de las esferas de solvatación y, como una peculiaridad de las disoluciones acuosas, el parámetro  $B$  puede ser negativo [20]. Los valores negativos de  $B$  se atribuyen a la pérdida de la estructura del agua, es decir, en presencia de ciertos iones, la movilidad del agua se incrementa debido a que se rompen los arreglos moleculares del agua y por tanto, la viscosidad de la disolución decrece. Una interpretación semejante se ha utilizado para describir el efecto de la temperatura sobre la conductividad iónica<sup>5</sup>: para iones con  $B < 0$ , se observa que con el aumento de temperatura, la movilidad iónica se modifica en menor grado que en aquellos donde  $B > 0$ . La interpretación a nivel molecular sugiere que cuando  $B < 0$ , el ion favorece una mayor movilidad del agua y el aumento de temperatura tiene menor efecto sobre la movilidad del ion; por otro lado, si  $B > 0$  entonces el incremento de temperatura producirá un mayor

---

<sup>5</sup>La conductividad de una disolución es igual a la conductividad molar ( $\Lambda_m$ ) por la concentración (molar); ( $\Lambda_m$ ) es la suma de las conductividades molares de aniones y cationes:  $\lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}$  donde  $\lambda_{m,+/-}$  es el producto de la movilidad iónica (velocidad por unidad de fuerza) y la carga [52, 3].

cambio sobre la movilidad del ion [20]. Estas interpretaciones se correlacionan con propiedades termodinámicas tales como la entropía de solvatación, la actividad del disolvente, coeficientes de actividad promedio y los coeficientes osmóticos entre otras [46, 44].

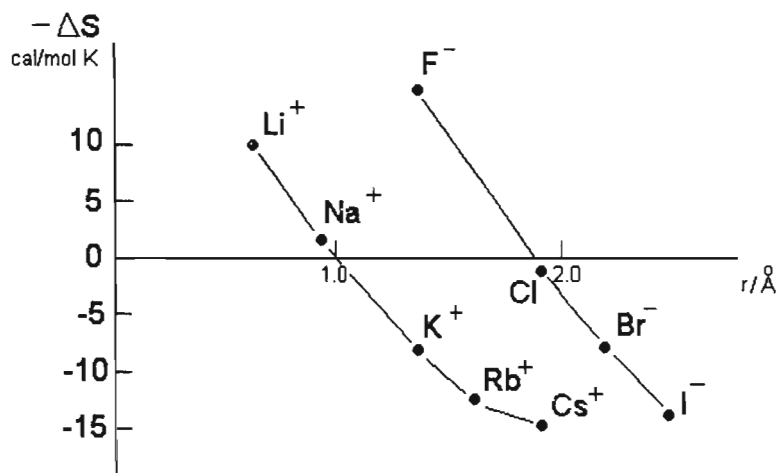


Figura 1.1: Cambio de entropía del disolvente como función del radio iónico [46]

En particular la entropía del disolvente es ilustrativa ya que los efectos de estructura son evidentes por el cambio entrópico asociado con la solvatación iónica. En la figura 1.1 se muestra el cambio de entropía del agua en presencia de iones monovalentes. Entre los aspectos más importantes se puede notar que los iones  $Li^+$ ,  $Na^+$  y  $F^-$  producen una disminución de la entropía del disolvente; aunque el  $F^-$  tiene un radio iónico relativamente grande, se favorece el ordenamiento del agua mientras que el  $K^+$ , con un radio semejante, incrementa la entropía del agua; el  $Cl^-$  es un anión que influye relativamente poco la estructura del agua pero tiende

romper la estructura del agua; los iones con radios iónicos relativamente grandes, promueven mayor entropía del disolvente (se clasifican como iones caótropos); en virtud del objetivo del presente estudio, se hace notar que el sodio y el cloro tienen cargas opuestas, diferentes radios iónicos y que presentan características contrarias, es decir, el  $Na^+$  es un cosmótrofo mientras que el  $Cl^-$  es un caótrofo. El análisis de los efectos de estructura del agua y sus disoluciones, no solo permite aportar una descripción de las propiedades atípicas del agua sino que contribuye al desarrollo de potenciales de interacción y a la comprensión del comportamiento colectivo de los medios acuosos [56, 57, 14].

En simulación molecular, el análisis de la estructura se basa en el cálculo de las funciones de distribución radial entre pares agua-ion. Esta función representa la probabilidad de encontrar el par de partículas a una distancia  $r$  con respecto a una distribución aleatoria de partículas. De acuerdo con los principios de la mecánica estadística clásica [51, 58], un sistema de  $N$  moléculas contenidas en el volumen  $V$  y a la temperatura  $T$ , en equilibrio termodinámico, está caracterizado por la distribución de estados microscópicos  $P(\mathbf{r}^N \mathbf{p}^N \omega^N p_\omega^N)$  que depende de las posiciones  $\mathbf{r}^N$ , las orientaciones  $\omega^N$  y los correspondientes momentos  $\mathbf{p}^N$  y  $p_\omega^N$ . La probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado microscópico particular (es decir, que la molécula 1 se encuentre en el elemento  $dr_1 d\mathbf{p}_1 d\omega_1 dp_{\omega_1}$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1 \omega_1 p_{\omega_1}$ , la molécula 2 en  $dr_2 d\mathbf{p}_2 d\omega_2 dp_{\omega_2}$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_2 \mathbf{p}_2 \omega_2 p_{\omega_2}, \dots$ , y la molécula  $N$  en  $d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N d\omega_N dp_{\omega_N}$  alrededor del punto  $\mathbf{r}_N \mathbf{p}_N \omega_N p_{\omega_N}$ ) es  $P(\mathbf{r}^N \mathbf{p}^N \omega^N p_\omega^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N d\omega^N dp_\omega^N$ , en donde

$$P(\mathbf{r}^N \mathbf{p}^N \omega^N p_\omega^N) = \frac{e^{-\beta[H(\mathbf{r}^N \mathbf{p}^N \omega^N p_\omega^N)]}}{\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N d\omega^N dp_\omega^N e^{-\beta[H(\mathbf{r}^N \mathbf{p}^N \omega^N p_\omega^N)]}} \quad (1.4)$$

Por medio de la integración sobre los momentos  $\mathbf{p}^N$  y  $p_\omega^N$  [58], se obtiene la función de distribución configuracional  $P(\mathbf{r}^N \omega^N)$  y con ésta, se encuentra la probabilidad de encontrar  $n$  moléculas en la configuración  $(\mathbf{r}^n, \omega^n)$  independientemente de las posiciones y orientaciones de las restantes  $N - n$  moléculas:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n \omega^n) = \frac{N!}{(N - n)!} \frac{\int d\mathbf{r}^{N-n} d\omega^{N-n} e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}}{\int d\mathbf{r}^N d\omega^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}} \quad (1.5)$$

Si las moléculas no presentan correlación (gas ideal), entonces  $\rho^{(n)}$  es el producto de las probabilidades independientes  $\rho^{(1)}$  definidas como:

$$\rho^{(1)} = \frac{\rho}{\Omega} \quad (1.6)$$

en donde  $\rho$  es la densidad numérica  $N/V$  y  $\Omega$  es el resultado de la integración para las orientaciones ( $\int d\omega = 8\pi^2$  para moléculas no lineales [58]). Si las moléculas presentan correlación, el cociente  $\frac{\rho^{(n)}}{(\rho/\Omega)^n}$  tomará valores diferentes de la unidad y mostrará las desviaciones del comportamiento del gas ideal:

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n \omega^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n \omega^n)}{(\rho/\Omega)^n} \quad (1.7)$$

donde  $g^{(n)}(\mathbf{r}^n \omega^n)$  es la función de correlación angular [58]. En particular, cuando  $n = 2$ ,  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \omega_1 \omega_2)$  es la función de correlación entre pares:

$$g(\mathbf{r}_{12} \omega_1 \omega_2) = \frac{N(N - 1)\Omega^2 \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N d\omega_3 \dots d\omega_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}}{\rho^2 \int d\mathbf{r}^N d\omega^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N \omega^N)}} \quad (1.8)$$

donde  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ . Cuando en las moléculas se definen sitios de interacción, ya sea en los núcleos o en alguna otra posición, es posible calcular la función de distribución

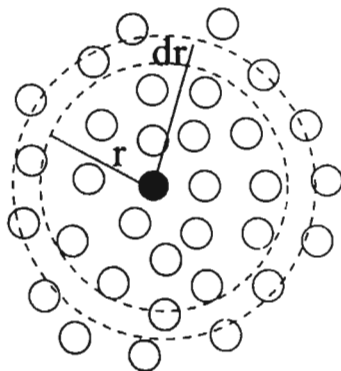


Figura 1.2: Distribución radial de moléculas

sitio-sitio  $g_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta})$  entre pares de moléculas<sup>6</sup>;  $g_{\alpha\beta}$  representa un promedio sobre las orientaciones  $\omega_1$  y  $\omega_2$  a la distancia  $r_{\alpha\beta}$ . Como caso particular, la función de distribución radial  $g(r)$ , es una función de distribución sitio-sitio entre los centros del par de partículas (átomos o moléculas). La  $g(r)$  es, simplemente, la proporción entre el promedio de la densidad  $\rho$  a la distancia  $r$  de un partícula de referencia y la densidad correspondiente a la de un gas ideal a la misma distancia [59] (la ecuación (1.7) muestra este cociente de densidades para en un caso más general). En la figura 1.2 se muestra una distribución de partículas alrededor de una partícula de referencia (círculo negro); el número de moléculas dentro del volumen  $4\pi r^2 dr$  (círculos punteados) define la densidad a la distancia  $r$  y ésta se promedia a lo largo de una la simulación para obtener la distribución de distribución radial  $g(r)$ .

En una disolución acuosa de NaCl, las funciones de distribución sitio-sitio entre los iones y las moléculas de agua que se pueden definir son:  $g_{ONa^+}$  para los sitios oxígeno-sodio,  $g_{HNa^+}$  para las correlaciones hidrógeno-sodio,  $g_{OCl^-}$  para los sitios cloro-oxígeno y, finalmente,  $g_{HCl^-}$  para los sitios hidrógeno-cloro. A partir de estas funciones se obtiene información acerca de las capas de solvatación, entre otras

<sup>6</sup>Las funciones de distribución sitio-sitio para agua son:  $g_{OO}$  para las correlaciones entre los oxígenos,  $g_{HH}$  entre los hidrógenos y  $g_{OH}$  para las correlaciones oxígeno-hidrógeno.



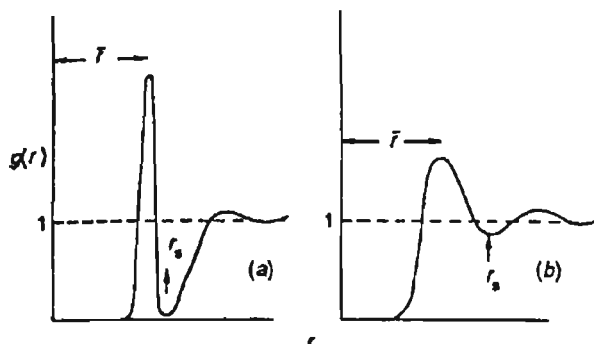


Figura 1.3: Funciones de distribución radial

(a) correlación agua-ion intensa y (b) correlación agua-ion débil [3]

características, el número de coordinación, las distancias  $O-Na^+$  y  $H-Cl^-$  de máxima probabilidad ( $R_{max}$ ) y el modo de coordinación agua-ion.

En la figura 1.3 se presentan como ejemplo dos funciones de distribución radial agua-ion (oxígeno-ion): en la gráfica (a) se observa un primer pico simétrico mientras que el primer pico de la gráfica (b) es asimétrico; en (a) la densidad relativa de la capa definida por el primer pico, es mayor que la densidad relativa definida por el primer pico de la gráfica (b); en (a) se localiza una mayor número de moléculas alrededor de la molécula de referencia que en (b); el mínimo más profundo en (a) representa un menor intercambio de moléculas entre la primer y segunda capa de solvatación; por la diferencia del ancho de los picos, se observa que las moléculas de agua en (a) tienen una menor movilidad dentro de la primer capa de solvatación que en (b). En resumen y en términos cualitativos, la forma de la función de distribución agua-ion de la gráfica (a) representa un caso de solvatación intensa mientras que la gráfica (b), muestra un caso de solvatación débil.

Un parámetro de importancia en la solvatación de iones es el número de coordinación [42]. A partir de la integración de  $\rho_w g(r)$  de 0 a  $r_s$ , en elementos de volumen  $4\pi r^2 dr$ , se obtiene el promedio de moléculas que interactúan directamente con el ion, es decir,

$$n_c = 4\pi\rho_w \int_0^{r_s} g(r)r^2 dr \quad (1.9)$$

La integración puede extenderse más allá de  $r_s$  para calcular  $n(r)$ , es decir, el promedio de moléculas a una distancia  $r$  del ion. Esta función presenta una meseta si la función de distribución radial tiene las características de la gráfica (a) de la figura 1.3.

Las funciones de distribución de sitio-sitio representan un promedio sobre la orientación del par de moléculas, por tanto, las correlaciones orientacionales no son evidentes a partir de las  $g$ 's sitio-sitio. En simulación de agua, se han calculado las funciones de distribución espaciales para observar la distribución de pares tridimensionalmente [60]. En sistemas iónicos acuosos, se han calculado las correlaciones angulares entre pares agua-ion a través de los ángulos  $R - \mu$  y  $R - HH$  [61, 62].

En la figura 1.4, la distancia  $R$  define una esfera en donde se encuentra el átomo de oxígeno; el ángulo  $R - \mu$  indica la inclinación del plano de la molécula con respecto a la distancia ion-oxígeno<sup>7</sup>; finalmente, el ángulo  $R - HH$  permite ubicar a los átomos de hidrógeno en un círculo cuya inclinación la define el ángulo  $R - \mu$ . Es importante aclarar que aunque el momento dipolar se encuentra en el plano de la molécula, en las presente simulaciones la dirección del momento dipolar puede desviarse del bisector del ángulo H-O-H debido a que las cargas fluctúan. En la

---

<sup>7</sup>La inclinación del plano de la molécula también podría medirse con un vector perpendicular al plano de la molécula, es decir, por medio del vector producto vectorial entre el bisector H-O-H y la distancia H-H.

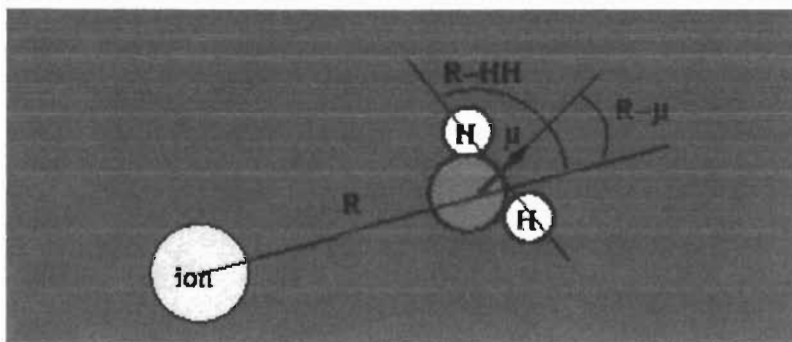


Figura 1.4: Ángulos  $R - \mu$  y  $R - HH$  para el cálculo de correlaciones orientacionales agua-ion.

sección de resultados se describe la rotación del momento dipolar fuera del bisector H-O-H para las moléculas de solvatación del  $Cl^-$ . Finalmente, también los ángulos O-ion-O formados por ternas agua-ion-agua permiten observar el arreglo de las moléculas del disolvente alrededor del ion y, en su caso, apreciar cierta geometría en la esfera de solvatación.

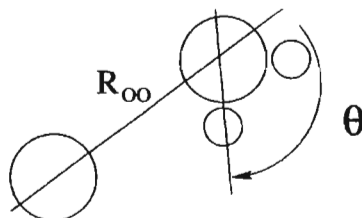


Figura 1.5: Criterio geométrico del puente de hidrógeno  $R_{OO} \leq 3,5\text{\AA}$  y  $\theta > 150^\circ$

Además de las correlaciones ion-agua, es interesante analizar el efecto de los iones sobre la formación de puentes de hidrógeno. A partir del número de puentes de hidrógeno por molécula, se observa el efecto de los iones sobre la tendencia del

disolvente para formar puentes de hidrógeno. En simulación molecular, se adoptan criterios energéticos [63] o geométricos [64] para establecer si la molécula participa en un puente de hidrógeno. En la figura 1.5 se presenta el criterio geométrico con el cual se identifican puentes de hidrógeno; cuando la distancia  $R_{OO}$  es menor a  $3.5\text{\AA}$  y el ángulo  $\theta$  es mayor a 150 grados, se considera que el par de moléculas forma un puente de hidrógeno.

### 1.2.1. Solvatación del $Na^+$

El  $Na^+$  es un ion que presenta características de cosmótopo y su primer capa de solvatación está constituida por 5 o 6 moléculas de agua [42, 43]. A partir de simulaciones con métodos de dinámica molecular, se ha calculado que las moléculas de solvatación permanecen en la primer capa por  $9.9 \text{ ps}^8$ . En simulaciones Monte Carlo con el modelo de agua MCY, Marchese y colaboradores [66] encuentran una estructura aproximadamente octaédrica (figura 1.6) de la capa de solvatación; estos arreglos octaédricos han sido útiles en la interpretación de patrones de difracción de iones en disolución [43].

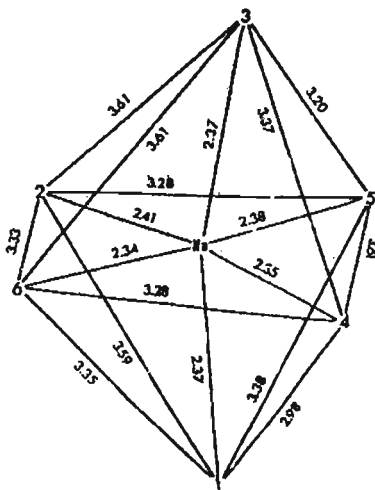


Figura 1.6: Posiciones promedio de agua en la capa de solvatación del  $Na^+$ [66]

El cuadro 1.2 presenta las distancias  $R_{ONa^+}$  y  $R_{HNa^+}$  reportados para 6 moléculas en la capa de solvatación. La distancia  $R_{ONa^+}$  de  $2.35 \pm 0.06 \text{ \AA}$  es el valor más

<sup>8</sup>En comparación con un otros iones monovalentes, los iones  $K^+$ ,  $F^-$  y  $Cl^-$  presentan un tiempo de residencia de 4.8, 20.3 y 4.5 ps respectivamente [65].

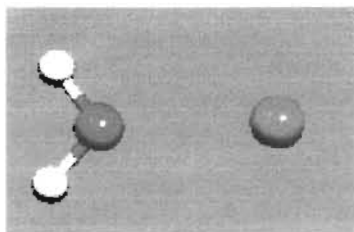


Figura 1.7: Geometría del dímero agua- $Na^+$  en fase gas:

$$R_{ONa}=2.23\text{\AA}, E=-24.7\text{kcal/mol simetría } C_{2v} [67]$$

consistente tanto en estudios de simulación como en los métodos de difracción (de rayos X y de neutrones entre otros) [42]. La distancia  $R_{HNa^+}$  es menor que la distancia  $R_{ONa^+}$  en acuerdo al modo de coordinación agua- $Na^+$ , es decir, los átomos de hidrógeno se dirigen hacia el bulto de la disolución como se ilustra en la siguiente figura:

De acuerdo con la geometría óptima en fase gas (figura 1.7), obtenida por medio de cálculos *ab-initio* [67], la distancia  $R_{ONa^+}$  es menor en fase gas que en disolución. Sin embargo, a medida que se incrementa el número de moléculas en el cúmulo, la

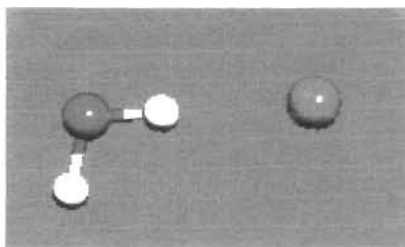
Cuadro 1.2: Parámetros estructurales para 6 moléculas de agua alrededor del  $Na^+$

		modelo		
$R_{ONa^+}/\text{\AA}$	$R_{HNa^+}/\text{\AA}$	método	de agua	Referencia
2.35	2.89	MC	MCY	[68]
2.29	2.95	MD	MCY	[65]
2.37		MC	MCY	[66]
2.33	2.90	MC	TIP4P	[47]

Cuadro 1.3: Ángulos  $R - \mu$  y  $R - HH$  de las moléculas

de solvatación del $Na^+$			
modelo			
$\widehat{R - \mu}$	$\widehat{R - HH}$	de agua	Referencia
0-60	60-90	TIP4P	[61]
20-40		MCY	[68]
20		MCY	[65]
62.4		TIP4P	[47]

distancia  $R_{ONa^+}$  se incrementa hasta  $2.32\text{\AA}$  en  $Na^+(H_2O)_4$  ya que las repulsiones entre las moléculas de agua se incrementa y, al mismo tiempo, la interacción  $Na^+$ -agua se debilita con respecto al dímero ( $E_{n=4}=-15.0$  kcal/mol). A diferencia del arreglo de las moléculas de agua en fase, en la disolución, uno de los planos verticales desaparece debido a que el plano de la molécula de agua se encuentra inclinado. En el cuadro 1.3 se presentan los ángulos  $R - \mu$  y  $R - HH$  (figura 1.4) que se encuentran en estudios de simulación.

1.2.2. Solvatación de  $Cl^-$ Figura 1.8: Geometría del dímero agua- $Cl^-$  en fase gas:

$$R_{HCl^-} = 2.14 \text{ \AA}, \angle Cl^- - H - O = 163.1, \angle H - O - H = 100.5$$

$$E = -15.7 \text{ kcal/mol [69]}$$

La coordinación  $Cl^- - HOH$  se observa en cálculos *ab-initio* a partir de la optimización de geometría del dímero agua- $Cl^-$  [69]. En la figura 1.8 se presentan las distancias y ángulos para el dímero agua- $Cl^-$ . La energía de disociación del enlace se predice, bajo criterios de aproximación específicos<sup>9</sup> es de 14.6 kcal/mol (el valor experimental es de 14.7 kcal/mol [69]). A medida que se incrementa el número de moléculas de agua, las geometrías óptimas presentan configuraciones en donde las moléculas de agua se orientan para favorecer la formación de puentes de hidrógeno. En sistemas  $Cl^-(H_2O)_n$   $n=2-4$ , se observa que la la formación de puentes de hidrógeno contribuye a la estabilidad del cúmulo; en el caso del cúmulo con  $n=5$ , una de las moléculas de agua no interactúa directamente con el ion sino solo se une a 3 moléculas de agua; así mismo, en el cúmulo con  $n=6$ , se observan dos moléculas que no están ligadas al ion y forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua

<sup>9</sup>Entre otros, aproximación a segundo orden en la teoría de perturbaciones Møller-Plesset [70], funciones de base que incluyen funciones de polarización y corrección por superposición de bases [71].



que sí interactúan con el  $Cl^-$ . Por tanto, la estabilidad de los cúmulos y el arreglo de las moléculas de agua alrededor del  $Cl^-$ , depende del balance de contribuciones energéticas tanto de las interacciones agua- $Cl^-$  y como de las agua-agua[69, 33].

En estudios de simulación molecular sobre cúmulos de agua- $Cl^-$  con un mayor número de moléculas de agua, se han encontrado evidencias del arreglo asimétrico del agua alrededor del  $Cl^-$  [34, 35, 37]. En virtud de la disposición del agua, se espera que el ion adquiera un momento dipolar y que las moléculas de agua modifiquen su distribución de carga en respuesta a campo eléctrico del ion. Carignano et al. [38] observan que a medida que se incrementa la polarizabilidad del  $Cl^-$ , las funciones de distribución radial  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$ , se modifican significativamente<sup>10</sup>. En cuanto al efecto de la polarizabilidad del disolvente, se ha encontrado evidencia de que [36, 37, 40] la distribución asimétrica de moléculas, se observa cuando se utilizan modelos polarizables de agua. Este comportamiento se atribuye a que los modelos polarizables tienen la posibilidad de modular las interacciones agua- $Cl^-$  a través de la fluctuación del momento dipolar [40], por tanto, las moléculas de agua ligadas al ion conservan una mayor movilidad que cuando se utilizan modelos rígidos<sup>11</sup>. Por otro lado, a través de un modelo polarizable, Sprik [32] observa que el ion induce una rotación de momento dipolar de modo que éste no coincide con el eje de simetría del agua, es decir, se observa una rotación del momento dipolar hacia el vector  $R_{OCl^-}$ .

En disolución, el  $Cl^-$  presenta características como caótropo y no existe acuerdo en cuanto a la formación de una estructura de solvatación como puede notarse a partir de los números de coordinación: entre 4 y 13 [43].

---

<sup>10</sup>La posición de primer máximo de  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$  disminuye con el aumento de la polarizabilidad del  $Cl^-$  y, para el mayor valor de polarizabilidad de  $Cl^-$ , la capa de solvatación no se define claramente.

<sup>11</sup>El momento dipolar del modelo rígido TIP4P es de 2.18 D.

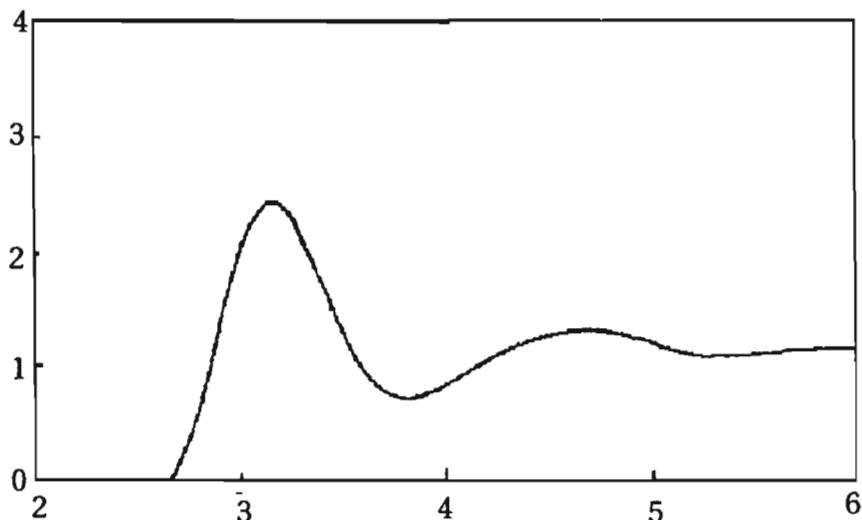


Figura 1.9: Función de distribución radial  $g_{OCl^-}$   
(experimental) vs distancia  $Cl^- - O$  (Å)

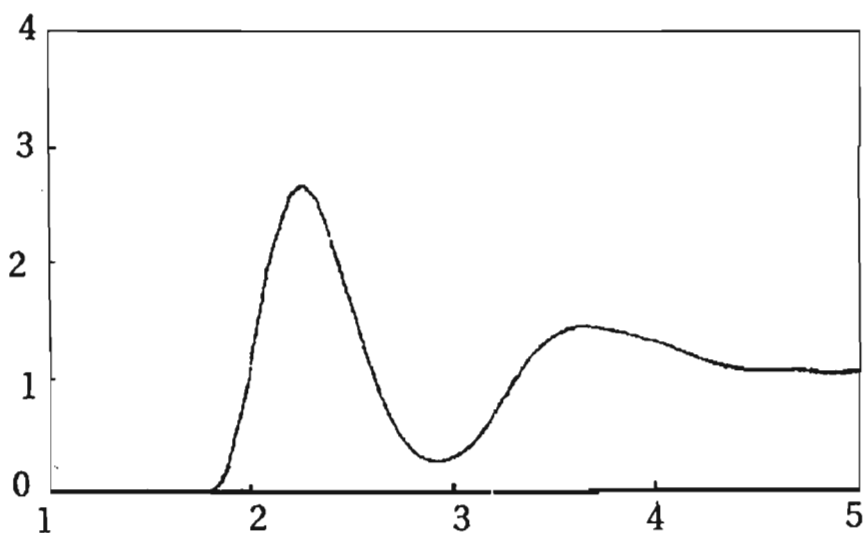


Figura 1.10: Función de distribución radial  $g_{HCl^-}$   
(experimental) vs distancia  $Cl^- - H$  (Å)

En las figuras 1.9 y 1.10 se presentan las funciones de distribución sitio-sitio  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$  respectivamente. Las características más importantes de estas funciones de distribución se resumen en el cuadro 1.4. El número de coordinación que se estima a partir de la integración de  $g_{HCl^-}$  experimentales es de  $6.4 \pm 0.3$ . En comparación con

Cuadro 1.4: Pares ordenados (posición Å, altura) de

	$g_{HCl^-}$ , $g_{OCl^-}$ y $g_{OO}$		
	1er máximo	1er mínimo	2do máximo
$g_{HCl^-}$ <sup>a</sup>	(2.28,2.63)	(2.94,0.25)	(3.63,1.39)
$g_{OCl^-}$ <sup>a</sup>	(3.1,2.39)	(3.84,0.67)	(4.69,1.22)

<sup>a</sup>Referencia [72]

resultados de simulación, las funciones  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$  son reproducidas con relativo éxito con un modelo polarizable de agua [32]. Sin embargo, la concentración relativamente alta en la cual se determinaron  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$ , afecta la determinación del número de coordinación debido a que las correlaciones ion-ion pueden ser significativas [72]. Por tanto, Chialvo y Simonson [28] analizan el efecto de las correlaciones ion-ion en una sistema virtualmente equivalente al experimental; el valor del número de coordinación del  $Cl^-$ , corregido por medio de la eliminación de las correlaciones  $Cl^-Ni^{2+}$ , es de 5.4 dentro de un radio de 2.9 Å.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. El método Monte Carlo en el conjunto NPT

El método Monte Carlo es un método de integración numérica que consiste en el muestreo aleatorio de funciones de una o más variables [73, 74, 59, 75]. A partir de la generación de un número suficientemente grande de valores  $\{f(x_1), \dots, f(x_n)\}$ , el valor promedio de la función es:  $\langle f \rangle = \frac{1}{n} \sum_i^n f(x_i)$ ; este procedimiento puede ser más eficiente si se generan valores  $f(x_i)$  que contribuyen significativamente a  $\langle f \rangle$  o bien, valores en donde la función cambia rápidamente. Así, el muestreo por importancia consiste en generar un conjunto de valores  $\{x_1, \dots, x_n\}$  de acuerdo con una distribución de probabilidad  $\mathcal{P}(x)$  de modo que, el promedio de  $f$ , se calcula como:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{f(x_i)}{\mathcal{P}(x_i)}$$

La ponderación de los valores  $\{x_1, \dots, x_n\}$  generados a partir de  $\mathcal{P}(x)$ , se cancela en la suma  $\sum_i^n f(x_i)/\mathcal{P}(x_i)$  y por lo tanto, el valor  $\langle f \rangle$  corresponde al promedio de  $f$  [75, 59]. En mecánica estadística este procedimiento puede implementarse dado

que la probabilidad de estados microscópicos es conocida (ecuación 1.4). Como se describe en la siguiente sección, las propiedades macroscópicas del sistema en equilibrio termodinámico, se calculan como un promedio sobre los estados microscópicos de mayor peso estadístico e imponiendo el principio del balance detallado [73, 59, 75].

### 2.1.1. El algoritmo Metropolis-Monte Carlo

En 1953 Metropolis y colaboradores [76] diseñaron un esquema de muestreo para el cálculo de propiedades en un sistema termodinámico. El procedimiento consta fundamentalmente de dos etapas: la primera en donde a partir de un estado inicial, caracterizado por las posiciones  $\mathbf{r}_0^N$  y energía potencial  $E_0$ , se propone un nuevo estado con  $\mathbf{r}_n^N$  y  $E_n$ ; en la segunda etapa, se determina la aceptación del nuevo estado propuesto (ver figura 2.1).

En un sistema cuyas moléculas se representan clásicamente y donde el Hamiltoniano admite la integración de  $P(\mathbf{r}^N \mathbf{p}^N \omega^N p_\omega^N)$  (ecuación 1.4) sobre los momentos  $\mathbf{p}^N$  y  $p_\omega^N$ , se encuentra que la probabilidad de una configuración del sistema es:

$$\rho(\mathbf{r}^N \omega^N) = \frac{e^{-\beta E(\mathbf{r}^N \omega^N)}}{\int d\mathbf{r}^N d\omega^N e^{-\beta E(\mathbf{r}^N \omega^N)}} \quad (2.1)$$

en donde  $\mathbf{r}^N$  son las posiciones y  $\omega^N$  las orientaciones (definidas mediante los ángulos de Euler  $\omega_i = \phi_i \theta_i \psi_i$  de las  $N$  moléculas [58]). Las nuevas configuraciones en el algoritmo Metrópolis se generan asignando posiciones  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  y orientaciones  $\omega_i = \theta_i \phi_i \psi_i$  aleatorias a cada molécula, i.e.,

$$x_i \rightarrow x_i + \alpha_r \xi_1$$

$$y_i \rightarrow y_i + \alpha_r \xi_2$$

$$z_i \rightarrow z_i + \alpha_r \xi_3$$

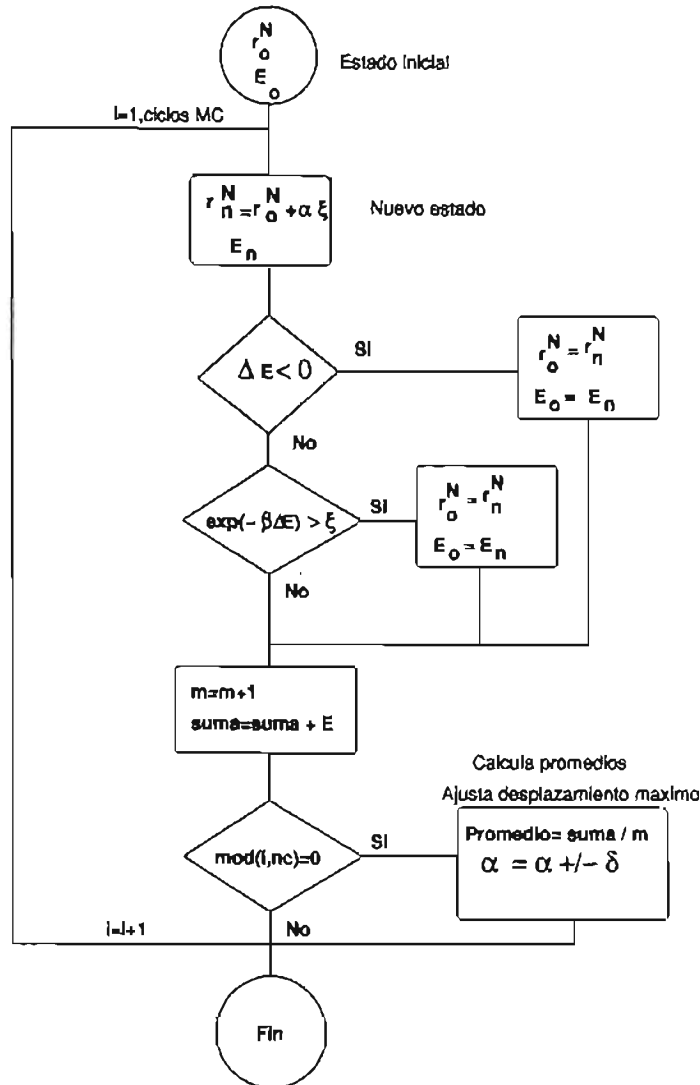


Figura 2.1: Algoritmo Metrópolis-Monte Carlo (NVT).  $\xi$  es un número aleatorio;  $\alpha$  modula la magnitud de los movimientos y  $\delta$  ajusta la magnitud de  $\alpha$  dada una tasa de aceptación.

$$\begin{aligned}
 \phi_i &\rightarrow \phi_i + \alpha_\omega \xi_4 \\
 \theta_i &\rightarrow \theta_i + \alpha_\omega \xi_5 \\
 \psi_i &\rightarrow \psi_i + \alpha_\omega \xi_6
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

donde  $\alpha_r$  y  $\alpha_\omega$  definen los desplazamientos máximos para las traslaciones y rotaciones

respectivamente;  $\xi_{1-3}$  son números aleatorios uniformemente distribuidos entre -1 y 1 con los cuales se asignan las coordenadas  $x_i$ ,  $y_i$  y  $z_i$ ;  $\xi_{4-6}$  son números aleatorios con los cuales se asignan las rotaciones sobre los ángulos de Euler de modo que [59, 58]:

$$\phi_i \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi)$$

$$\theta_i \quad (0 \leq \theta \leq \pi)$$

$$\psi_i \quad (0 \leq \psi \leq 2\pi)$$

En virtud de que toda nueva posición y orientación es accesible de la posición y orientación iniciales, la secuencia de configuraciones  $\{r_1^N \omega_1^N, r_2^N \omega_2^N, \dots, r_o^N \omega_o, r_n^N \omega_n \dots\}$  incluye toda configuración que el sistema virtualmente pudiera presentar con lo cual se asegura la ergodicidad del método [76]. Sin embargo, las configuraciones del sistema tienen asociada una probabilidad definida por  $\rho(r^N \omega^N)$  y éstas se generan imponiendo la condición del balance detallado:

$$\Pi(r_o^N \omega_o^N \rightarrow r_n^N \omega_n^N) \rho(r_o^N \omega_o^N) = \Pi(r_n^N \omega_n^N \rightarrow r_o^N \omega_o^N) \rho(r_n^N \omega_n^N) \quad (2.3)$$

en donde  $\Pi(r_o^N \omega_o^N \rightarrow r_n^N \omega_n^N)$  es la probabilidad de la transición de  $(r_o^N \omega_o^N)$  a  $(r_n^N \omega_n^N)$  (en notación compacta,  $\Pi_{on}$ );  $\rho(r_o^N \omega_o^N)$  y  $\rho(r_n^N \omega_n^N)$  son, respectivamente, la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $o$  ( $\rho_o$ ) y  $n$  ( $\rho_n$ ). En el diagrama de la figura 2.1, se observa que el algoritmo parte de una configuración  $r_o^N$  conocida<sup>1</sup> con energía  $E_o$ ; a partir de esta configuración, el nuevo estado corresponde a

---

<sup>1</sup>Por simplicidad del diagrama, se omite la parte que define la orientación de las moléculas, es decir,  $\omega^N$ .

las posiciones (y orientaciones) generadas aleatoriamente<sup>2</sup>; el siguiente paso consiste en aceptar o rechazar el nuevo estado de acuerdo con la probabilidad 2.1 como se describe a continuación.

La probabilidad de transición  $\Pi_{on}$  se define a partir de las probabilidades  $T_{on}$  y  $Ac_{on}$ , es decir, la probabilidad de intentar la transición y la probabilidad de aceptar el cambio [73, 59, 75]:

$$\Pi_{on} = T_{on}Ac_{on} \quad (2.4)$$

mediante la sustitución de (2.4) en (2.3), se encuentra que la razón de probabilidades de aceptación  $\chi$  es:

$$\chi = \frac{Ac_{on}}{Ac_{no}} = \frac{T_{no}\rho_n}{T_{on}\rho_o} \quad (2.5)$$

En la propuesta original de Metrópolis y colaboradores [76], se considera que  $T_{on} = T_{no}$ , es decir, la probabilidad de intentar la transición del estado  $o$  al estado  $n$  y de regreso son iguales. Por lo tanto, de acuerdo con (2.1), se tiene que

$$\chi = e^{-\beta(E_n - E_o)} \quad (2.6)$$

En la figura 2.1 se observa que si  $\Delta E < 0$ , entonces el nuevo estado es de menor energía y el cambio se acepta (se actualizan las coordenadas y la energía del sistema  $r_o = r_n$  y  $E_o = E_n$ ). Por otro lado, cuando  $\Delta E > 0$  el cambio se acepta de acuerdo con la probabilidad  $e^{-\beta\Delta E}$ , es decir, si  $e^{-\beta\Delta E}$  es mayor que un número

---

<sup>2</sup>La generación de configuraciones usualmente se realiza modificando las coordenadas o la orientación de una molécula a la vez, ya sea secuencialmente o al azar [73, 59]. Este criterio tiene la ventaja de proponer cambios pequeños con una relativamente alta probabilidad de ser aceptados; sin embargo, como se describe mas adelante, la semejanza de configuraciones sucesivas produce información estadísticamente redundante por la la correlación entre configuraciones sucesivas.



al azar  $\xi$  uniformemente distribuido entre 0 y 1, entonces el cambio se acepta; si por el contrario  $e^{-\beta\Delta E} < \xi$  entonces la configuración original se conserva. En el algoritmo de la figura 2.1 este procedimiento se repite para todos los ciclos Monte Carlo y, periódicamente (cada  $nc$  ciclos según se indica en la última condicional de la figura 2.1) se calculan promedios, se guardan los parámetros necesarios para reiniciar el programa y se ajustan los desplazamientos máximos de acuerdo a una tasa de aceptación definida ( $\sim 40-50\%$ ). En el algoritmo, la probabilidad con la cual se aceptan los cambios de  $o \rightarrow n$  es

$$Ac_{on} = \min(1, \chi) \quad (2.7)$$

en donde, si  $\chi > 1$ ,  $Ac_{on} = 1$  y el cambio será aceptado; si  $\chi < 1$  la aceptación se confirma comparando con un número al azar como se menciono anteriormente. Cuando finalmente el nuevo estado es rechazado, el estado original se cuenta de nuevo ya que de no sumar estas contribuciones, se estarían eliminando las configuraciones  $o$  para las cuales las transiciones  $o \rightarrow n$  son rechazadas; por lo tanto, el número de configuraciones  $o$  se estaría reduciendo con respecto a  $n$  y se afectaría la validez del balance detallado (2.3) [76].

Para verificar que (2.7) satisface el balance detallado (2.3), cuando  $Ac_{on} = 1$  el balance detallado toma la siguiente forma

$$(1)\rho_o = (1/\chi)\rho_n$$

o bien,

$$\chi = \frac{\rho_n}{\rho_o}$$

es decir, se recupera la definición (2.6). A medida que se eligen los estados consistentes con la distribución (2.1), el promedio de una función  $M$ , que depende de las posiciones y orientaciones de las moléculas, se calcula por medio de

$$\langle M \rangle = \frac{1}{m} \sum_i^m M_i \quad (2.8)$$

donde  $M_i$  es el valor la propiedad en la configuración  $i$ . Como se puede notar en el algoritmo 2.1, el esquema de muestreo Metropolis-Monte Carlo consta de ciclos en donde las nuevas configuraciones se generan a partir de las ecuaciones (2.2), se aceptan o rechazan conforme a (2.7) y (2.6); periódicamente a lo largo de los ciclos Monte Carlo, se calcula el promedio de propiedades por medio de (2.8).

### 2.1.2. El algoritmo Monte Carlo isotérmico-isobárico

En el conjunto isotérmico-isobárico, la función de partición configuracional es [73, 59, 58]:

$$\rho_{NPT}(\mathbf{r}^N \omega^N V) = \frac{e^{-\beta[E(\mathbf{r}^N \omega^N) + PV]}}{Z_{NPT}} \quad (2.9)$$

donde

$$Z_{NPT} = \int dV e^{-\beta PV} \int d\mathbf{r}^N d\omega^N e^{-\beta[E(\mathbf{r}^N \omega^N)]}$$

es la integral configuracional del conjunto isotérmico-isobárico. A partir de la normalización las coordenadas con respecto al ancho de la caja  $L$ , las nuevas coordenadas son

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i / L \quad (2.10)$$

y la ecuación  $\rho_{NPT}$  se convierte en

$$\rho_{NPT}(\mathbf{s}^N \omega^N; L) = \frac{V^N e^{-\beta(PV)} e^{-\beta E(\mathbf{s}^N \omega^N; L)}}{Z_{NPT}} \quad (2.11)$$

La sustitución de (2.11) en (2.3) conduce al criterio de aceptación para las nuevas configuraciones en el conjunto isotérmico-isobárico. En este caso, la definición para el parámetro de aceptación  $\chi$  toma es [73, 59]

$$\chi = e^{-\beta\{(E_n - E_o) + P(V_n - V_o) - N\beta^{-1} \ln(V_n/V_o)\}} \quad (2.12)$$

En principio pueden realizarse cambios de volumen y de coordenadas simultáneamente y luego determinar la aceptación del nuevo estado; sin embargo, si se realizan los movimientos sistemáticamente (e.g., separar el cambio de volumen del movimientos moleculares), el nuevo estado tendrá una mayor probabilidad de éxito. Así, en el muestreo de 2.11 se reconocen tres tipos de movimientos: rotación (de agua), traslación (iones o agua) y cambio de volumen. Las probabilidades  $T_{on}$  para cada tipo de movimiento (con  $Np$  partículas totales  $N_{ag}$  moléculas de agua,  $N_+$  cationes y  $N_-$  aniones) se obtienen de la siguiente forma: la probabilidad de intentar un desplazamiento es  $\left(\frac{Np}{Np+1}\right)$  mientras que la probabilidad de elegir un cambio de volumen es  $\left(\frac{1}{Np+1}\right)$ ; la probabilidad de elegir una molécula de agua  $\left(\frac{N_{ag}}{Np}\right)$  y la probabilidad de elegir un ion es  $\left(\frac{N_+ + N_-}{Np}\right)$ ; finalmente, la probabilidad de elegir entre una rotación o traslación de una molécula de agua es  $(1/2)$ . Por lo tanto,

$$T_{on} = \left(\frac{Np}{Np+1}\right) \left(\frac{N_{ag}}{Np}\right) \left(\frac{1}{2}\right)$$

es la probabilidad de elegir el desplazamiento o rotación de agua; la probabilidad para intentar un desplazamiento de los iones es

$$T_{on} = \left(\frac{Np}{Np+1}\right) \left(\frac{N_+ + N_-}{Np}\right)$$

y finalmente para un cambio de volumen se intenta con la probabilidad

$$T_{on} = \frac{1}{Np+1}$$

Puesto que los nuevos estados sólo dependen del estado anterior, todo estado  $n$  debe ser accesible desde el  $o$ ; la suma de las probabilidades  $T_{on}$  es 1, es decir, la probabilidad de intentar el estado  $n$  de cualquier estado  $o$  es 1.

En la figura 2.2 se muestra el algoritmo utilizado para el muestreo de la distribución definida en la ecuación (2.11). Al inicio se tiene una configuración  $o$  (caracterizado por  $V_o$ ,  $E_o$  y coordenadas  $r_o$  para las posiciones y orientaciones); de acuerdo con las probabilidades de cada tipo de movimiento, se elige (comparando la fracción  $\frac{N_p}{N_{p+1}}$  con un número al azar  $\xi$ ) entre un cambio de volumen y un desplazamiento; si se elige un desplazamiento, entonces el criterio de aceptación es idéntico al definido para el algoritmo de la figura 2.1; si se elige un cambio de volumen, el criterio de aceptación se define con la ecuación (2.12).

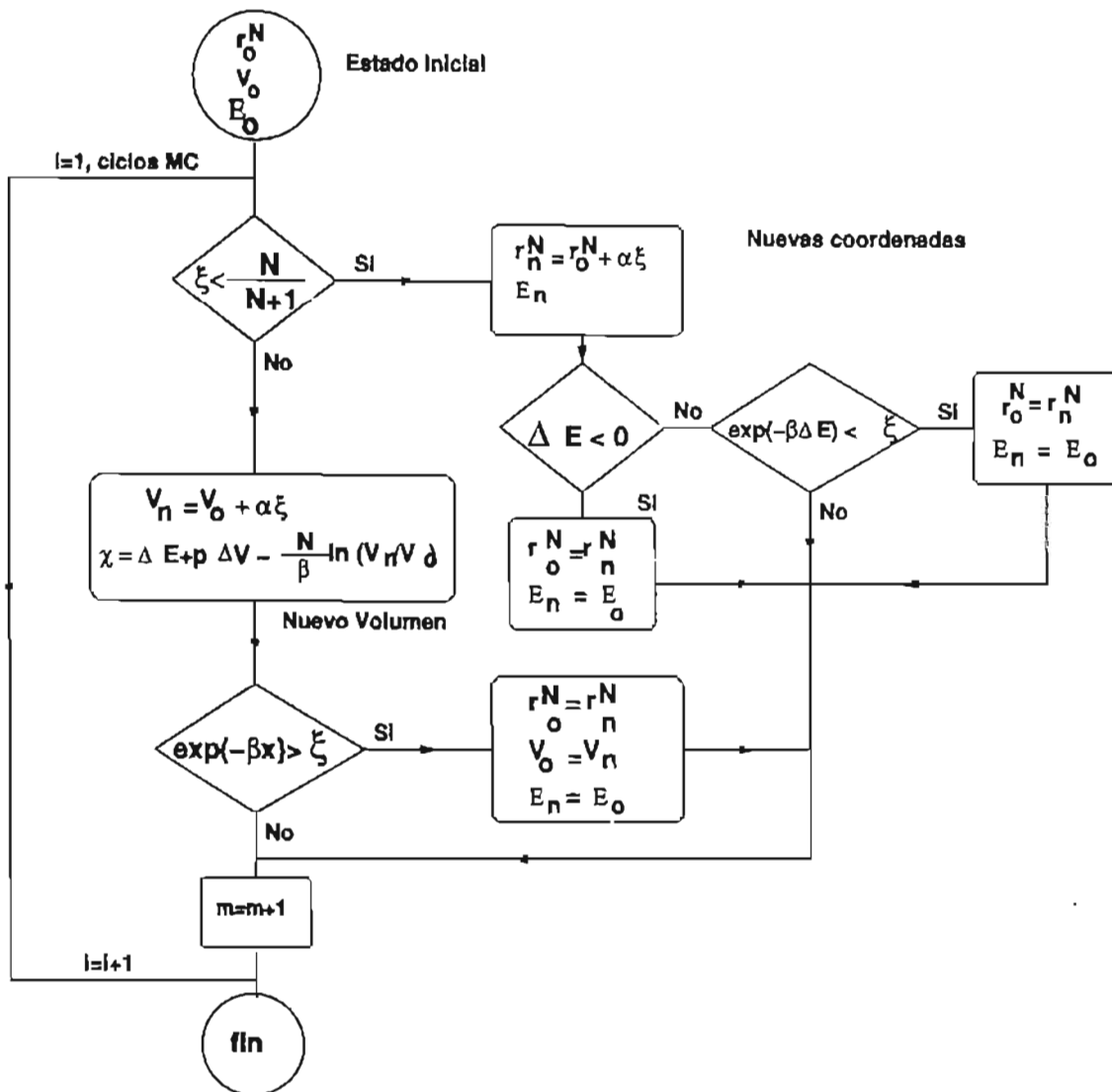


Figura 2.2: Algoritmo Metrópolis-Monte Carlo (NPT).  $\xi$  es un número aleatorio;  $\alpha$  modula la magnitud de los movimientos y  $m$  es un contador para el número de configuraciones.

## 2.2. Potenciales de interacción intermolecular

### 2.2.1. Modelo de cargas fluctuantes TIP4P-fq

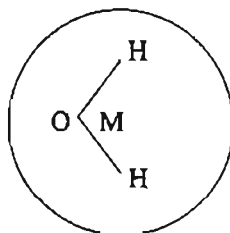


Figura 2.3: Geometría del modelo TIP4P-fq

En el modelo cargas fluctuantes TIP4P-fq (figura 2.3), la posición de los átomos corresponde a la geometría del agua en fase gas y la densidad electrónica se representa por medio de una carga negativa en el punto  $M$  y una carga positiva sobre

Cuadro 2.1: Parámetros del potencial TIP4P-fq

Parámetro <sup>a</sup>	
$\sigma_{OO}/(\text{Å})$	3.159
$\epsilon_{OO}/(\text{kcal/mol})$	0.2862
$(\chi_O - \chi_H)/(\text{kcal/e mol})$	68.49
$J_{OH}/(\text{kcal/e}^2\text{mol})$	286.4
$J_{HH}/(\text{kcal/e}^2\text{mol})$	203.6
$J_{OO}^0/(\text{kcal/e}^2\text{mol})$	371.6
$J_{HH}^0/(\text{kcal/e}^2\text{mol})$	353.0

<sup>a</sup>La descripción de los parámetros del potencial se encuentra en el texto.

cada hidrógeno; la posición del átomo de oxígeno se utiliza para evaluar interacciones no coulómbicas a través de un potencial de tipo Lennard-Jones. El cuadro 2.1 contiene los parámetros del potencial TIP4P-fq con los cuales se evalúa la energía potencial entre las moléculas de agua:  $\sigma_{OO}$  y  $\epsilon_{OO}$  son el diámetro y la energía mínima asociados con el potencial de Lennard-Jones,  $(\chi_O - \chi_H)$  es la diferencia de electronegatividades entre los átomos de oxígeno e hidrógeno,  $J_{\alpha\beta}$  representan las repulsiones coulómbicas entre las densidades electrónicas de los átomos [23, 77].

Las fluctuaciones de carga en este modelo representan transferencias de densidad electrónica entre los átomos. A partir del principio de igualdad de electronegatividades de Sanderson [78, 79], se han desarrollado esquemas de equilibración de cargas útiles para el cálculo de cargas en sistemas relativamente grandes [77] y en simulación molecular [23].

No obstante que el concepto de electronegatividad permite describir diversos aspectos del comportamiento químico, su definición precisa y evaluación numérica ha sido históricamente un tema de amplio debate [80]. En particular, dentro del formalismo de funcionales de la densidad, la electronegatividad  $\chi$  se identifica con el negativo del potencial químico de un gas de electrones [81, 82], esto es,

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right) = -\chi = -e \left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right) \quad (2.13)$$

donde  $N$  representa el número de electrones del sistema;  $Q$  es la carga del átomo definida por  $Q = -e(N - Z)$  donde  $Z$  es el número atómico. Por tanto, la electronegatividad del átomo  $A$  por unidad de carga es

$$\chi_A = \left( \frac{\partial E_A}{\partial Q_A} \right)$$

La aproximación a segundo orden de la energía del átomo  $A$  como función de la carga  $Q$  es [83]

$$E_A(Q_A) = E_A^0 + Q_A \left( \frac{\partial E_A}{\partial Q_A} \right)_{Q_A=0} + \frac{1}{2} Q_A^2 \left( \frac{\partial^2 E_A}{\partial Q_A^2} \right)_{Q_A=0}$$

donde  $E_A^0$  es la energía del átomo y las derivadas se relacionan respectivamente, con la electronegatividad y la dureza del átomo neutro, es decir,

$$E_A(Q_A) = E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + 1/2 J_{AA}^0 Q_A^2 \quad (2.14)$$

En un sistema de  $N_{ag}$  moléculas de agua cuyos átomos modifican su carga, se tiene que

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = & \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{a=1}^3 \left\{ U_{ai}^0 + \chi_{ai}^0 q_{ai} + \frac{1}{2} q_{ai}^2 J_{aa}^0 \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{j=1}^{N_{ag}} \sum_{a=1}^3 \sum_{b \neq a}^3 \{ q_{ai} q_{bj} J(r_{aibj}) \} + \\ & + \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{j>i}^{N_{ag}} 4\epsilon_{OO} \left\{ \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{O_i O_j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{O_i O_j}} \right)^6 \right\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

en donde el primer término corresponde a la expansión (2.14) para los sitios  $M$  y  $H$ 's (ver figura 2.3); el segundo corresponde a las interacciones carga-carga entre los sitios  $a$  y  $b$  de las moléculas  $i$  y  $j$  ( $J(r_{aibj}) = 1/r_{aibj}$ ) y por último, el tercer término corresponde a la contribución tipo Lennard-Jones entre los átomos de oxígeno [23].

Las contribuciones electrostáticas entre los sitios de una misma molécula (términos en donde  $i = j$  en  $J(r_{aibj})$  y con  $a, b = O, H$ ), se consideran a través de los parámetros  $J_{OH}$ ,  $J_{HH}$ ,  $J_{HH}^0$  y  $J_{OO}^0$  del cuadro 2.1. En la propuesta original del modelo TIP4P-fq, estos parámetros fueron determinados por medio de las integrales coulombicas entre orbitales de Slater, esto es,



$$J_{ab} = \int d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b |\phi_a(r_a)|^2 r_{ab}^{-1} |\phi_b(r_b)|^2 \quad (2.16)$$

en donde

$$\phi_{n_a}(r) = A_a r^{n_a-1} e^{\zeta_a r}$$

En total, el potencial TIP4P-fq tiene cinco parámetros ajustables,  $(\chi_O - \chi_H)$ ,  $\zeta_H$ ,  $\zeta_O$ ,  $\sigma$  y  $\epsilon$ , los cuales fueron ajustados con base en el momento dipolar del agua en fase gas (1.85D) y en propiedades de agua a 25°C tales como la energía, la presión y las funciones de distribución radial [23].

### Cálculo de las cargas en el modelo TIP4P-fq

El principio de igualdad de electronegatividades establece que cuando dos o más átomos con diferentes electronegatividades forman un enlace, la densidad electrónica se transfiere del menos electronegativo al más electronegativo hasta que las electronegatividades se igualan [79, 83, 78]. A nivel cualitativo, la igualación de electronegatividades surge como resultado del apantallamiento de la carga nuclear, es decir, el incremento de densidad electrónica apantalla progresivamente la carga nuclear y por otra parte, si el átomo pierde densidad electrónica las repulsiones electrónicas se reducen y el núcleo tiene mayor capacidad para atraer densidad electrónica. Por tanto, la transferencia de densidad electrónica se detiene hasta que ambos núcleos atraen carga negativa con la misma intensidad.

De acuerdo con (2.13), la igualdad de electronegatividades se interpreta como la igualdad de potenciales químicos. Para ilustrar la manera en la que se determina la carga con base en este criterio, se considera que el potencial químico de los átomos  $B$  y  $C$  aproximado a primer orden es

$$\mu_B = \mu_B^0 + 2\eta_B \Delta N \quad (2.17)$$

y

$$\mu_C = \mu_C^0 - 2\eta_C \Delta N \quad (2.18)$$

donde  $\mu_B^0$  corresponde al potencial químico para átomo aislado y  $2\eta = -\left(\frac{\partial \chi}{\partial N}\right)$  es 2 veces la dureza[82]. En la molécula  $\mu_C = \mu_D$  y por lo tanto se encuentra que

$$\Delta N = \frac{(\chi_B^0 - \chi_C^0)}{2(\eta_B + \eta_C)} \quad (2.19)$$

Por lo tanto, la transferencia de carga (análogo a una corriente) es proporcional a la diferencia de electronegatividades de los átomos aislados (análogo a una diferencia de potencial) e inversamente proporcional a la suma de durezas (análogo a una resistencia) [82].

De regreso al cálculo de cargas en el modelo TIP4P-fq, la energía de una molécula de agua aislada se expresa como

$$U_k = 2(\chi_H^0 - \chi_O^0)q_H + (2J_{OO}^0 + J_{HH}^0 - 4J(r_{OH}) + J(r_{HH}))q_H^2 \quad (2.20)$$

En virtud de la aproximación Born-Oppenheimer (ver Apéndice A), la distribución de carga se calcula puede determinar a partir de la minimización de la energía. Por tanto, del cálculo de valores extremo de (2.20), se encuentra que

$$q_H = \frac{(\chi_O^0 - \chi_H^0)}{2J_{OO}^0 + J_{HH}^0 - 4J(r_{OH}) + J(r_{HH})} = 0.444e \quad (2.21)$$

en donde se han utilizado los valores del cuadro 2.1 para los parámetros  $J_{OO}^0$ ,  $J_{HH}^0$ ,  $J(r_{OH})$ ,  $J(r_{HH})$  y  $\chi_O^0 - \chi_H^0$ . Con este valor de carga y la geometría de la molécula, se encuentra la magnitud del momento dipolar de la molécula aislada, i.e.,

$$\mu_{agua} = |q_M r_M + q_H r_H + q_H r_{H'}| = 1.85D \quad (2.22)$$

que coincide con el momento dipolar del agua en fase gas. De la sustitución de (2.21) en (2.20), se encuentra la energía de la molécula aislada, esto es,

$$U_{fg} = \frac{-(\chi_O^0 - \chi_H^0)^2}{2J_{OO}^0 + J_{HH}^0 - 4J(r_{OH}) + J(r_{HH})} \quad (2.23)$$

En el líquido las moléculas alteran su distribución de carga respecto de la fase gas, por lo tanto, la energía del líquido es

$$\begin{aligned} U_{TIP4P-fg} = & \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{a=1}^3 \left\{ \chi_{ai}^0 q_{ai} + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^3 J_{ab}(r_{ai,bi}) q_{ai} q_{bi} \right\} - N_{ag} U_{fg} + \\ & + \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{i < j}^{N_{ag}} \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \left\{ \frac{q_{ai} q_{bj}}{r_{aibj}} \right\} + \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{i < j}^{N_{ag}} 4\epsilon_{OO} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{OO}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{OO}} \right)^6 \right\} \end{aligned} \quad (2.24)$$

en donde los índices  $a$  y  $b$  se refieren a los sitios de interacción, e.g.,  $a, b = 1$  para el punto  $M$  y  $a, b = 2, 3$  para los átomos de hidrógeno. En el líquido, el cálculo de las cargas requiere de la minimización de (2.24). De la sustitución de  $q_{1i}$  por  $-(q_{2i} + q_{3i})$  en (2.24) se obtiene

$$\begin{aligned} U_{TIP4P-fg} = & \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{i < j}^{N_{ag}} 4\epsilon_{OO} \left\{ \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{O_i O_j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{O_i O_j}} \right)^6 \right\} - N_{ag} U_{fg} \\ & + \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{a=2}^3 (\chi_{ai}^0 - \chi_{1i}^0) q_{ai} + \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{i < j}^{N_{ag}} \sum_{a=2}^3 \sum_{b=2}^3 \left\{ \frac{1}{r_{aibj}} - \frac{1}{r_{1ibj}} - \frac{1}{r_{ai1j}} + \frac{1}{r_{1i1j}} \right\} q_{ai} q_{bj} \end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2} \sum_i^{N_{ag}} \sum_{a=2}^3 \sum_{b=2}^3 \{J_{ab}(r_{ai,bi}) - J_{1b}(r_{1i,bi}) - J_{a1}(r_{ai,1i}) + J_{11}(r_{1i,1i})\} q_{ai} q_{bi} \quad (2.25)$$

La minimización de (2.25) con respecto al conjunto de cargas  $\{q_{21}, q_{31}, \dots, q_{2N_{ag}}, q_{3N_{ag}}\}$  se expresa como

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U_{TIP4P-fq}}{\partial q_{ai}} \right)_{(q_{bi}, q_{aj}, \dots, q_{bN_{ag}})} &= -(\chi_{1i}^0 - \chi_{ai}^0) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{b=2}^3 \{J_{ab}(r_{ai,bi}) - J_{1b}(r_{1i,bi}) - J_{a1}(r_{ai,1i}) + J_{11}(r_{1i,1i})\} q_{bi} + \\ + \sum_{j \neq i}^{N_{ag}} \sum_{b=2}^3 \left\{ \frac{1}{r_{aibj}} - \frac{1}{r_{1ibj}} - \frac{1}{r_{ai1j}} + \frac{1}{r_{1i1j}} \right\} q_{bj} &= 0 \quad (2.26) \end{aligned}$$

En total se tienen  $(2N_{ag})$  ecuaciones para igual número de variables. Esta minimización de energía se realiza cada nueva configuración ya que en el modelo TIP4P-fq, se supone que la distribución de carga se ajusta instantáneamente a las posiciones nucleares de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer (más adelante se mencionan algunas alternativas sobre el tratamiento de los grados de libertad electrónicos en simulaciones con modelos de cargas fluctuantes). Por otro lado, en el presente desarrollo se han considerado únicamente transferencias de carga intramoleculares, es decir, las moléculas de agua se consideran neutras  $\sum_a^3 q_{ai} = 0$ . En un arreglo matricial, el sistema de ecuaciones (2.26) se escribe como  $\mathbf{J}\mathbf{q} = \mathbf{X}$  donde  $\mathbf{q}$  es el vector columna para las cargas

$$\mathbf{q}^T = (q_{a1}, q_{b1}, \dots, q_{aN_{ag}}, q_{bN_{ag}})$$

$\mathbf{X}$  es el vector columna para la diferencia de electronegatividades

$$\mathbf{X}^T = \{(\chi_{1i} - \chi_{2i}), \dots, (\chi_{1N_{ag}} - \chi_{2N_{ag}})\}$$

y  $\mathbf{J}$ , es una matriz cuadrada cuyos elementos son

$$J_{ai,bj} = \begin{cases} J_{ab}(r_{ai,bi}) - J_{1b}(r_{1i,bi}) - J_{a1}(r_{ai,1i}) + J_{11}(r_{1i,1i}) & \text{si } i = j \\ \frac{1}{r_{abj}} - \frac{1}{r_{1bj}} - \frac{1}{r_{a1j}} + \frac{1}{r_{11j}} & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.27)$$

La solución del sistema de ecuaciones admite el uso de métodos matriciales como la factorización LU [84]. En total, para un sistema de 500 moléculas de agua, se encuentra un sistema de 1000 ecuaciones simultáneas<sup>3</sup>. Con la finalidad de reducir costo computacional, se consideró la optimización de las moléculas ubicadas dentro de un radio de corte alrededor de la que se intenta desplazar o rotar. En un primer análisis, se observó que la distribución de carga de las moléculas más lejanas respecto de la que se desplaza o rota, no cambia significativamente. No obstante, es importante tener presente que cuando no se optimizan todas las moléculas, aquellas más lejanas pueden presentar una carga que no corresponde a su estado de energía mínima. En simulaciones cuánticas como el método Car-Parrinello, los grados de libertad electrónicos pueden presentar fluctuaciones respecto a su valor en el límite adiabático [85]; el método asegura que asociando una *temperatura electrónica*<sup>4</sup> lo suficientemente baja, las fluctuaciones de la densidad electrónica forman una capa de estados sobre la superficie adiabática de Born-Oppenheimer en la cual, los grados de libertad electrónicos y nucleares permanecen desacoplados [59, 51, 70, 86]. En el desarrollo del modelo TIP4P-fq, la masa asociada a las cargas se fijó para una

<sup>3</sup>En el caso de la disolución, el sistema de ecuaciones se reduce a 996 ecuaciones simultáneas debido que se sustituyen dos moléculas de agua por los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$

<sup>4</sup>Los grados libertad electrónicos pueden ser representados por medio de coordenadas generalizadas en un Lagrangiano extendido; la asignación de una 'masa ficticia' permite resolver las ecuaciones de movimiento, calcular la energía cinética y la temperatura electrónica correspondiente.

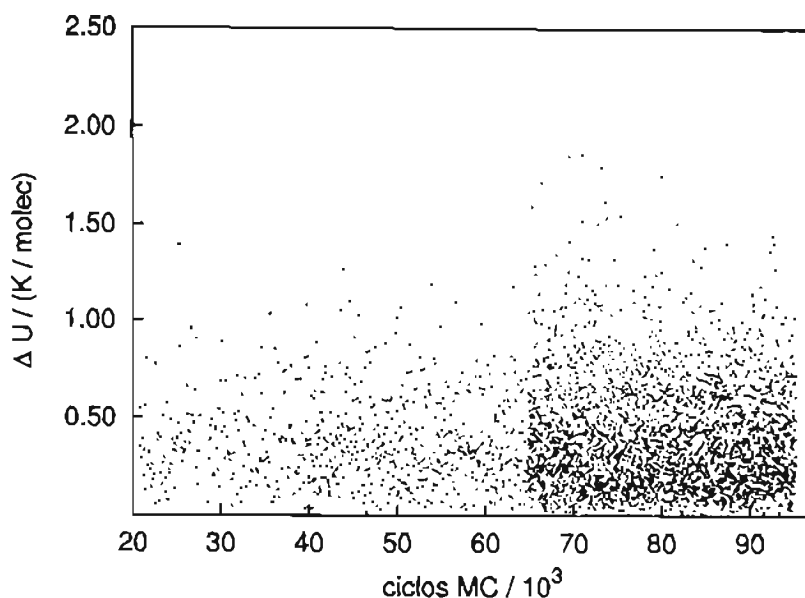


Figura 2.4: Diferencia de energía (en K por molécula)  
con un radio de corte del 15 % L

*temperatura electrónica* no mayor a 5 K; este mismo criterio también es útil en simulaciones Monte Carlo, ya que las fluctuaciones de carga pueden considerarse como un cambio configuracional del sistema y se aplican los criterios de aceptación/rechazo del método Monte-Carlo [87, 88, 89]. Aunque en las presentes simulaciones no se fijó una *temperatura electrónica*, se calcularon diferencias de energía total optimizando las cargas con y sin radio de corte.

La figura 2.4 muestra que a lo largo de la simulación de agua, con un radio de corte de  $\sim 3.68 \text{ \AA}$ , se observan diferencias menores a 2 K por molécula; este resultado es aceptable si se compara con la *temperatura electrónica* de 5 K impuesta en el desarrollo del potencial TIP4P-fq [23]. Sin embargo, con relación a los desplazamientos de los iones, un radio de corte de  $3.68 \text{ \AA}$  permitiría la relajación de moléculas sólo en la primera esfera de solvatación y por tanto, para permitir el ajuste de carga de

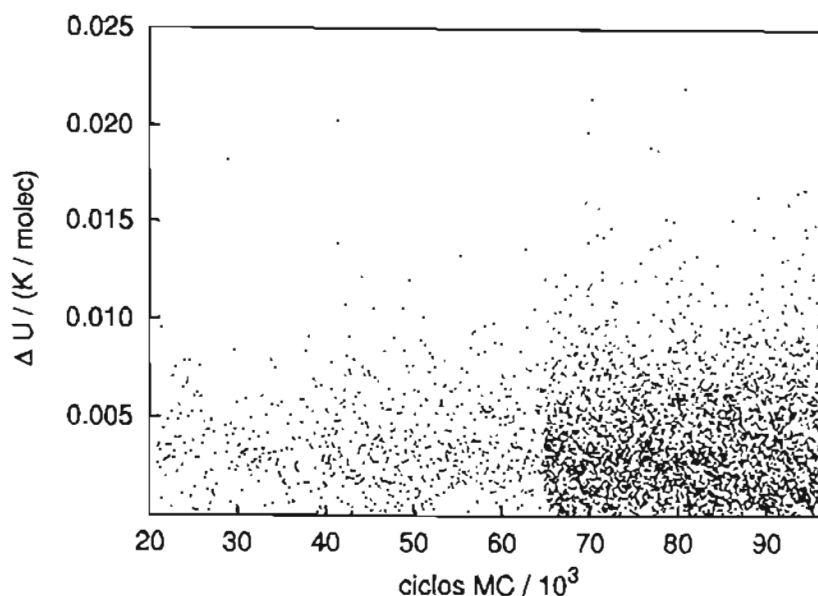


Figura 2.5: Diferencia de energía (en K por molécula)  
con un radio de corte del 35%L

moléculas mas allá de la capa de solvatación, se propuso un radio de corte de  $\sim 8.58$  Å (35% de L). La figura 2.5 muestra que las diferencias son menores a 0.025 K a lo largo de la simulación; con este valor del radio de corte, el sistema de ecuaciones se reduce aproximadamente a 180 y, al mismo tiempo, permite que las moléculas más afectadas por el ion ajusten su distribución de carga. En el caso de los cambios de volumen, las posiciones relativas de todas las moléculas cambian simultáneamente y por lo tanto, el cálculo de cargas se realizó sobre todas la moléculas de agua. La figura 2.6 presenta la distribución de magnitudes carga sobre los sitios M y H de las moléculas de agua y se observa buen acuerdo con respecto a simulaciones previas [24, 88].

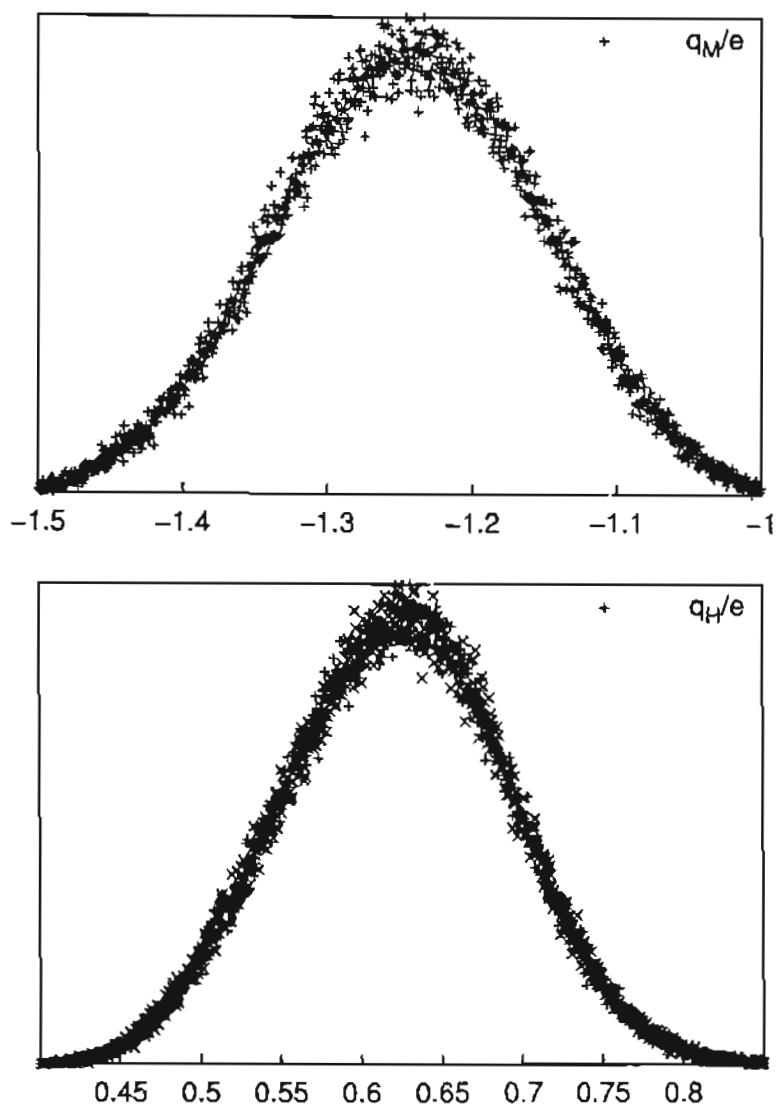


Figura 2.6: Distribución de carga en los sitios M (arriba) y H's (abajo) de las moléculas de agua



### 2.2.2. Potenciales de interacción agua-ion y ion-ion

La energía del sistema agua-NaCl tiene las siguientes contribuciones

$$U = U_{TIP4P-fq} + U_{\text{agua-Na}^+} + U_{\text{agua-Cl}^-} + U_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-} \quad (2.28)$$

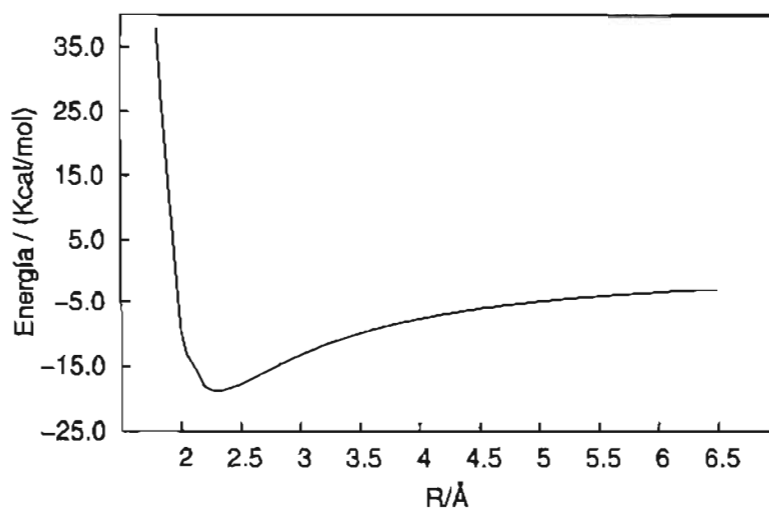
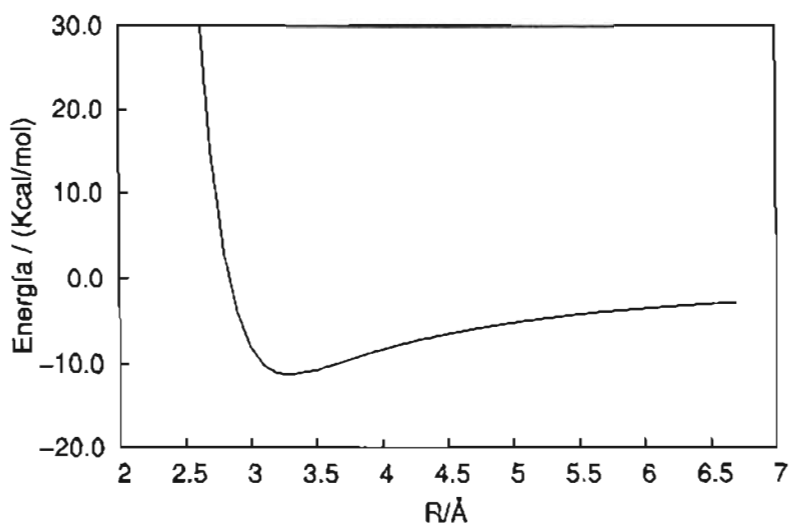
en donde el término  $U_{TIP4P-fq}$  está dado por la ecuación (2.25);  $U_{\text{agua-Na}^+}$ ,  $U_{\text{agua-Cl}^-}$  y  $U_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-}$  son términos que contienen interacciones coulómbicas sitio-sitio y contribuciones Lennard-Jones (cuadro 2.2).

Cuadro 2.2: Parámetros de interacción agua- $\text{Na}^+$  y agua- $\text{Cl}^-$  [90]

y $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$ [91]			
ion <sup>a</sup>	$\sigma_{OX}/\text{Å}$	$\sigma_{HX}/\text{Å}$	$\epsilon_{OX} = \epsilon_{HX}/K$
$\text{Na}^+$	2.72	1.31	67.370
$\text{Cl}^-$	3.55	2.14	181.101
ion-ion	$\sigma_{\text{Na}^+\text{Cl}^-}/\text{Å}$		$\epsilon_{\text{Na}^+\text{Cl}^-}/K$
$\text{Na}^+-\text{Cl}^-$	2.796		42.408

Los parámetros de Lennard-Jones para las interacciones agua-ion, fueron tomados directamente de la literatura [90]. En estudios de disoluciones iónicas acuosas, se encontró que los valores de  $\sigma$  y  $\epsilon$  se ajustan de acuerdo con la geometría óptima de cálculos *ab-initio* (a nivel Hartree-Fock) y las energías de formación experimentales (del dímero) en fase gas [31, 47]. En el presente estudio, se utilizaron los parámetros ajustados con el potencial TIPS de agua y con base en los criterios de geometría óptima y energía experimental de los dímeros [90]. En las figuras 2.7 y 2.8 se presentan las curvas de energía potencial agua- $\text{Na}^+$  y agua- $\text{Cl}^-$  respectivamente.

La energía del dímero en estas curvas, es la energía potencial agua-ion en donde

Figura 2.7: Energía potencial agua- $Na^+$  con  $q_H=0.444e$ Figura 2.8: Energía potencial agua- $Cl^-$  con  $q_H=0.444e$ 

las cargas de la molécula de agua corresponde a su valor en fase se gas:  $q_H = 0.444e$  de acuerdo con el cálculo en la ecuación (2.21). Estas curvas permiten establecer un valor referencia con respecto del cual se pueden evaluar los efectos de polarizabilidad en la interacción del agua-ion. En la figura 2.7 el mínimo aparece a una distancia de 2.3 Å con y una energía de -18.8 kcal/mol; el correspondiente mínimo en la figura

2.8 se localiza a 3.3 Å y con una energía de -11.2 kcal/mol.

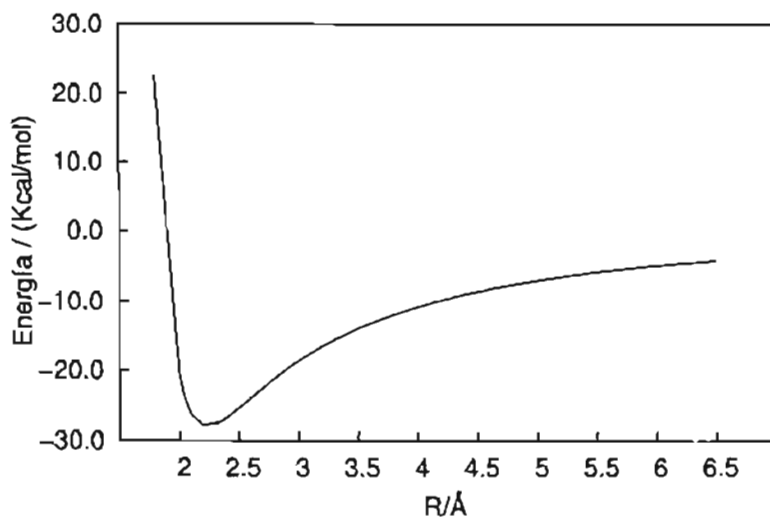


Figura 2.9: Energía potencial agua- $Na^+$  con  $q_H=0.625e$

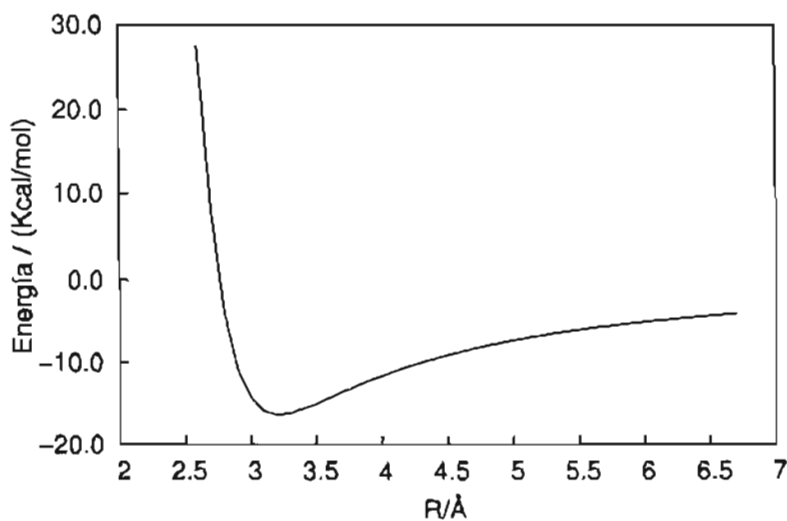


Figura 2.10: Energía potencial agua- $Cl^-$  con  $q_H=0.625e$

Cuando las cargas del agua se fijan en un valor de  $q_H=0.625e$ , es decir, la carga promedio de la molécula en el disolvente puro a 25°C y 1 atm (figura 2.6), las curvas de energía potencial agua-ion se modifican significativamente. En la figura 2.9 se

observa un mínimo a 2.2 Å y con una energía de -27.2 kcal/mol para la interacción agua- $Na^+$ ; así mismo, en la figura 2.10 se observa un mínimo a 3.2 Å con una energía mínima de -16.3 kcal/mol para la interacción agua- $Cl^-$ . En el cuadro 2.3 se comparan estos resultados contra los valores reportados.

Cuadro 2.3: Energía (en kcal/mol) y distancia (en Å)  
del pozo de energía potencial del dímero agua-ion.

ion	$q_H=0.444e$		$q_H=0.625e$		Exp.	
	$R_{Oion}$	-E	$R_{Oion}$	-E	$R_{Oion}$	-E
$Na^+$	2.3	18.8	2.2	27.2	2.2 <sup>a</sup>	23.4 <sup>a</sup>
$Cl^-$	3.3	11.2	3.2	16.3	3.2 <sup>b</sup>	14.7 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Referencia [67]; <sup>b</sup>Referencia [69]

Como se verá más adelante, la geometría del mínimo corresponde al modo de coordinación de los dímeros agua- $Na^+$  y agua- $Cl^-$ . En ambos iones, las distancias de energía mínima son semejantes a lo que se encuentra experimentalmente y en cálculos *ab-initio* [67, 69]. La comparación de las curvas con  $q_H^{gas}$  (figuras 2.7 y 2.8) contra aquellas con  $q_H^{liq}$  (figuras 2.9 y 2.10) permite notar una mayor fuerza de atracción (pendientes más pronunciadas) agua-ion cuando las cargas son las del disolvente puro. En cuanto a las magnitudes de la energía, se observa que cuando se fijan las cargas  $q_H^{liq}$  el mínimo se menos atractivo en ambos iones: 3.8 kcal/mol y 1.6 kcal/mol para  $Na^+$  y  $Cl^-$  respectivamente por arriba de los valores experimentales.

Las características de la interacción agua- $Na^+$ , considerando la optimización de cargas de moléculas de agua (figura 2.11), son semejantes a las que se observan cuando  $q_H^{liq}$  ya que el mínimo de energía es de -27.4 kcal/mol a una distancia  $R_{ONa^+}$  de 2.2 Å; sin embargo, en el caso de la interacción agua- $Cl^-$  (figura 2.12), las diferen-

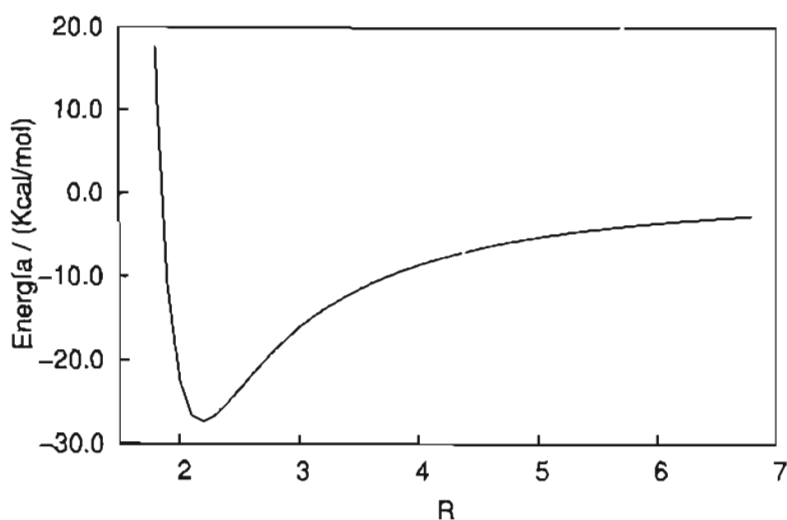


Figura 2.11: Energía potencial agua- $Na^+$  con cargas óptimas.

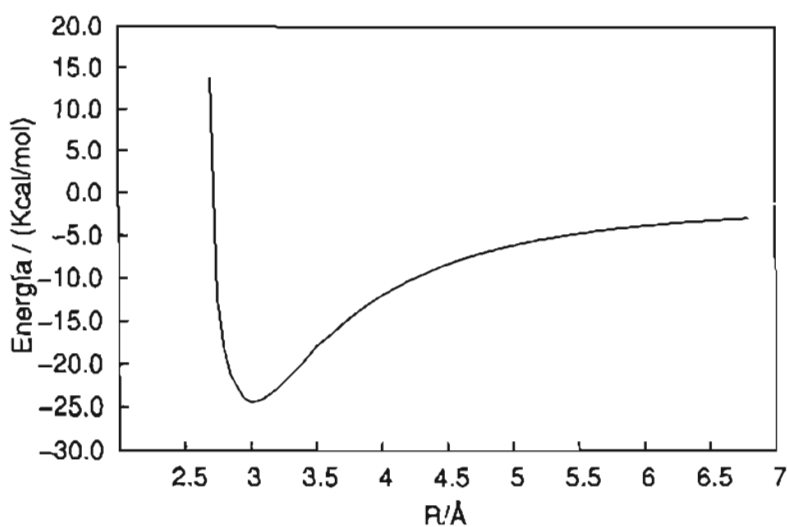


Figura 2.12: Energía potencial agua- $Cl^-$  con cargas óptimas.

cias son incongruentes con la información disponible dado que el mínimo aparece a  $-24.4$  kcal/mol y a  $3.0$  Å. Este comportamiento del  $Cl^-$  probablemente se relaciona con el modo de coordinación agua-anion ya que la distancia  $H-Cl^-$  es aproximadamente de  $2.1$  Å (geometría óptima de calculo *ab-initio* [69]) y por tanto, la atracción electrostática entre el sitio con carga positiva y el anion es predominante<sup>5</sup>.

<sup>5</sup>En la sección de resultados se puede observar que la magnitud del momento dipolar de las

En cuanto al modelo de interacción ion-ion, de acuerdo con los trabajos de Fumi y Tosi sobre haluros alcalinos [92, 93], la energía potencial se puede representar por medio de un potencial Huggins-Mayer:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + B_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

en donde el primer término es la interacción coulombica, el segundo término representa las repulsiones entre las densidades electrónicas y el último término, considera contribuciones de dispersión. Con la finalidad de evitar el cálculo de términos exponenciales, Koneshan y Resaiah [91] adaptaron los parámetros de Fumi y Tosi a un potencial de Lennard-Jones sin perder las características esenciales de la interacción ion-ion (ver cuadro 2.2), por tanto,

$$U_{Na^+-Cl^-} = U_{LJ}(r_{Na^+Cl^-}) + \frac{q_{Na^+} q_{Cl^-}}{r_{Na^+Cl^-}} \quad (2.29)$$

### Calculo de cargas en la disolución

Las interacciones agua-ion en la disolución fueron evaluadas por medio de

$$\begin{aligned} U_{agua-NaCl} &= \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{a=1}^3 q_{ai} \left\{ \frac{q_{Na^+}}{r_{aiNa^+}} + \frac{q_{Cl^-}}{r_{aiCl^-}} \right\} \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_{ag}} U^{LJ}(r_{O_iNa^+}) + U^{LJ}(r_{O_iCl^-}) \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{a=2}^3 U^{LJ}(r_{H_{ai}Na^+}) + U^{LJ}(r_{H_{ai}Cl^-}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

moléculas de solvatación del  $Cl^-$  es en promedio mayor que para las moléculas de solvatación del  $Na^+$ ; también se observa que el  $Cl^-$  induce una rotación del momento dipolar del agua.

El primer término de (2.30) contiene las interacciones entre los sitios cargados de las moléculas de agua con los iones. Si se sustituye  $q_{1i}$  (la carga negativa centrada en el punto M de la molécula  $i$ ) por  $-(q_{2i} + q_{3i})$  (el total de carga positiva de los hidrógenos de la molécula  $i$ ), la contribución coulombica agua-ion se expresa como

$$U_{ag-ion}^c = \sum_{i=1}^{N_{ag}} \sum_{a=2}^3 q_{ai} \left\{ q_{Na^+} \left( \frac{1}{r_{aiNa^+}} - \frac{1}{r_{1iNa^+}} \right) + q_{Cl^-} \left( \frac{1}{r_{aiCl^-}} - \frac{1}{r_{1aCl^-}} \right) \right\} \quad (2.31)$$

Por lo tanto, el cálculo de las cargas para las moléculas de agua en la disolución involucra la minimización de estos términos. La minimización de energía para el cálculo de las cargas del agua en la disolución se expresa como

$$\left( \frac{\partial U_{agua-ion}}{\partial q_{ai}} \right)_{(q_{b1}, q_{aj}, \dots, q_{bN_{ag}})} = \left( \frac{\partial U_{TIP4P-fq}}{\partial q_{ai}} \right)_{(q_{b1}, q_{aj}, \dots, q_{bN_{ag}})} + \left\{ q_{Na^+} \left( \frac{1}{r_{aiNa^+}} - \frac{1}{r_{1iNa^+}} \right) + q_{Cl^-} \left( \frac{1}{r_{aiCl^-}} - \frac{1}{r_{1aCl^-}} \right) \right\} = 0 \quad (2.32)$$

o bien, en notación matricial

$$\mathbf{Jq} = \mathbf{X} - \mathbf{J}' \quad (2.33)$$

en donde  $\mathbf{J}'$  es la matriz de interacción agua-ion y cuyos elementos son

$$J'_{ai1} = \left\{ q_{Na^+} \left( \frac{1}{r_{aiNa^+}} - \frac{1}{r_{1iNa^+}} \right) \right\}$$

y

$$J'_{ai2} = \left\{ q_{Cl^-} \left( \frac{1}{r_{aiCl^-}} - \frac{1}{r_{1aCl^-}} \right) \right\}$$

Una vez que se calculan las cargas, el cálculo de la energía se realiza por medio de (2.28).

## 2.3. El método de malla de las sumas de Ewald: cálculo de interacciones electrostáticas

### 2.3.1. Condiciones periódicas a la frontera

El cálculo de propiedades macroscópicas en simulación molecular se realiza sobre una porción representativa del sistema termodinámico, esto es, sobre una caja de simulación. Usualmente la caja de simulación contiene entre  $\sim 10^2$  y  $\sim 10^4$  partículas mientras que el sistema termodinámico contiene  $\sim 10^{23}$ . La imposición de condiciones periódicas permite reproducir un ambiente molecular análogo al sistema macroscópico a partir de la generación de réplicas de la caja de simulación (celda primitiva) [73, 59]. En particular cuando las partículas interactúan a través de fuerzas que decaen muy lentamente con la distancia (e.g., interacciones electrostáticas  $1/r$ ), cada partícula del sistema interactúa con las partículas de las réplicas del arreglo periódico. La eliminación artificial de las fronteras del sistema es evidente en el movimiento de las partículas ya que el cambio de posición de una partícula, se registra en cada réplica y cuando una partícula sale por un lado de la caja otra entra por el lado opuesto. La imposición de las condiciones periódicas introduce cierto orden y se pueden observar correlaciones espurias [59]. Sin embargo, la anisotropía introducida por el arreglo periódico puede reducirse en la medida que el tamaño del sistema aumenta; en términos de costo computacional, no obstante, el número de partículas representa es una limitación para la simulación de sistemas macroscópicos.

El procedimiento mediante el cual se genera el sistema periódico consiste en una traslación de coordenadas, es decir, la posición de la partícula  $i$  en alguna de las réplicas está dada por



$$\mathbf{r}_i^{(n_x, n_y, n_z)} = \mathbf{r}_i^{(0,0,0)} + L(n_x, n_y, n_z) \quad (2.34)$$

en donde  $L(n_x, n_y, n_z)$  indica la posición del centro de la réplica,  $(n_x, n_y, n_z) = \mathbf{n}$  son ternas de números enteros para la  $n$ -ésima réplica y  $L$  es el ancho de la caja.

En principio, es posible calcular las interacciones entre las moléculas de la celda primitiva y las moléculas de celdas arbitrariamente lejanas; sin embargo, el cálculo de interacciones se trunca en donde las contribuciones dejan de ser significativas. Por ejemplo, en el caso de las interacciones de tipo Lennard-Jones es posible calcular la energía entre pares dentro de un radio de corte  $r_c$  y para distancias mayores, la contribución de largo alcance se calcula por medio de

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} 4\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \\ &= \frac{8}{3} \rho \epsilon \sigma^3 \left\{ \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Se observa que si la energía potencial contiene términos de tipo  $r^n$  con  $(n \geq -3)$ , la integral de (2.35) diverge, e.g., las interacciones coulómbicas dependen de  $r^{-1}$  y éstas no admiten el cálculo de contribuciones de largo alcance como en (2.35).

### 2.3.2. Cálculo de contribuciones de largo alcance

Las interacciones entre cargas puntuales en el sistema periódico se calculan explícitamente de acuerdo con

$$U_{el} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|(\mathbf{r}_i + L\mathbf{n}) - \mathbf{r}_j|} \quad (2.36)$$

en donde el apóstrofo de la primer suma indica que los términos con  $i = j$  cuando  $\mathbf{n} = 0$  no se suman;  $|(\mathbf{r}_i + L\mathbf{n}) - \mathbf{r}_j|$  es la distancia entre la partícula  $i$  en la celda

$n$  y la partícula  $j$  de la caja de simulación y puede escribirse como  $|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|$ ;  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas de  $i$  y  $j$  respectivamente. La serie (2.36) es condicionalmente convergente lo que significa que el orden en el que se realiza la suma finita sobre las réplicas afecta el resultado. El método de las sumas de Ewald permite calcular (2.36) por capas esféricas respecto de la celda primitiva, esto es, para la celda primitiva  $n = 0$  y  $R_0 = 0$  mientras que para una celda arbitraria se tiene que  $R_p = |\mathbf{n}|$  con  $p = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . Así, (2.36) puede escribirse como

$$U_{el} = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{ij}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} \quad (2.37)$$

es decir, primero se suman las celdas con  $|\mathbf{n}| = 1$ ,  $[(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)]$ ; luego  $|\mathbf{n}| = \sqrt{2}$ ,  $[(\pm 1, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, \pm 1), (0, \pm 1, \pm 1)]$ , ..., etcétera.

En términos del potencial electrostático, en el arreglo periódico de cargas se tiene que

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_j^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|} \quad (2.38)$$

A partir del lento decaimiento de (2.38), el potencial electrostático puede separarse en dos partes [94]:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_C(\mathbf{r}) + \phi_\gamma(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

en donde  $\phi_C(\mathbf{r})$  incluye las contribuciones para distancias pequeñas y  $\phi_\gamma(\mathbf{r})$  para distancias grandes. Esta separación del potencial electrostático se realiza con base en una función auxiliar  $f(r)$  como se describe a continuación [94]:

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r}$$

donde  $f(r)/r$  es despreciable para distancias mayores a un radio de corte  $r \geq r_c$

y  $[1 - f(r)]/r$  decae lentamente. En el método de Ewald se elige la función error complementaria, esto es,

$$f(r) = \text{erfc}(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_r^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (2.40)$$

Así, los términos del potencial electrostático (2.39) son [95]

$$\phi_C(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N q_j \left\{ \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right\} \quad (2.41)$$

y

$$\phi_\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} \quad (2.42)$$

donde  $\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{n}$  y el parámetro  $\alpha$  pondera las contribuciones de estos términos ya que en  $\phi_C(\mathbf{r})$  aparece en el numerador de la exponencial y en  $\phi_\gamma(\mathbf{r})$  en el denominador de la exponencial (para valores de  $\alpha$  grandes  $\phi_C(\mathbf{r})$  mejora su exactitud mientras que para  $\phi_\gamma(\mathbf{r})$  el efecto es contrario). A partir de (2.41) y (2.42), las contribuciones del espacio real y recíproco del método de Ewald son, respectivamente,

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.43)$$

y

$$U(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\epsilon_0 L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \left| \sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \quad (2.44)$$

La ecuación (2.44) contiene términos de autointeracción que deben ser sustraídos, esto es,

$$U(\text{auto}) = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.45)$$

Finalmente es importante señalar que el sistema periódico se considera dentro de un medio continuo y que éste también contribuye a la energía del sistema. En un medio continuo de constante dieléctrica  $\epsilon_r$ , la contribución de los alrededores es

$$U^{(\text{alrededores})} = \frac{2\pi}{(1 + 2\epsilon_r)L^3} \left| \sum_j \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0} \mathbf{r}_j \right|^2 \quad (2.46)$$

En condiciones de frontera metálicas  $\epsilon_r = \infty$  y por tanto, la contribución de los alrededores desaparece. En el presente estudio se impusieron condiciones de frontera metálicas tanto en el disolvente puro como en la disolución. Como se muestra más adelante (sección 3.1.1), las funciones de distribución radial calculadas para el agua pura no mostraron diferencias significativas con respecto a la simulación de agua en condiciones dieléctricas (con  $\epsilon_r = 80$  y el modelo TIP4P [96]); en principio, las propiedades macroscópicas de equilibrio no dependen de las condiciones de frontera, no obstante, en el caso de la constante dieléctrica se ha observado que la convergencia de esta propiedad se ve afectada por el medio continuo, es decir, en condiciones metálicas los errores de la constante dieléctrica son mayores que en condiciones de vacío (i.e., con  $\epsilon_r = 1$ ) [97].

### 2.3.3. El método de Ewald en malla

En términos de una serie de Fourier, la ecuación (2.42) se escribe como

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.47)$$

cuyos coeficientes  $\phi(\mathbf{k})$  son

$$\phi(\mathbf{k}) = \left( \frac{1}{\epsilon_0 k^2} \right) e^{-k^2/4\sigma^2} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.48)$$

La suma  $\sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$  es una serie de Fourier para las cargas  $\rho(\mathbf{k})$  y el coeficiente  $\left(\frac{1}{\epsilon_0 k^2}\right) e^{-k^2/4\alpha^2}$ , define la función de influencia  $G(\mathbf{k})$ , es decir

$$\phi(\mathbf{k}) = G(\mathbf{k})\rho(\mathbf{k}) \quad (2.49)$$

La función de influencia tiene otras definiciones además de la que resulta en el método de Ewald [95]; en particular, en las presentes simulaciones se utilizó la función  $G(\mathbf{k})$  de Hokney y Estwood [94]. La función de influencia sólo se calcula al inicio de la simulación ya que se define directamente en el espacio recíproco y es independiente de las coordenadas de las partículas. El objetivo del método de Ewald en malla consiste en calcular (2.49) por medio de los eficientes algoritmos desarrollados para transformadas de Fourier rápidas (FFT)[84]. Con (2.49) se determina (2.47) y finalmente se calcula (2.44). En la figura se muestra el algoritmo del método de malla de las sumas de Ewald. El algoritmo inicia con una configuración inicial (posiciones y cargas), la función de influencia  $G(\mathbf{k})$  y los puntos de malla en la caja de simulación. La carga de las partículas se distribuye sobre los puntos de malla por medio de la función  $W(r_p - r_i)$  los cuales son polinomios optimizados para reproducir una distribución de carga aproximadamente gaussiana [94]. Una vez que se asigna la carga sobre la malla, se calcula la serie de Fourier para la distribución de carga sobre los puntos de malla; posteriormente el producto  $G \star \rho$  y por último, se realiza la antitransformada de Fourier del producto anterior para obtener el potencial eléctrico (2.49) y la energía  $U^{(k)}$  como

$$U^{(k)} = \frac{1}{2} \sum_{r_p} h^3 \rho(r_p) [G \star \rho](r_p) \quad (2.50)$$

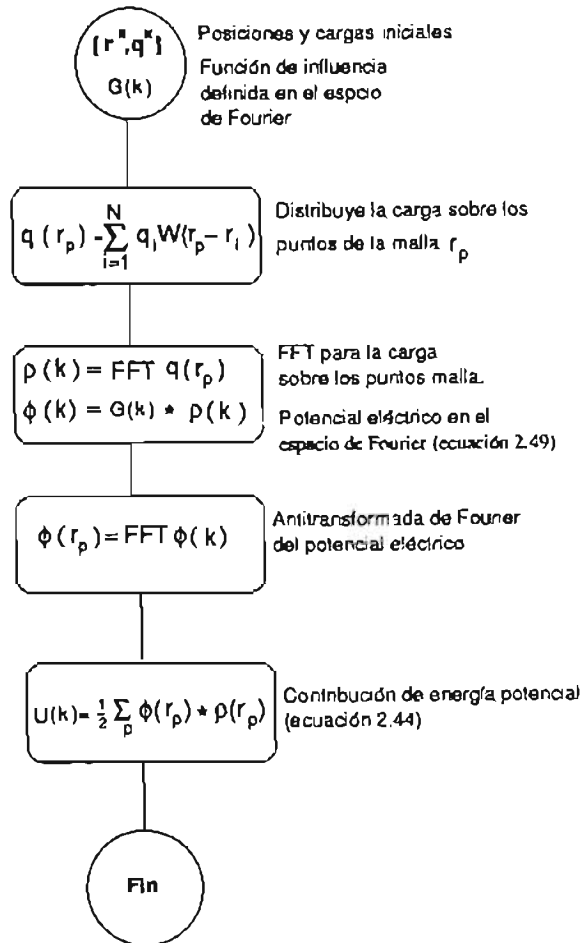


Figura 2.13: Algoritmo para el cálculo de  $U^k$  por medio del método de Ewald en malla.

## 2.4. Cálculo de propiedades

### 2.4.1. Entalpía de vaporización de agua

La entalpía de vaporización de un líquido se define como [98]:

$$\Delta H_{vap} = (U_{gas} - U_{liq}) + P(V_{gas} - V_{liq})$$

y representa el cambio de entalpía inherente a la disociación del líquido. Bajo la consideración del gas ideal y suponiendo que los estados internos (vibracionales, rotacionales y electrónicos) de las moléculas de agua en el líquido y en el gas son idénticos [63], la entalpía de vaporización  $\Delta H_{vap}^{agua}$  se puede calcular a partir de la energía  $U_{agua}$  (energía potencial total dividido entre el número de moléculas) y de  $V_{agua}$  (promedio del volumen molar en el líquido) como:

$$\Delta H_{vap}^{agua} = -(U_{agua} + PV_{agua}) + PV_{gas}^{id} = -H_{agua} + RT \quad (2.51)$$

En las presentes simulaciones se calculó el promedio de la entalpía de vaporización de agua (en kcal/mol) a través de la ecuación (2.51).

### 2.4.2. Entalpía de solvatación de NaCl

En el caso de la disolución la entalpía de vaporización se calculó por medio de

$$\Delta H_{vap}^{agua-NaCl} = -(U_{agua-NaCl} + PV_{agua-NaCl}) + PV_{gas}^{id} = -H_{agua-NaCl} + RT \quad (2.52)$$

Como se mencionó en la sección anterior, en este cálculo supone que las moléculas de agua no alteran sus grados de libertad internos y que el gas es ideal. La contribución  $U_{agua-NaCl}$  es el promedio sobre todas las partículas ( $N_{ag} + N_{+} + N_{-}$ ) y

representa la energía potencial de la disolución.  $\Delta H_{vap}^{agua-NaCl}$  es el cambio entálpico que resulta de llevar a la disolución agua-NaCl a la fase gas ideal. A partir de la resta  $\Delta H_{vap}^{agua-NaCl} - \Delta H_{vap}^{agua}$ , se encuentra el cambio de entalpía cuando los iones pasan de la disolución a la fase gas; por lo tanto, el cambio de entalpía que resulta de llevar a los iones del gas a la disolución (proceso de solvatación) es:

$$\Delta H_{solv} = -(\Delta H_{vap}^{agua-NaCl} - \Delta H_{vap}^{agua}) \quad (2.53)$$

Con la finalidad de comparar con información experimental [99], la entalpía de solvatación (2.53) fue extrapolada a una concentración 1 molal y suponiendo que  $\Delta H_{solv}$  la obedece la ley de Henry <sup>6</sup>. Con  $\Delta H_{vap}^{agua-NaCl}$  y la concentración molal de la disolución  $m_{dis}$ , la entalpía de la disolución extrapolada  $\Delta H_{vap,1m}^{agua-NaCl}$  es

$$\Delta H_{vap,1m}^{agua-nacl} = -\frac{\Delta H_{vap}^{agua-NaCl}}{m_{dis}} \quad (2.54)$$

y representa el cambio entálpico asociado con la formación de una disolución 1 molal a partir de la fase gas. Si ahora se resta  $\Delta H_{vap}^{agua}$  se encuentra la entalpía de solvatación extrapolada a una concentración 1 molal:

$$\Delta H_{solv,1m} = \Delta H_{vap}^{agua-NaCl} - \Delta H_{vap}^{agua} \quad (2.55)$$

En la sección de resultados, se compara la entalpía de solvatación extrapolada contra la información experimental.

---

<sup>6</sup>En términos de la entalpía, la ley de Henry establece que la entalpía de la disolución es proporcional a la concentración del soluto tomando como estado de referencia la entalpía del disolvente puro en iguales condiciones de presión y temperatura que la disolución [98]



### 2.4.3. Análisis de las contribuciones energéticas

La diferencia de energía entre la disolución y el disolvente es resultado de las interacciones agua-ion ( $E_{agua-Na^+}$  y  $E_{agua-Cl^-}$ ) y de los cambios que éstos provocan en el disolvente ( $E_{SS}$ ) [47, 90, 20]. En cuanto a las interacciones agua-ion, la energía puede separarse en dos contribuciones:

$$E_{agua-ion} = E_{X1} + E_{X2} \quad (2.56)$$

donde  $E_{X1}$  y  $E_{X2}$  ( $X=Na^+$ ,  $Cl^-$ ) representan la energía potencial en la primer capa y en el bulto respectivamente. El cambio de energía que resulta de la transferencia de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  de la fase gas a la disolución es

$$\Delta E_{solv} = E_{agua-Na^+} + E_{agua-Cl^-} + \Delta E_{SS} \quad (2.57)$$

donde  $\Delta E_{SS}$  es el cambio de energía del disolvente con respecto a su estado puro, es decir,

$$\Delta E_{SS} = E_{SS} - E_{SS}^* \quad (2.58)$$

El cambio de energía del disolvente en la disolución puede atribuirse a la formación de las esferas de solvatación como sugieren Chandrasekhar y colaboradores [47]. De acuerdo con estos autores, las contribuciones del cambio de energía del disolvente son  $E_{11}$  y  $E_{22}$  para la interacciones agua-agua en la primer capa de solvatación y el bulto respectivamente y  $E_{12}$  para las interacciones entre moléculas del bulto y las de la primer capa. En la sección de resultados se discuten las distintas contribuciones de la energía de solvatación (2.57). Cabe señalar que en las presentes simulaciones, se analizan las contribuciones de los iones individuales bajo la suposición de que la

moléculas de solvatación del cloro contribuyen como parte del bulto<sup>7</sup> en  $E_{22}^{Na^+}$  y, análogamente, las moléculas de solvatación del  $Na^+$  contribuyen como parte de las moléculas del bulto en  $E_{22}^{Cl^-}$ .

#### 2.4.4. Cálculo de funciones de distribución radial

A partir del cálculo de las funciones de distribución radial se observan algunas características de la solvatación. En la figura 2.14 se resume el procedimiento del cálculo de las funciones de distribución radial. El algoritmo parte de una configuración inicial, el contador del número de configuraciones de muestra  $ncg$ , el parámetro  $nn$  con el que se inicializa el histograma  $g(nbin)$  (si  $nn = 0$  el histograma se inicia de cero, de otra manera, se inicia con la frecuencias acumuladas) y el histograma  $gr(nbin)$  ( $nbin$  es un índice con el que se identifica la frecuencia para cada distancia). La siguiente parte del algoritmo es la acumulación de frecuencias: cuando dos moléculas se encuentran separadas una distancia  $r$ , se acumulan dos unidades a la frecuencia correspondiente (en la disolución, cuando la molécula de referencia es un ion, se acumula solo una unidad). En la última parte del algoritmo, se normaliza y promedia cada frecuencias del histograma  $gr(nbin)$ , es decir, se calcula en cociente de densidades  $\rho/\rho^d$  y se promedia sobre el número de configuraciones  $ncg$  y sobre el numero de moléculas de referencia [73, 59].

---

<sup>7</sup>Esta consideración se justifica debido a que la distancia entre los iones es tal que no se observan correlaciones entre el  $Na^+$  y las moléculas de solvatación del  $Cl^-$  y viceversa.

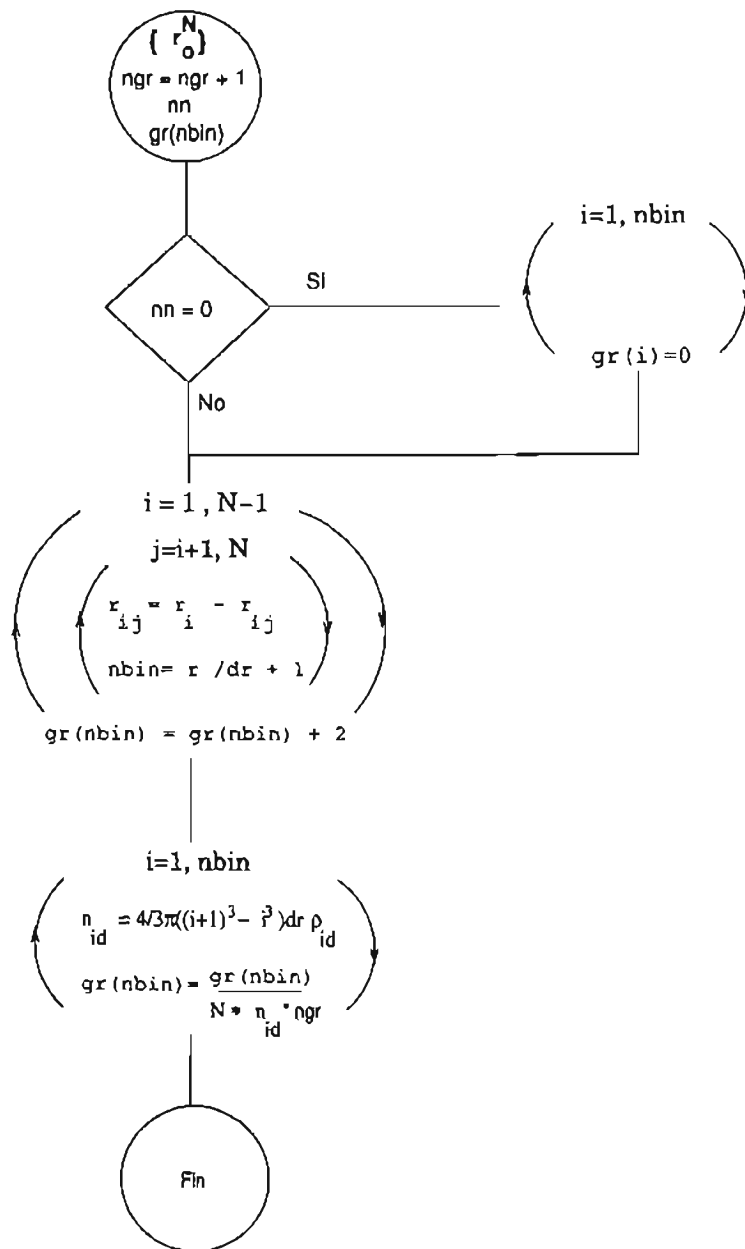


Figura 2.14: Algoritmo para el cálculo de las funciones de distribución radial

### 2.4.5. El número de coordinación

El número de coordinación es el número de moléculas que interaccionan directamente con el ion [3]. Este parámetro se calcula a partir de la función de distribución radial como

$$nc = 4\pi\rho_w \int_0^{r_s} r^2 g(r) dr \quad (2.59)$$

en donde  $r_s$  define el radio en el cual se ubica la primer capa de solvatación. En el caso del  $Na^+$ ,  $r_s$  se definió en la posición del primer mínimo de la función  $g_{ONa^+}$  (3.35 Å) mientras que en el caso del  $Cl^-$ , se definió en un valor de  $r_s = 3.84\text{Å}$  el cual corresponde a la posición del mínimo de la función experimental  $g_{OCl^-}$  [72].

### 2.4.6. Cálculo de orientaciones en la capa de solvatación

Los ángulos con los que definen las orientaciones de las moléculas de agua en la capa de solvatación  $R - \mu$  y  $R - HH$ , se presentaron en la figura 1.4. Más adelante se hace la distinción entre el ángulo  $R - \mu$  y el ángulo  $R - bis$  (i.e., bisector del ángulo H-O-H) ya que el momento dipolar de las moléculas alrededor del  $Cl^-$ , no se ubica sobre el eje de simetría de la molécula. Otra distribución útil es la que se obtiene con ternas agua-ion-agua como se ilustra en la figura 2.15 [61, 62]: el ángulo  $\alpha$  se forma por los sitios O-ion-O de 2 moléculas de agua de la capa de solvatación y el ion.

### 2.4.7. Cálculo de puentes de hidrógeno y momento dipolar

El número de puentes de hidrógeno por molécula fue calculado a partir de un criterio geométrico como se mostró en la figura 1.5. En el disolvente puro se calculó el promedio de puentes de hidrógeno por molécula y en la disolución, se calculó el

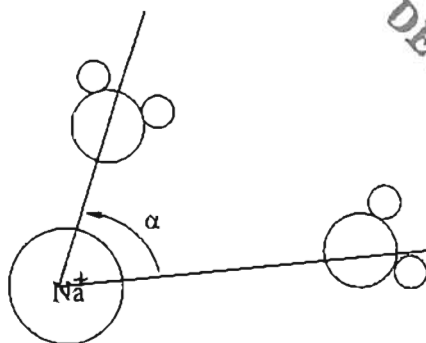


Figura 2.15: Definición del ángulo  $\alpha$  O-ion-O

número de puentes de hidrógeno por molécula como función de la distancia a  $R_{ONa^+}$  y  $R_{OCl^-}$ . Así mismo, en la disolución se calculó el promedio del momento dipolar del agua como función de la distancia  $R_{O-Na^+}$  y  $R_{O-Cl^-}$  con la finalidad el efecto de los iones sobre la polarización del disolvente.

#### 2.4.8. Cálculo de la energía libre de solvatación de los iones individuales

La energía libre de solvatación en escala absoluta para  $Na^+$  y  $Cl^-$ , fue calculada por medio de [49]

$$\Delta G_{solv} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(ze)^2}{R_{ion} + R_{max}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

donde  $R_{max}$ , es la posición del primer máximo de la función de distribución radial  $g_{ONa^+}$  para  $Na^+$  y  $g_{HCl^-}$  para  $Cl^-$ . El valor de  $\epsilon_r$  fue el experimental a 25°C (78.5).

## 2.5. Condiciones de inicio de la simulación

La simulación de agua pura y de la disolución fueron desarrolladas por medio de los procedimientos numéricos y modelos de interacción descritos en las secciones anteriores. La caja de agua fue definida para 500 moléculas orientadas al azar y ubicadas inicialmente en una malla FCC. Después de 20 millones de configuraciones, se sustituyeron dos moléculas de agua por los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$ ; así, la disolución tiene una concentración molal de 0.11. Durante los siguientes 25 millones de configuraciones en la disolución, se permitió la relajación del sistema dado que éste debe responder a la presencia de los iones.

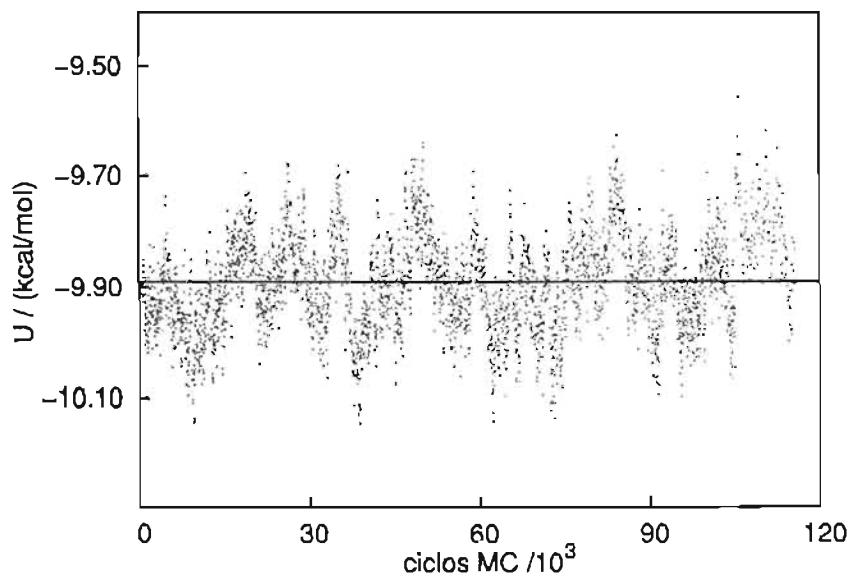


Figura 2.16: Evolución configuracional de la energía en agua.

La simulación del disolvente puro y de la disolución se continuaron de manera independiente durante 115 mil y 122 mil ciclos aproximadamente. En las figuras 2.16 y 2.17 se presentan, respectivamente, la evolución configuracional de la energía potencial del disolvente puro y la disolución. En estas gráficas, cada punto representa el

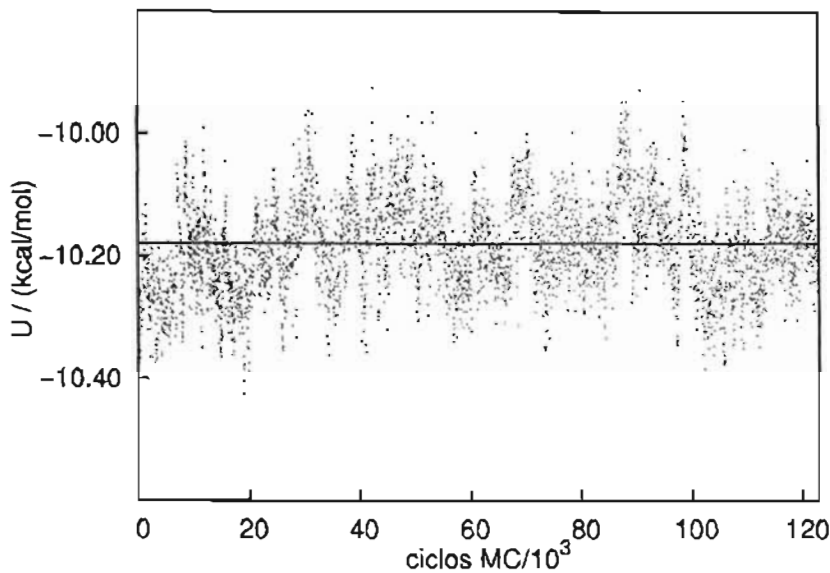


Figura 2.17: Evolución configuracional de la energía en en la disolución.

promedio de cada 30 ciclos (i.e., 15030 configuraciones) y la línea recta es resultado de un ajuste lineal energía *vs* ciclos MC. La pendiente de la recta es prácticamente cero ( $\sim 10^{-7}(\text{kcal/mol})/\text{cicloMC}$ ) lo cual indica que la energía fluctúa consistentemente alrededor de un valor promedio. Posteriormente se presentan los valores numéricos y se analizan las contribuciones de la diferencia  $\Delta U = U_{\text{disolucion}} - U_{\text{agua}}$ ; a continuación se describe brevemente la metodología para el cálculo de la desviación estándar del promedio.

### 2.5.1. Cálculo del error estadístico y el error estándar: método de los promedios por bloques

En virtud de que en el algoritmo Monte Carlo cada configuración se genera a partir de la anterior, las propiedades del sistema son similares a lo largo de una secuencia de estados, i.e., la fluctuación de una determinada propiedad persiste a lo largo de cierto número de configuraciones sucesivas. La estimación del número de configuraciones correlacionadas permite calcular el error estadístico de la simulación y por otro lado, la desviación estándar del promedio  $\sigma_{\langle U \rangle}$  ( $= \frac{\sigma_U}{\sqrt{N-1}}$ ) de manera confiable [59, 100].

La varianza de la energía puede ser calculada a partir de los puntos de las figuras 2.16 y 2.17 como

$$\sigma_U^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (U_i - \langle U \rangle)^2 \quad (2.60)$$

En la ecuación (2.60) se supone que los promedios  $U_i$  son independientes; sin embargo, hasta el momento no se ha determinado que los promedios de cada 30 ciclos MC son independientes.

Si la simulación es lo suficientemente larga y los promedios  $U_i$  son independientes, entonces la desviación estándar del promedio  $\frac{\sigma_U}{\sqrt{N-1}}$  debe ser prácticamente constante. Los promedios  $U'_i$  representativos de un mayor número de configuraciones puede ser calculados mediante la siguiente transformación [100]

$$U'_i = \frac{1}{2}(U_{2i-1} + U_{2i}) \quad (2.61)$$

en donde el número de datos se reduce a la mitad ( $N' = N/2$ ). De este modo, cada nuevo promedio  $U'_i$  es representativo del doble de configuraciones ya que resulta del



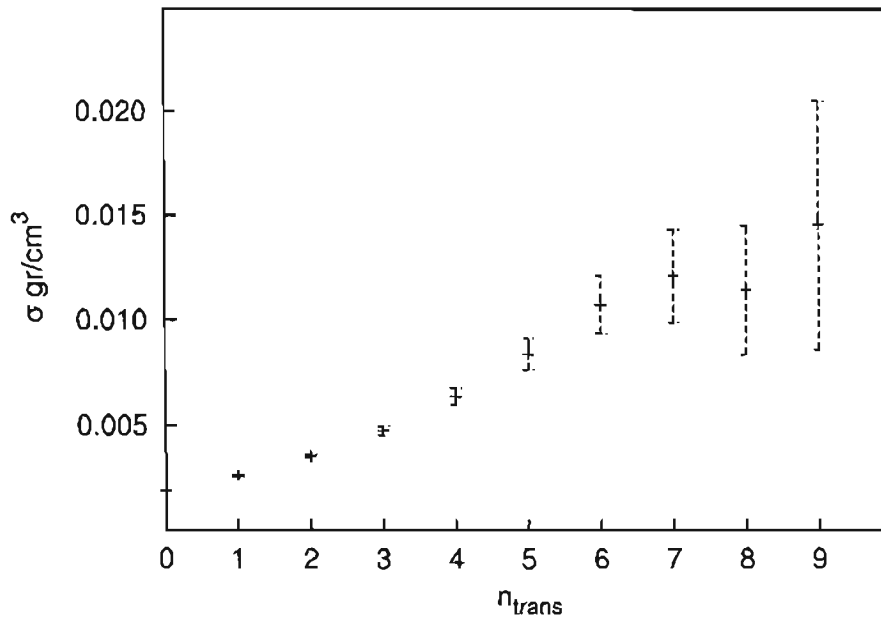


Figura 2.18: Desviación estándar del promedio de la energía en disolvente puro,  $\sigma_{\langle U \rangle} = 0,01 \text{ kcal/mol}$ .

promedio de dos bloques sucesivos. Estas transformaciones se continúan hasta que  $N' = 2$  calculando para cada conjunto  $\{U'_i\}$ , la desviación estándar del promedio y su error como

$$\sigma_{\langle U \rangle} = \frac{\sigma_U}{\sqrt{N' - 1}} \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{2(N' - 1)}} \right) \quad (2.62)$$

Para los últimos  $2^{11}$  promedios  $U_i$  en la simulación de agua, se realizaron 10 transformaciones (2.61) y en la figura 2.18, se presenta el error estándar del promedio como función del número de transformaciones  $n_{trans}$ . El valor de  $\sigma_{\langle U \rangle}$  en  $n_{trans} = 0$  corresponde al conjunto de datos sin transformar, se observa que  $\sigma_{\langle U \rangle}$  aumenta progresivamente hasta  $n_{trans} = 6$ . En este punto, los promedios  $\{U'_i\}$  son resultado

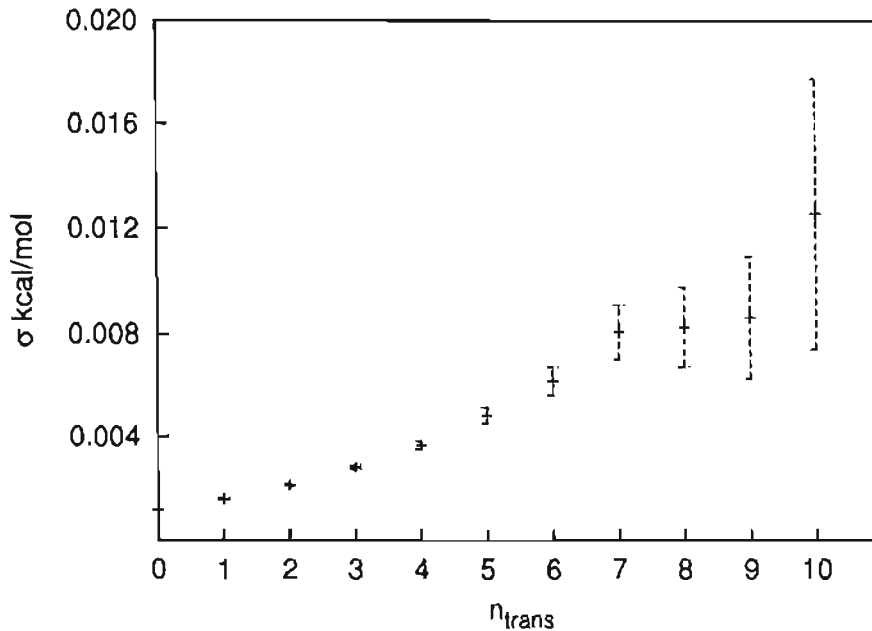


Figura 2.19: Desviación estándar del promedio de la energía en la disolución.  $\sigma_{\langle U \rangle} = 0,01 \text{ kcal/mol}$ .

de 64 elementos del conjunto inicial (i.e., datos de cada 1920 ciclos) y representan promedios independientes. Por otro lado, el error de  $\sigma_{\langle U \rangle}$ , de acuerdo con la ecuación (2.62), es inversamente proporcional a  $\sqrt{N' - 1}$  y por tanto, a medida que  $N'$  disminuye las barras de error se incrementan.

A partir del anterior análisis, la independencia estadística se logra cada 962 920 configuraciones en la caja de agua. Desafortunadamente no se cuenta con datos que permitan realizar comparaciones y evaluar la eficiencia del código; sin embargo, en términos del costo computacional que se requieren para implica la generación de casi un millón de configuraciones (aproximadamente un día de proceso en un procesador SGI-R12000), resultaría interesante analizar el error estadístico utilizando una menor tasa de aceptación a la que se fijó en las presentes simulaciones (40%). Una posible

alternativa para mejorar la eficiencia del código consiste en introducir, dentro del muestreo por importancia del método Monte Carlo, algún método de predisposición configuracional como los que se han propuesto recientemente en sistemas con alto grado de asociación [101, 102, 103].

En la Figura 2.19 se presenta  $\sigma_{\langle U \rangle}$  como función de  $n_{trans}$  para los últimos  $2^{12}$  promedios  $\{U_i\}$  en la disolución. En este caso se observa una mayor correlación ya que el valor constante dentro de las barras de error se define para  $n_{trans} = 7$ , esto es, la independencia estadística en la disolución se alcanza después de 3840 ciclos MC.

Por lo tanto, la desviación estándar del promedio para la energía del disolvente puro y la disolución, aproximadas al mismo número de cifras significativas, son equivalentes a 0.01 kcal/mol. Las desviaciones estándar del promedio que se presentan más adelante para las densidades y entalpías, fueron calculadas mediante el procedimiento descrito en esta sección.

Por último, en las gráfica se omitió el valor de  $\sigma_{\langle U \rangle}$  para la últimas transformaciones ( $n_{trans} = 10$  en agua y  $n_{trans} = 11$  en la disolución) debido a que no sigue la tendencia de los valores precedentes, es decir, la desviación estándar del promedio decae drásticamente. Este comportamiento se debe a que para el último conjunto de datos, sólo se cuenta con dos promedios  $\{U_i\}$  los cuales son independientes y cercanos al promedio total  $\langle U \rangle$ .

# Capítulo 3

## Resultados

### 3.1. Propiedades del disolvente

#### 3.1.1. Funciones de distribución radial de agua

En la figura 3.1 se compara la función de distribución radial  $g_{OO}$  obtenida en las presentes simulaciones contra la calculada con el modelo rígido TIP4P [96] y la obtenida por difracción de neutrones [104]. Como describen Head-Gordon y Hura [7], la función  $g_{OO}$  obtenida por difracción de neutrones y rayos X presentan características muy semejantes. A partir de la comparación entre experimentos de difracción y las predicciones de los modelos de interacción, se observan diferencias tanto en las posiciones como en las alturas de los máximos de la  $g_{OO}$  [105]. Entre los modelos que mejor reproducen las características experimentales de la  $g_{OO}$ , en condiciones ambiente, se encuentra el modelo TIP5P [106]. Sin embargo, a medida que la temperatura se modifica, los modelos polarizables permiten reproducir, por ejemplo, el efecto de la temperatura sobre las funciones de distribución radial [28] y la temperatura de densidad máxima del agua pura[26].

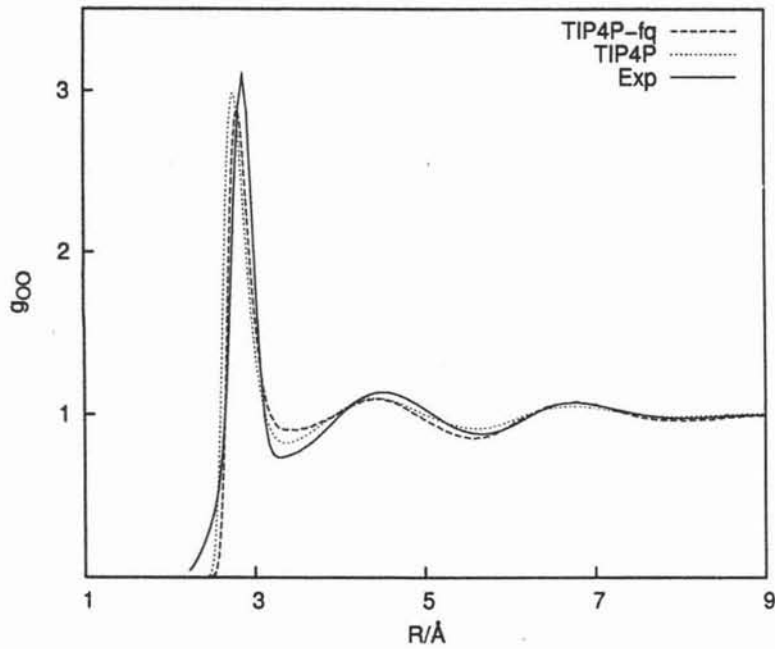


Figura 3.1: Comparación de la función de la distribución radial  $g_{OO}$  experimental [104] y los modelos TIP4P-fq (este trabajo) y TIP4P [96].

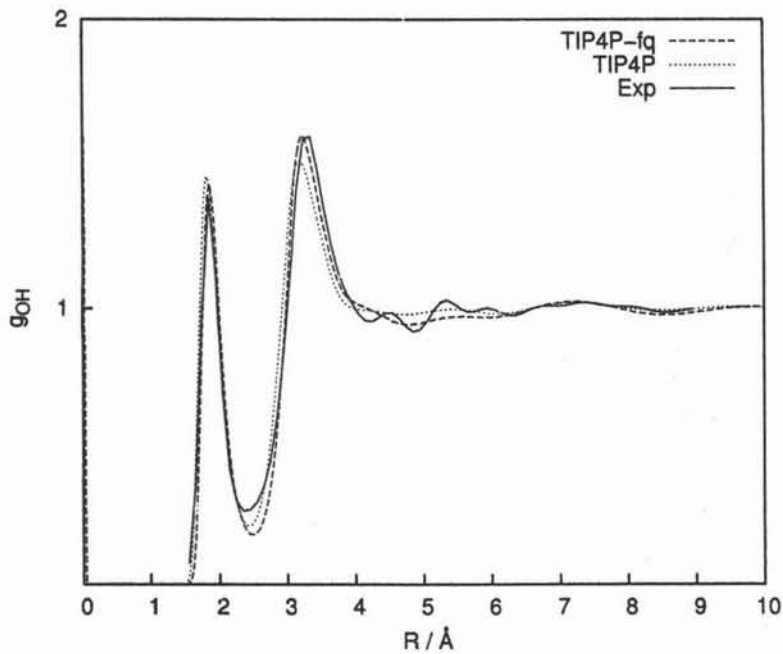


Figura 3.2: Comparación de la función de la distribución radial  $g_{OH}$  experimental [104] y los modelos TIP4P-fq (este trabajo) y TIP4P [96].

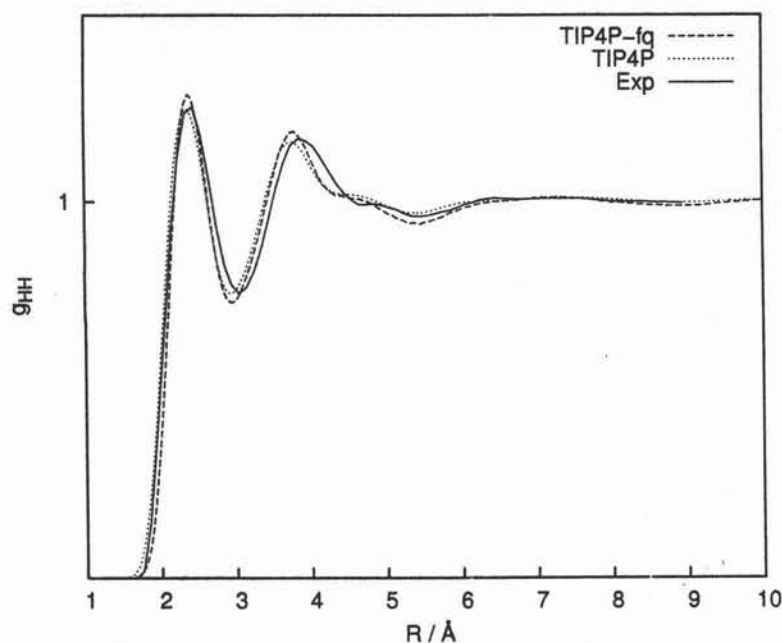


Figura 3.3: Comparación de la función de la distribución radial  $g_{OO}$  experimental [104] y los modelos TIP4P-fq (este trabajo) y TIP4P [96].

En ambos modelos se puede observar que las posiciones de los máximos están ligeramente desplazados a menores distancias. Las funciones  $g_{OH}$  y  $g_{HH}$  que se presentan en las figuras 3.2 y 3.3, también muestran máximos a menores distancias respecto a las funciones de distribución radial experimentales. Aún existen dudas sobre la confiabilidad de las características estructurales que aportan las funciones de distribución radial experimentales; en parte debido a las diferentes metodologías que se aplican para su determinación; sin embargo, se utilizan como una referencia experimental con la cual se se diseñan algunos potenciales de interacción de agua. Así, la función  $g_{OH}$  es representativa de la formación de los puentes de hidrógeno<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>La geometría óptima agua-agua presenta una separación O-H 1.88Å, es decir, cercana a la posición del primer máximo de  $g_{OH}$ .

Es interesante señalar que en estudios recientes se ha encontrado que la presencia de iones afecta la estabilidad de los puentes de hidrógeno [107]: cuando el cation interactúa con el átomo de oxígeno de la molécula donadora del H, el puente de hidrógeno se estabiliza; por otro lado, si un anion se une al hidrógeno disponible de la molécula donadora, el puente de hidrógeno se debilita; finalmente, cuando el anion se une a un hidrógeno de la molécula aceptora del H, se favorece la estabilidad del puente de hidrógeno. La relación entre la estructura, los puentes de hidrógeno, la polarización de las moléculas y la constante dieléctrica es un esencial para la comprensión del comportamiento del agua a nivel molecular [8, 108, 109].

### 3.1.2. Momento dipolar y puentes de hidrógeno

En la figura 3.4 se observa la evolución configuracional de  $\mu_{H_2O}$  y se observa que, en efecto, el momento dipolar por molécula oscila consistentemente alrededor de 2.63D. El valor del momento dipolar en simulación es objeto de debate ya que se encuentran valores entre 2.4 y 3.0D [26, 6]. En los modelos polarizables, las moléculas de agua no solo incrementan su momento dipolar con respecto a la fase gas sino que las moléculas, pueden modular las interacciones a partir de las fluctuaciones del momento dipolar. En la figura 3.5 se muestra la distribución del momento dipolar de las moléculas de agua en las presentes simulaciones.

En la figura 3.6 se muestra la evolución configuracional del número de puentes de hidrógeno  $n_{HB}$ , en este caso se observan fluctuaciones alrededor de 3.63 puentes de hidrógeno por molécula. En la estructura del hielo las moléculas forman 4 puentes de hidrógeno, es decir, a 25°C y 1 atm las moléculas de agua forman entre 3 y 4 puentes de hidrógeno. En el cuadro 3.1 se comparan el número de puentes de hidrógeno y el momento dipolar de las presentes simulaciones con estudios previos.

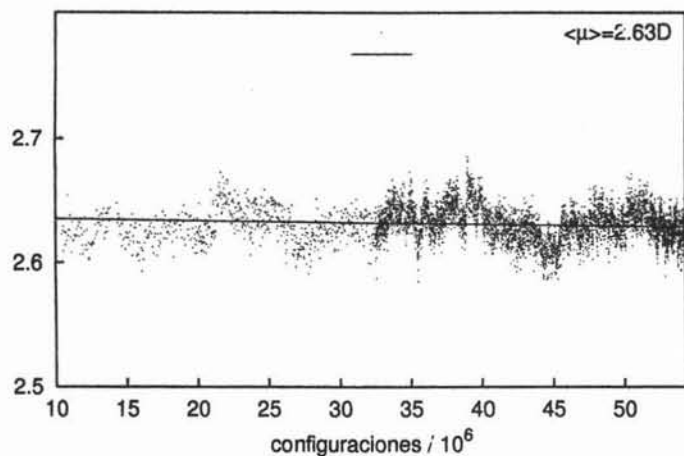


Figura 3.4: Evolución configuracional de  $\mu_{H_2O}$  en agua

Por medio del cálculo de  $\mu_{H_2O}$  como función de la distancia a una molécula referencia (agua,  $Na^+$  o  $Cl^-$ ), se observa el efecto del soluto sobre la distribución de carga del disolvente. La figura 3.7 muestra el comportamiento de  $\mu_{H_2O}$  en perspectiva con la función de distribución  $g_{OO}$ . Los primeros vecinos alcanzan un momento

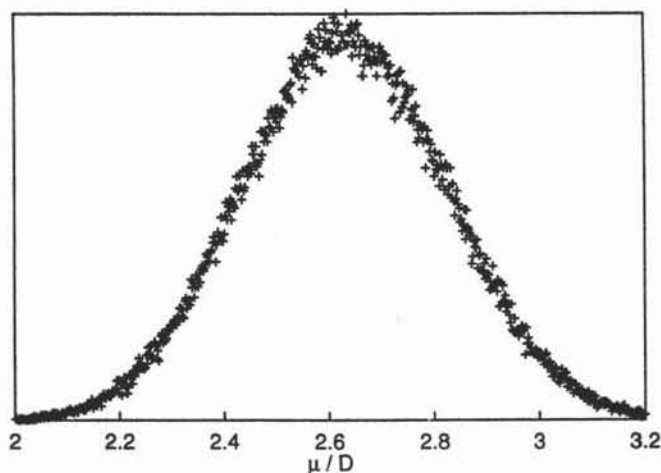


Figura 3.5: Distribución de la magnitud del momento dipolar por molécula a 25° y 1atm



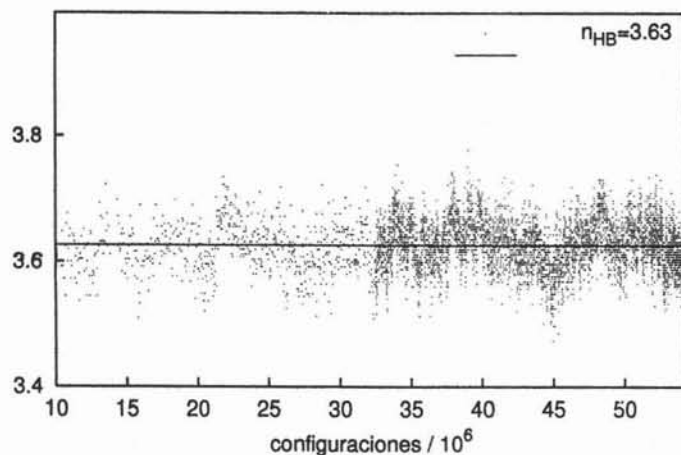


Figura 3.6: Evolución configuracional de  $n_{HB}$  en agua

Cuadro 3.1: Comparación de  $\mu_{H_2O}$  y  $n_{HB}$  con estudios previos

modelo	$n_{HB}$	$\mu/D$
este trabajo	3.63	2.63
TIP4P-fq	3.68 <sup>a</sup>	2.60 <sup>a</sup>
TIP4P-fq		2.62 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ref. [24] ; <sup>b</sup> Ref. [23]

dipolar de  $\sim 3.2D$ <sup>2</sup>; sin embargo, el valor de  $\mu_{H_2O}$  en el bulto se recupera a sólo 2 diámetros de moleculares ( $\sim 6\text{\AA}$ ). Cabe hacer notar que la posición del mínimo y el segundo máximo de  $\mu_{H_2O}$  coincide con el mínimo y segundo máximo de  $g_{OO}$ , es decir, las moléculas de la segunda capa tienen un mayor momento dipolar con respecto al bulto; por tanto, la polarización de las moléculas de la segunda capa

<sup>2</sup>Por medio de un modelo inductivo que incluye hasta hexadecapolos, se encuentra que  $\mu_{H_2O}$  en hielo 1h es de 3.09D [19]; en un estudio de simulación del hielo 1h, con el modelo polarizable flexible MCDHO, el valor de  $\mu_{H_2O}$  es de 3.25D [109].

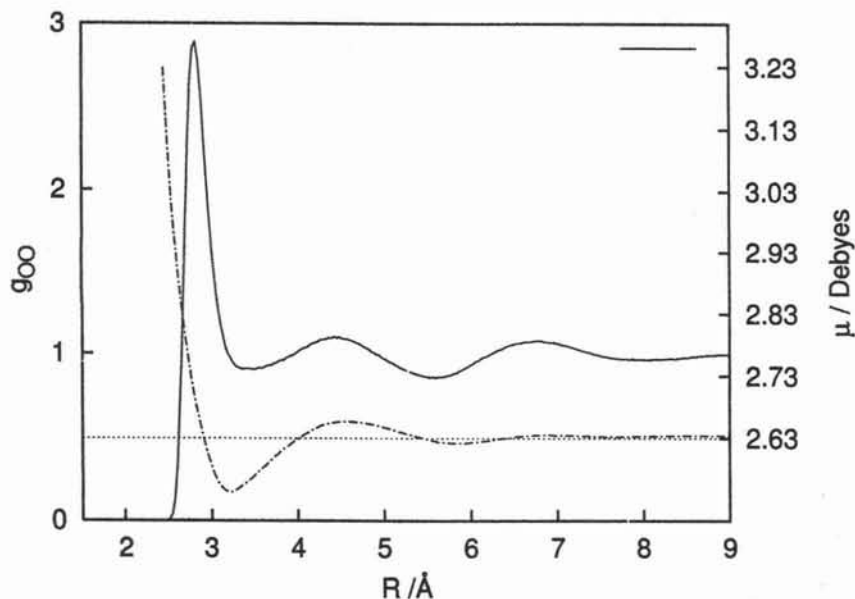


Figura 3.7: Promedio radial de  $\mu_{H_2O}$ . El valor constante corresponde al promedio en el bulto.

puede contribuir al apantallamiento del campo eléctrico del ion.

En la figura 3.8 se muestra el promedio radial del número de puentes de hidrógeno por molécula ( $n_{HB}$ ) en yuxtaposición con  $g_{OO}$ . Los primeros vecinos pierden casi un puente de hidrógeno respecto del bulto<sup>3</sup>. En la zona de la segunda capa, se observa un ligero incremento del  $n_{HB}$  con respecto al bulto de modo análogo al comportamiento de  $\mu_{H_2O}$  (ver Figura 3.7). Recientemente se ha encontrado que la constante dieléctrica se relaciona con la formación de puentes de hidrógeno en el líquido [108], es decir, es posible calcular la constante dieléctrica a partir de  $n_{HB}$  por molécula: se estima que a 100°C se conserva el 80% de los puentes de hidrógeno presentes en hielo.

<sup>3</sup>La disminución del número de puentes en esta zona se debe a que la molécula de referencia no fue considerada para contar puentes de hidrógeno. Este criterio fue el mismo cuando se contaron los puentes de hidrógeno respecto a los iones  $Na^+$  o  $Cl^-$ .

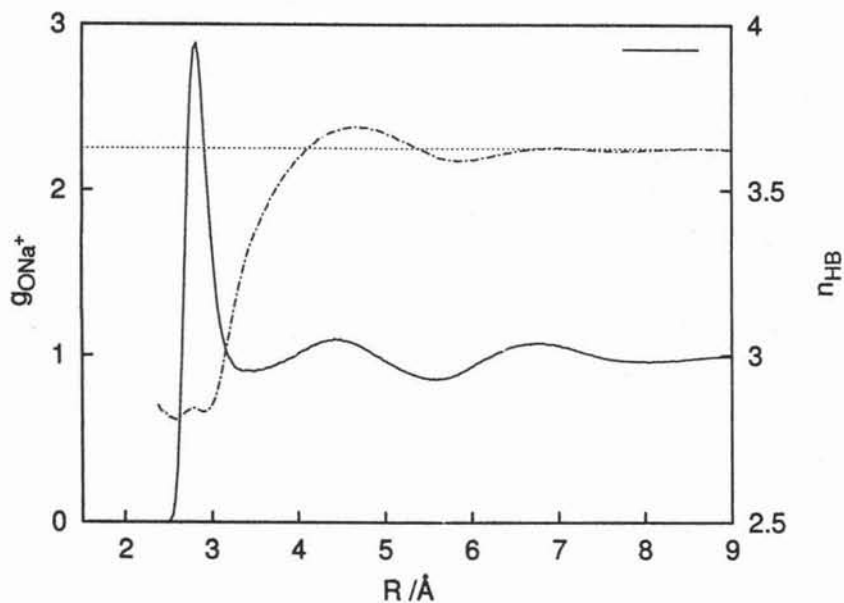


Figura 3.8: Promedio radial de  $n_{HB}$ . El valor constante corresponde al promedio en el bulto.

Por tanto, es interesante establecer la forma en la que se relacionan los puentes de hidrógeno y el momento dipolar ya que son dos de las características de las moléculas que influyen, por ejemplo, en el valor de la constante dieléctrica[108, 26, 109].

## 3.2. Propiedades de la disolución

### 3.2.1. Densidad, energía y entalpía

Cuadro 3.2: Comparación de propiedades del disolvente puro y de la disolución a 25° y 1 atm

	agua		disolución	
	este trabajo	Exp <sup>a</sup>	este trabajo	Exp <sup>b</sup>
$U/(kcal/mol)$	$-9.89 \pm 0.01$	-9.92	$-10.18 \pm 0.01$	
$\rho/(g/cm^3)$	$1.009 \pm 0.001$	0.997	$1.014 \pm 0.002$	1.002
$\Delta H_{vap}/(kcal/mol)$	$10.27 \pm 0.01$	10.51	$10.55 \pm 0.01$	

<sup>a</sup>Referencia [110]; <sup>b</sup> Referencia [99]

En el cuadro 3.2 se comparan los promedios de densidad, energía<sup>4</sup> y entalpía de vaporización del disolvente puro y de la disolución. Con respecto al disolvente puro, como se podía anticipar, en la disolución se observa una energía potencial más atractiva, una mayor densidad y una mayor entalpía de vaporización. Como se describe en la sección 2.4, la entalpía de vaporización representa el costo energético para llevar a las moléculas de la fase líquida a la fase gas (ideal). Por lo tanto, la diferencia de entalpías de vaporización  $\Delta H_{vap}^{agua-NaCl} - \Delta H_{vap}^{agua}$  representa la energía necesaria para llevar al par NaCl de la disolución y a la fase gas, es decir, el proceso inverso para la solvatación del par NaCl. Con la finalidad de comparar con la entalpía de solvatación estándar, es necesario estimar la entalpía de la disolución para una concentración 1

<sup>4</sup>En las simulaciones desarrolladas por Medeiros y Costas con el modelo (TIP4P-fq) [24], se encuentra una energía de agua (a 25°C y 1 atm) de -10.07 kcal/mol, ligeramente más atractiva que en las presentes simulaciones. Esta diferencia puede atribuirse a los distintos criterios de optimización de cargas ya que Medeiros y Costas, optimizaron las cargas de la molécula que se desplaza mientras que en este trabajo, se optimizaron las cargas dentro de un radio de corte.

molal como se describe en la sección 2.4. Así, para una disolución 1 molal a 25° y 1 atm, se estima una entalpía de vaporización  $\Delta H_{vap}^{1m,agua-NaCl} = 94.6 \pm 0.1$  kcal/mol. Por medio de la diferencia  $\Delta H_{vap}^{agua} - \Delta H_{vap}^{1m,agua-NaCl}$ , se encuentra la entalpía de solvatación estándar a partir de los resultados de la simulación. En el cuadro 3.3 se compara la entalpía estándar calculada en este trabajo contra la entalpía estándar experimental [99]; así, en la simulación se encuentra que la disolución de 1 mol de NaCl libera un 13 % menos entalpía que lo que se reporta experimentalmente.

Cuadro 3.3: Cambio de energía potencial  
y entalpía de solvatación estándar

Propiedad	calculado	Exp [99]
$\Delta U/(kcal/mol)$	$-0.29 \pm 0.02$	
$\Delta H_{sol}^o/(kcal/mol)$	$-84.4 \pm 0.1$	$-97.34^a$

<sup>a</sup> Referencia [99]

En el cuadro 3.3 también se muestra el cambio de energía que inducen los iones. La menor energía potencial en la disolución surge de dos contribuciones fundamentalmente: las interacciones electrostáticas ion-agua y de la distribución espacial y polarización del disolvente alrededor de los iones[20].

Como se describe en la siguiente sección, las capas de solvatación fueron definidas de acuerdo con las posiciones de los mínimos de las funciones de distribución radial agua-ion. Las figuras 3.9 y 3.10 muestran, respectivamente para  $Na^+$  y  $Cl^-$ , la distribución del número de moléculas en la capa de solvatación a lo largo de la evolución configuracional de la disolución<sup>5</sup>. En la capa de solvatación del  $Na^+$  se ubican prefe-

<sup>5</sup> Periódicamente se guardaron las configuraciones de la caja de simulación, tanto del disolvente puro como de la disolución con la finalidad de realizar inspecciones visuales y cálculos adicionales.

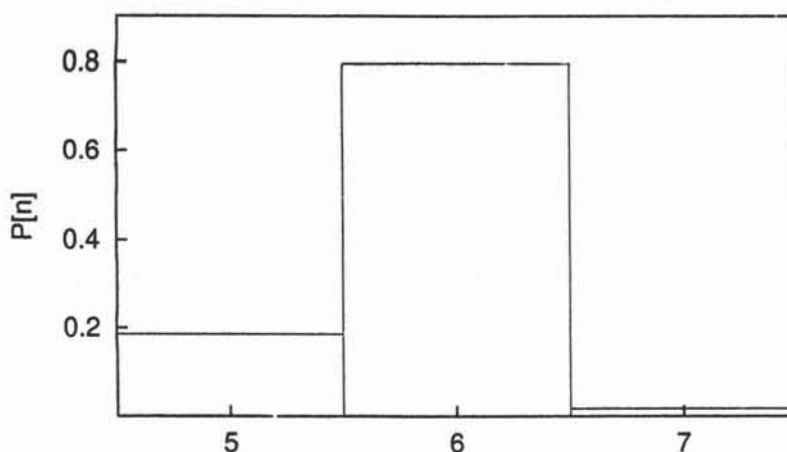


Figura 3.9: Distribución del número de moléculas de agua en la capa de solvatación de  $Na^+$

Cuadro 3.4: Contribuciones del  $Na^+$  a la energía de disolución (kcal/mol)

n	$E_{X1}$	$E_{11}/n$	$E_{X2}$	$E_{12}/n$	$E_{22}/(N - n)$	$E_{X1} + E_{X2}$	$E_{X1} + E_{11}/n$
5	-109.16	16.22	-21.34	-21.67	-9.52	-130.50	-92.94
6	-119.88	14.96	-17.41	-21.17	-9.53	-137.29	-104.92
7	-117.66	12.38	-17.06	-20.56	-9.53	-134.72	-105.28

rentemente 6 moléculas de agua mientras que, alrededor del  $Cl^-$ , la distribución es muy amplia con una mayor frecuencia para 6 y 7 moléculas.

El análisis de energía, para las aquellas configuraciones con  $n=5, 6$  o  $7$  moléculas dentro de la primer capa del  $Na^+$  y del  $Cl^-$ , se realizó de acuerdo con las siguientes contribuciones:  $E_{X1}$  y  $E_{X2}$  respectivamente para las interacciones ion-agua de la primer capa y el bulto;  $E_{11}$ ,  $E_{22}$  y  $E_{12}$  respectivamente para el disolvente en la primer capa, en el bulto y para las moléculas de la primer capa y del bulto. En los cuadros 3.4 y 3.5 se muestran las correspondientes contribuciones para el  $Na^+$  y el  $Cl^-$ . Se

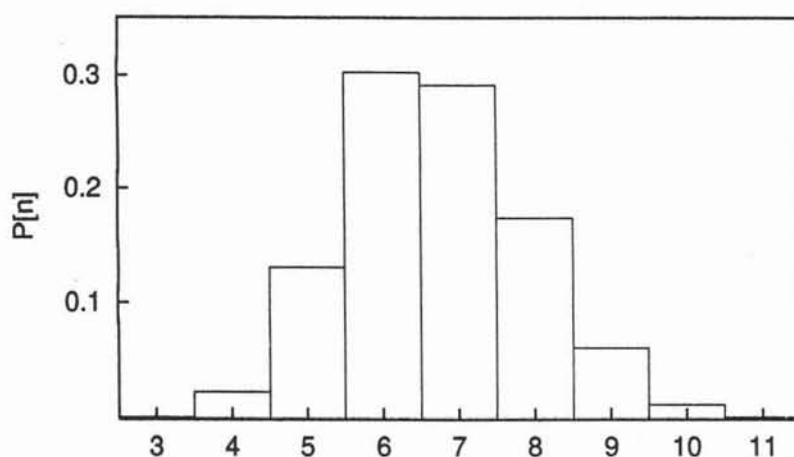


Figura 3.10: Distribución del número de moléculas de agua en la capa de solvatación de  $Cl^-$

Cuadro 3.5: Contribuciones del  $Cl^-$  a la energía de disolución (kcal/mol)

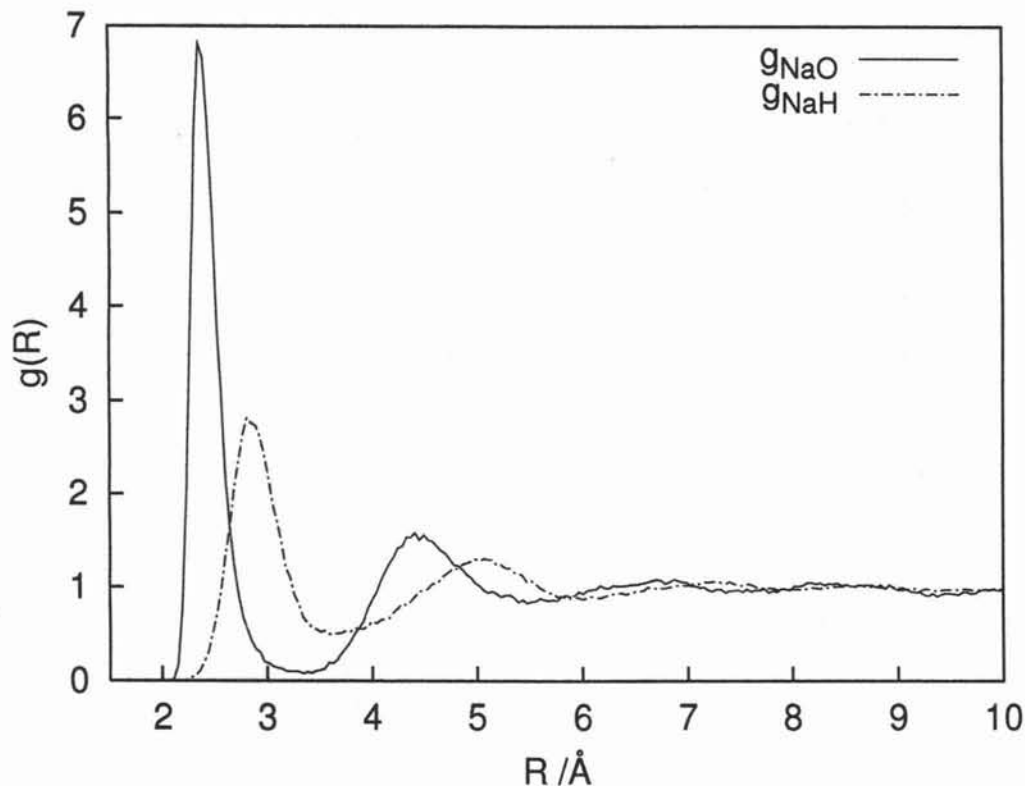
n	$E_{X1}$	$E_{11}/n$	$E_{X2}$	$E_{12}/n$	$E_{22}/(N-n)$	$E_{X1} + E_{X2}$	$E_{X1} + E_{11}/n$
5	-84.40	13.50	-53.30	-22.10	-9.53	-137.70	-70.90
6	-92.90	12.40	-47.30	-21.80	-9.50	-140.20	-80.50
7	-94.50	10.80	-43.40	-21.60	-9.49	-137.90	-83.70

observa que en ambos iones,  $E_{X1}$  es atractiva, predominante con respecto al resto de contribuciones y, comparativamente, de mayor magnitud para el ion  $Na^+$ . Así mismo,  $E_{X2}$  indica que existe una interacción significativa entre el ion y las moléculas del bulto. Sin embargo, esta contribución es mayor en el caso del  $Cl^-$  lo cual sugiere que la primer capa del  $Na^+$ , apantalla más eficientemente la interacción del sodio con el bulto. No obstante que se observan diferencias de  $E_{X1}$  y  $E_{X2}$ ,  $E_{X1} + E_{X2}$  es cercana en ambos iones. En cuanto a las interacciones agua-agua en la primer capa de solvatación,  $E_{11}/n$  es menos repulsiva en el  $Cl^-$  lo cual se relaciona con el tipo de

carga y tamaño de este ion, como se describe mas adelante, el modo de coordinación del agua permite una interacción favorable para que las moléculas de la primer capa formen puentes de hidrógeno. Por otro lado,  $E_{22}/(N - n)$  es semejante en ambos iones debido a que las moléculas del bulo están afectadas por la presencia tanto del  $Na^+$  como del  $Cl^-$ . Por ultimo,  $E_{12}/n$  es similar en ambos iones y, como será evidente en secciones más adelante, es significativa la contribución atractiva debido a la polarización que inducen los iones sobre las moléculas de agua en la primer capa.



## 3.2.2. Estructura de la capa de solvatación

Solvatación de  $Na^+$ Figura 3.11: Funciones de distribución radial  $g_{ONa^+}$ ,  $g_{HNa^+}$ 

En la figura 3.11 se muestran las funciones de distribución radial  $g_{ONa^+}$  y  $g_{HNa^+}$  obtenidas en el presente estudio.

En el cuadro 3.6 se comparan la posición y altura del primer máximo y mínimo de  $g_{ONa^+}$  con estudios de simulación previos. Por diferencia de las posiciones de los máximos de  $g_{OO}$  y de  $g_{ONa^+}$ , se encuentra que el radio iónico del  $Na^+$  en disolución es de  $0.95 \text{ Å}$ [42]. El perfil que se observa en ambas funciones de distribución indica claramente la formación de dos capas de solvatación. Como se puede anticipar a partir del modo de coordinación  $Na^+$ -agua, el primer máximo de  $g_{HNa^+}$  aparece a una

Cuadro 3.6: Pares ordenados posición (en Å) y altura

de la función de distribución radial $g_{ONa^+}$		
método/modelo	1er máximo	1er mínimo
presente estudio	(2.36,6.81)	(3.35,0.09)
MD/MCY <sup>a</sup>	(2.29,8.5)	(3.1,0.1)
MC/TIP4P <sup>b</sup>	(2.29,9.0)	(3.1,0.1)

<sup>a</sup>Referencia [65]; <sup>b</sup>Referencia [111]

mayor distancia que el primer máximo de  $g_{ONa^+}$ ; estas posiciones indican que los átomos de oxígeno interactúan directamente con el  $Na^+$  mientras que los hidrógenos se dirigen hacia la disolución.

El análisis de la primer capa de solvatación del  $Na^+$  se llevó a cabo dentro de una esfera centrada en el  $Na^+$  con un radio de 3.35Å, es decir, la primer capa de solvatación se definió en la posición del primer mínimo de la  $g_{ONa^+}$ . El segundo máximo de  $g_{ONa^+}$  aparece a 4.4 Å e indica una correlación significativa entre el  $Na^+$  y las moléculas de la segunda capa de solvatación. En esta zona, más adelante se muestra que las moléculas del disolvente presentan un mayor momento dipolar que en agua pura y una mayor tendencia para formar puentes de hidrógeno (ver sección 3.2.3).

En la figura 3.12 se observa que el promedio de moléculas de disolvente, como función de la distancia  $R_{ONa^+}$ , presenta una meseta para un valor de 5.7; por lo tanto, el número de coordinación que se encuentra para el  $Na^+$  en la presente simulación es de 5.7. La formación de la meseta se debe a que la zona del primer mínimo de  $g_{ONa^+}$  contribuye poco al promedio de moléculas entre la primera y la segunda capas, es decir, el mínimo define una zona de baja densidad del disolvente.

En configuraciones con  $n = 5$  y  $6$  alrededor del  $Na^+$  (las configuraciones de mayor

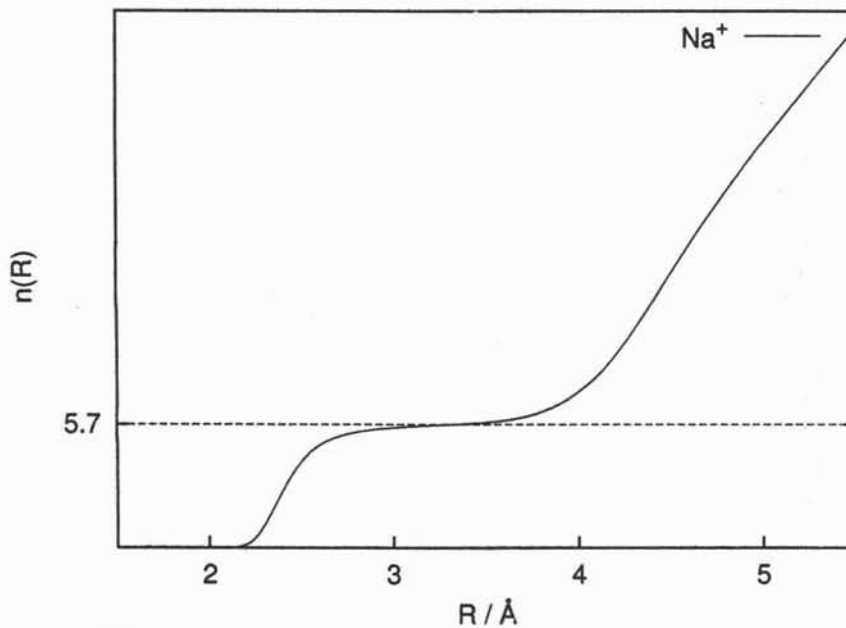


Figura 3.12: Número promedio de moléculas de agua

$n(R)$  vs distancia  $R_{O_{Na}}$

frecuencia según la distribución de la figura 3.9), se calcularon las frecuencias para los ángulos  $R-\mu$  y  $R-HH$  (ver figura 1.4). La figura 3.13 muestra las distribuciones  $P[\theta]$ ,  $P[R_{ONa}-HH]$  (ángulos  $R-\mu$  y  $R-HH$  de la figura 1.4 respectivamente) y  $P[O-Na^+-O]$  (ángulo de  $O-Na^+-O$  de la figura 2.15). En la distribución (a) los máximos principales aparecen a  $60^\circ$  y  $65^\circ$  para  $n=5$  y  $n=6$  respectivamente; en (b) se observa un máximo consistente alrededor de  $90^\circ$  y, finalmente, la distribución (c) presenta ángulos en un amplio intervalo, no obstante, se pueden distinguir altas frecuencias relativas para ángulos  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  y un hombro a  $160^\circ$ . En comparación con la estructura de la figura 1.6, la distribución (c) es congruente con un arreglo aproximadamente octaédrico en donde se encuentran ángulos  $O-Na^+-O$  de  $\sim 90^\circ$  y de  $\sim 180^\circ$  grados principalmente.

La inclinación del plano de la molécula que se observa en la distribución (a), ha sido reportada en estudios de simulación con modelos rígidos de agua:  $62.4^\circ$  con el

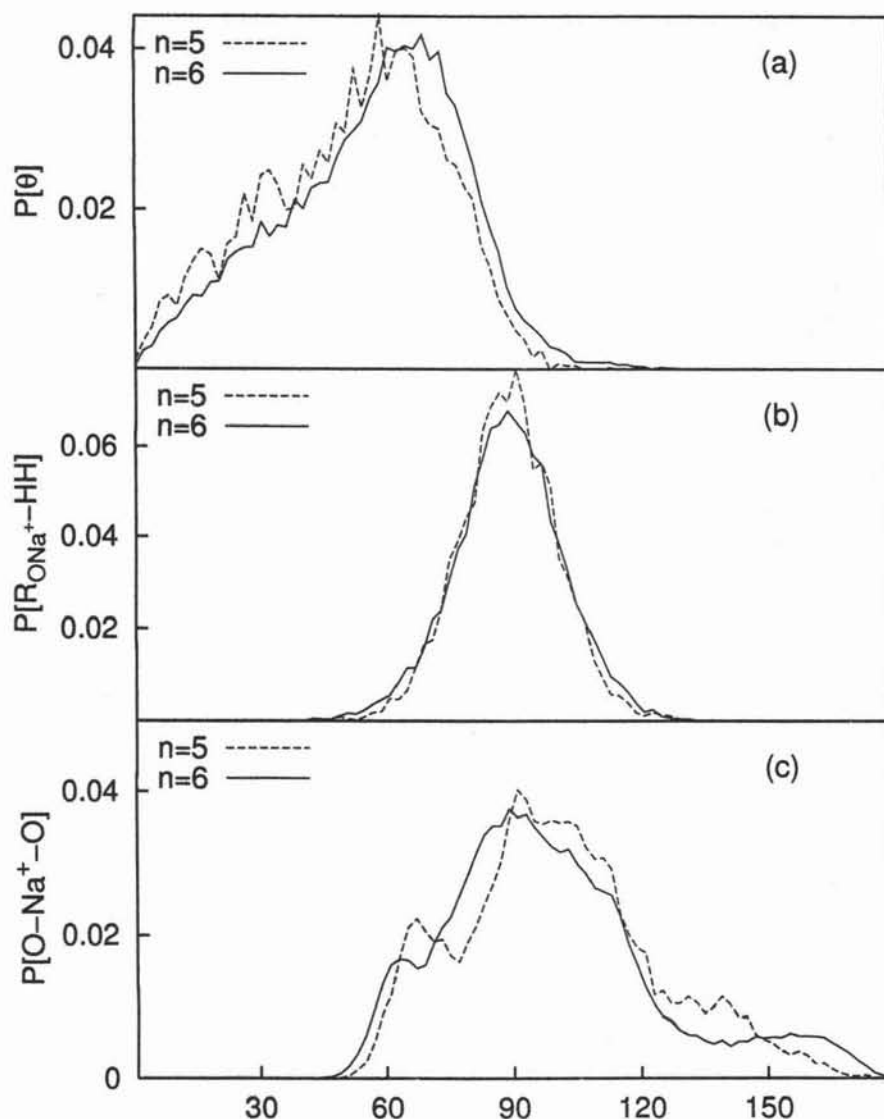


Figura 3.13: Distribución de ángulos en primer capa de solvatación.

modelo TIP4P [42] y de 20 a 40 con el modelo MCY [68]. Sin embargo, a partir de optimizaciones de geometría de cúmulos  $Na^+(H_2O)_{1-4}$  a nivel MP2 [67], la inclinación del plano de la molécula no se observa; por ejemplo, en la figura 3.14 se puede notar que ninguna de las moléculas de disolvente presentan la inclinación del plano del agua. Por tanto, a diferencia de lo que se observa en fase gas, en la disolución, las moléculas de agua en la primer capa de solvatación tienden a inclinar el plano

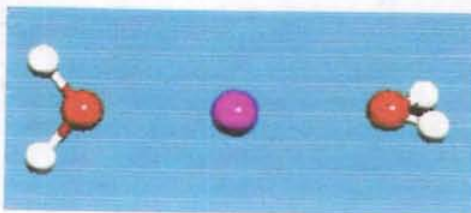


Figura 3.14: Geometría óptima del cúmulo  $Na^+(H_2O)_2$ [67]

de la molécula lo que (como se describe en la sección 3.2.3) favorece la formación de un puente de hidrógeno con moléculas donadoras de la segunda capa.

Con respecto a los ángulos que forman los átomos de hidrógeno con  $R_{ONa^+}$ , se observa que tanto en los cúmulos  $Na^+(H_2O)_{1-4}$  como en la disolución los hidrógenos se ubican perpendiculares a  $R_{ONa^+}$ , es decir, los centros de carga positiva repelen al  $Na^+$  en igual proporción.

Con fines comparativos, se optimizó la geometría de un cúmulo  $Na^+(H_2O)_6$  por medio de los potenciales de interacción utilizados en las presentes simulaciones.

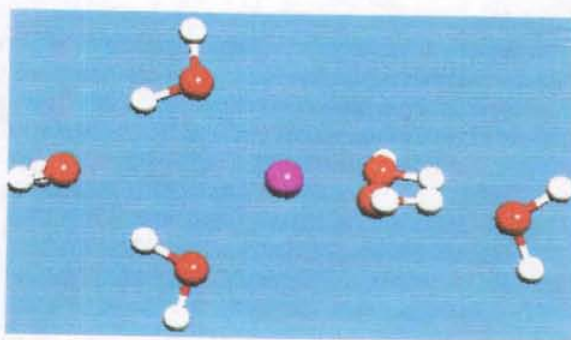


Figura 3.15: Geometría óptima del cúmulo  $Na^+(H_2O)_6$

La optimización se realizó por medio del método Monte Carlo (disminuyendo la temperatura hasta encontrar las posiciones de energía potencial mínima [112]). En la figura 3.15 se observa la geometría del cúmulo  $Na^+(H_2O)_6$ , las 4 moléculas más cercanas forman un tetraedro (lo cual es congruente con la geometría optima para el cúmulo  $Na^+(H_2O)_4$  en fase gas [67]) mientras que las dos restantes ocupan posiciones a mayores distancias del  $Na^+$ . Más adelante en la sección 3.2.5, se presentan algunas configuraciones representativas de la capa de solvatación del  $Na^+$  en la disolución.

Solvatación de  $Cl^-$ 

En la figura 3.16 y 3.17 se comparan la función de distribución radial  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$  calculadas en la presentes simulaciones contra las obtenida en experimentos de difracción de neutrones[72].

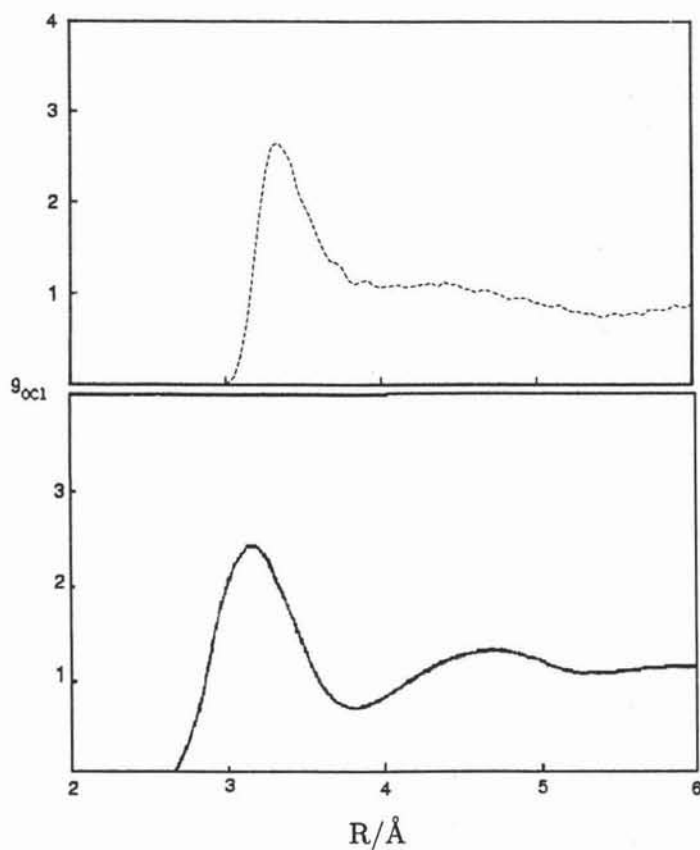


Figura 3.16: Función  $g_{OCl^-}$  calculada en este trabajo (arriba) y la experimental (abajo) [72]

En ambas funciones,  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$ , se observan diferencias con respecto a los experimentos de difracción: los máximos de las funciones de distribución calculadas se encuentran ligeramente desplazados a mayores distancias; la altura del primer máxi-

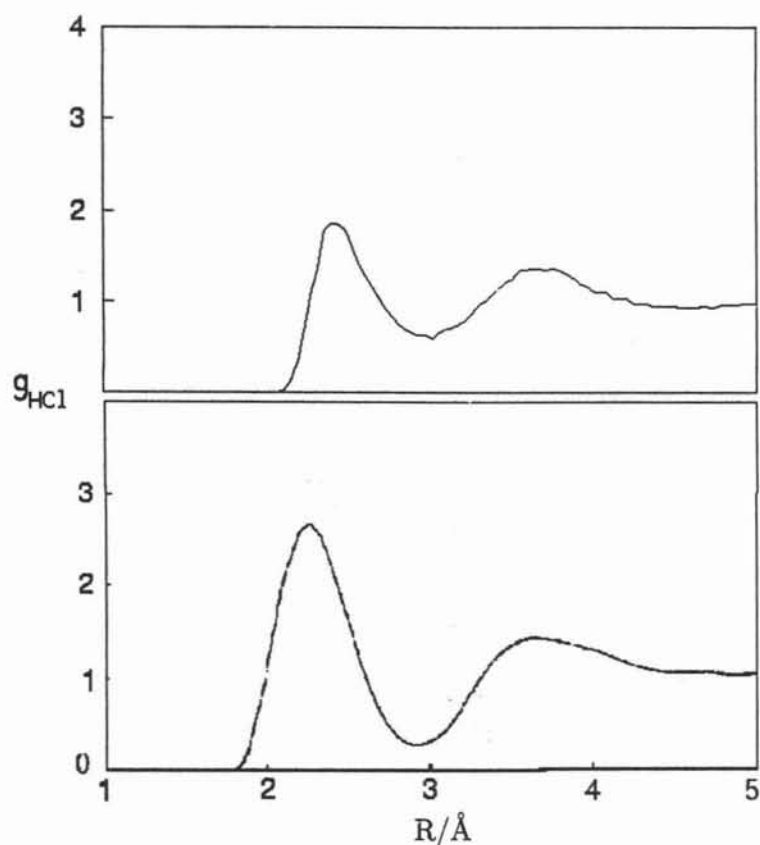


Figura 3.17: Función  $g_{HCl^-}$  calculada en este trabajo (arriba) y la experimental (abajo) [72]

mo de  $g_{HCl^-}$  es 1.9 en la simulación mientras que en el experimento es 2.6; los mínimos calculados son menos profundos que los que se encuentran experimentalmente; por tanto, en la presente simulación se observa un mayor intercambio de moléculas de la capa de solvatación del  $Cl^-$  que lo que se encuentra experimentalmente. En la  $g_{OCl^-}$  calculada, además, no se aprecia la formación de una segunda capa de solvatación como se puede notar en la oscilación de la  $g_{OCl^-}$  experimental.



En resumen, en la presente simulación se predice una solvatación agua- $Cl^-$  más débil que lo que se encuentra experimentalmente, mayor asimetría de la  $g_{OCl^-}$  y un mayor intercambio de moléculas de solvatación con el bulto. Sin embargo, las diferencias que se observan entre las funciones de distribución calculadas y las experimentales, no solo indican diferencias en las interacciones agua-ion sino que también puede influir el hecho de que la caja de simulación y el sistema experimental (disolución concentrada  $\sim 2$  molal de  $NiCl_2$  [72]) no son equivalentes [56].

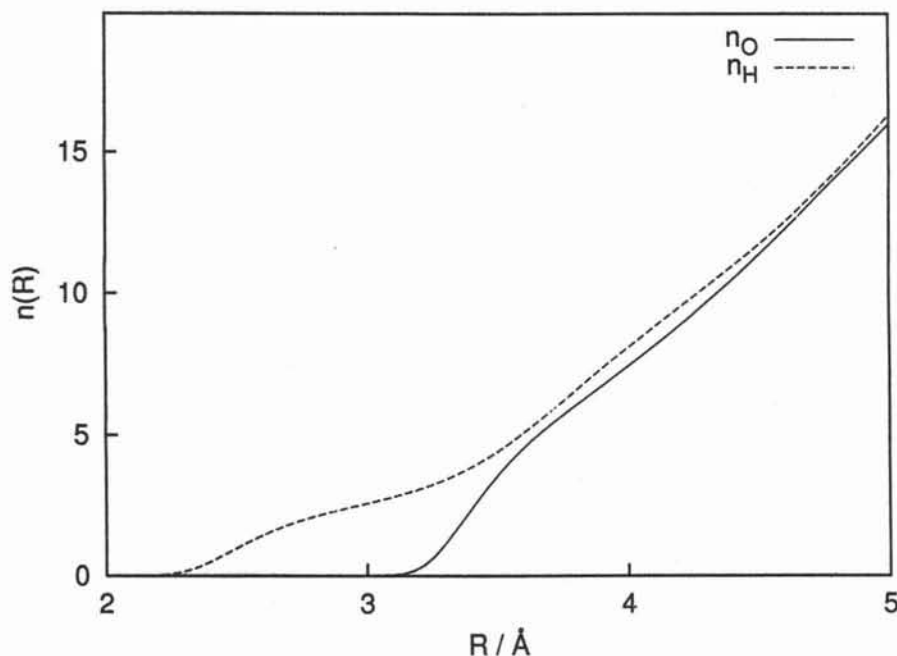


Figura 3.18: Promedio de moléculas de agua *vs* distancia al  $Cl^-$

En la figura 3.18 se presenta el número promedio de moléculas como función de la distancia  $R_{HCl^-}$  y  $R_{OCl^-}$ . Dado que no se define una primera capa tan claramente como en el caso de sodio, no se observa una meseta que indique el número de moléculas que constituyen la capa de solvatación del  $Cl^-$ . Como se mostró en la

figura 3.10, el número de moléculas dentro del primer pico de la  $g_{OCl^-}$  (es decir a 3.84 Å del  $Cl^-$ ), presenta una amplia distribución y en promedio se encuentran 6.4 moléculas dentro del primer pico de la  $g_{OCl^-}$ .

Cuadro 3.7: Posiciones de los máximos en las distribuciones de ángulos  $Cl^-$ -agua

n	$R_{OCl^-} - bisector$	$Cl^- - HO^a$	$R_{OCl^-} - HH^b$	$OCl^-O$
4	48	1.72	44;135	111
5	48	1.71	44;136	97
6	47.5	1.90	43;137	90
7	46.5	2.3	46;137	92
8	45.5	2.7	46;135	92
9	45.5	2.7	44;135	90

<sup>a</sup> Un valor de cero para este ángulo indica que el enlace  $O - H$  se dirige directamente al  $Cl^-$ .

<sup>b</sup>Por la simetría del agua aparecen dos máximos equivalentes.

En cuanto a las correlaciones orientacionales agua- $Cl^-$ , en el cuadro 3.7 se resumen los ángulos de mayor probabilidad para  $n=4$  a 9. Debido a que el modo de coordinación anión-agua es a través del átomo de hidrógeno, para el  $Cl^-$  se calculó el ángulo que forma el enlace H-O con respecto a la coordinación lineal  $Cl^-$ -H-O. A partir de las distancias  $R_{H-Cl^-}$  y  $R_{O-Cl^-}$  encontradas en las posiciones de los primeros máximos de  $g_{OCl^-}$  y  $g_{HCl^-}$ , se puede calcular el ángulo H- $Cl^-$ -O y así determinar la dirección del enlace  $O - H$ , es decir, verificar el modo de coordinación lineal anion-agua. En efecto, en la segunda columna del cuadro 3.7 se muestra un ángulo relativamente pequeño de  $\sim 2$  grados; por lo tanto, se confirma que la coor-

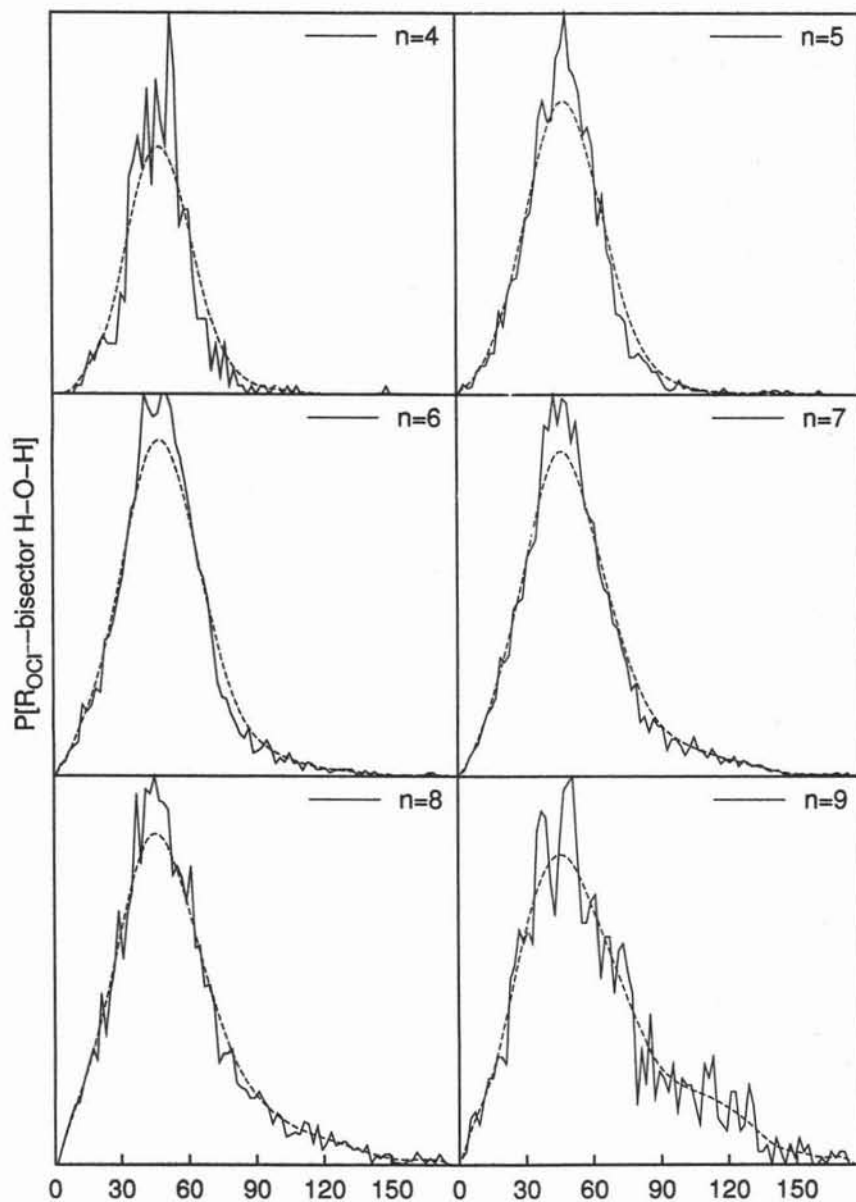


Figura 3.19: Distribución del ángulo  $R_{OCl^-}$ -bisector H-O-H.

dinación agua- $Cl^-$  es aproximadamente lineal [43].

La distribuciones de los ángulos  $R_{OCl^-}$ -bisector del ángulo H-O-H,  $R_{OCl^-}$ -HH y O- $Cl^-$ -O se presentan en las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 respectivamente.

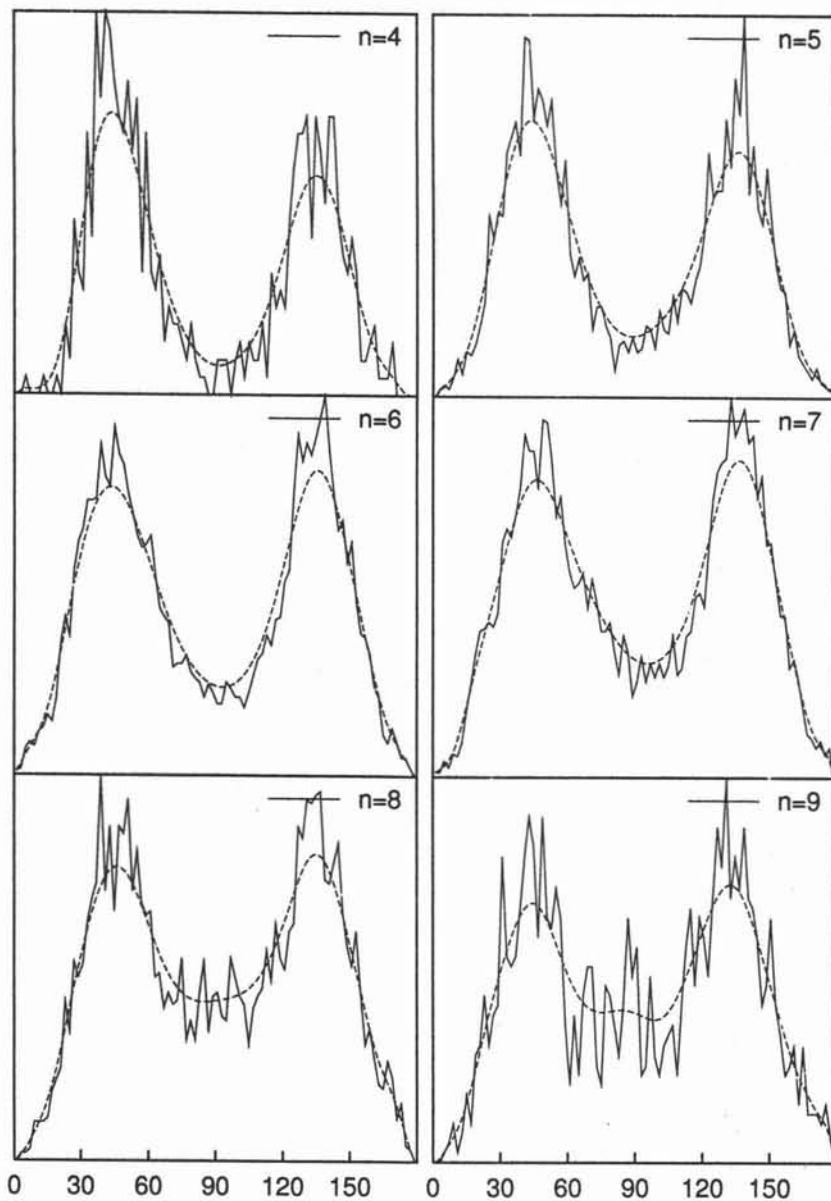


Figura 3.20: Distribución del ángulo  $R_{OCl} - HH$ .

En la figura 3.19 se observa que el máximo se desplaza de 48 ( $n=4$ ) a 45.5 ( $n=9$ ); en las distribuciones de la figura 3.20, por simetría, se observan dos máximos equivalentes.

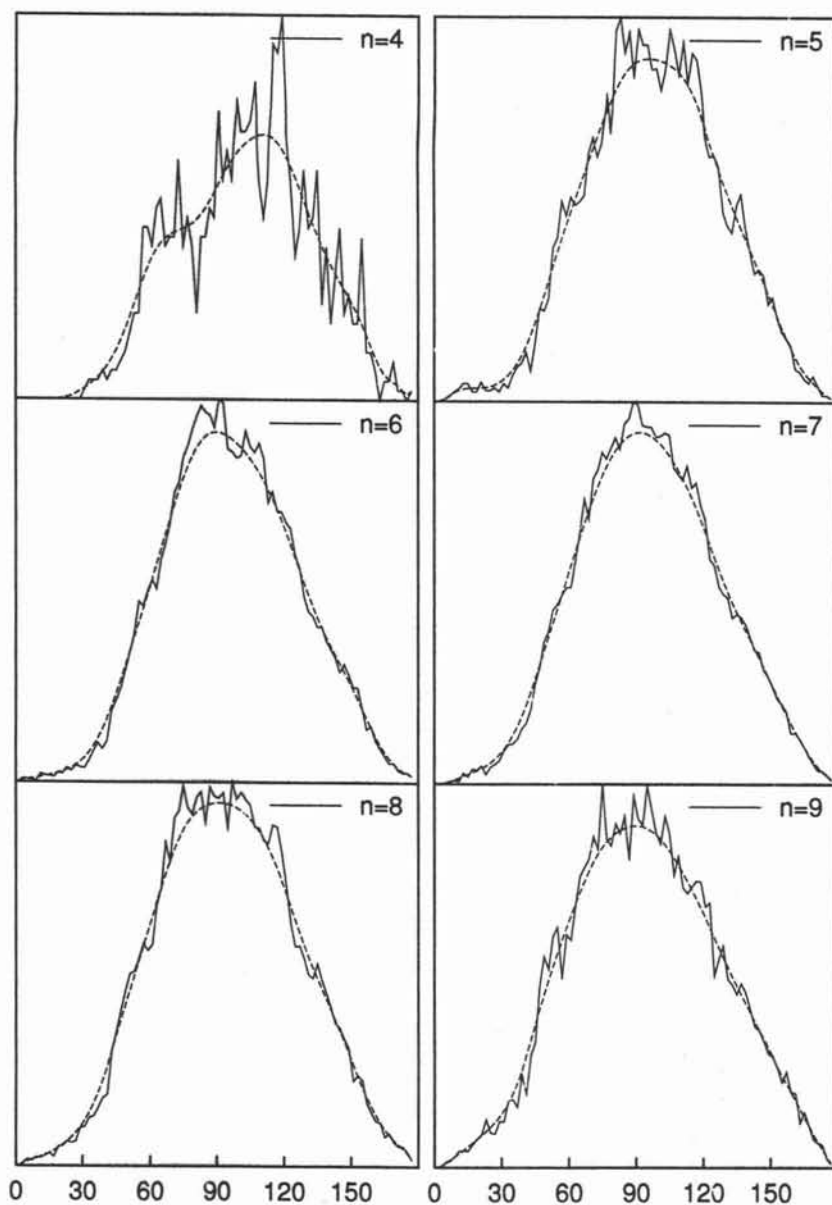


Figura 3.21: Distribución del ángulo  $O - Cl^- - O$ .

Por último, en la figura 3.21 se observa que la distribución de ángulos  $O-Cl^- - O$  es muy amplia dada la movilidad de las moléculas de solvatación. En el cuadro 3.7 se comparan los máximos de estas distribuciones para diferentes valores de  $n$ .

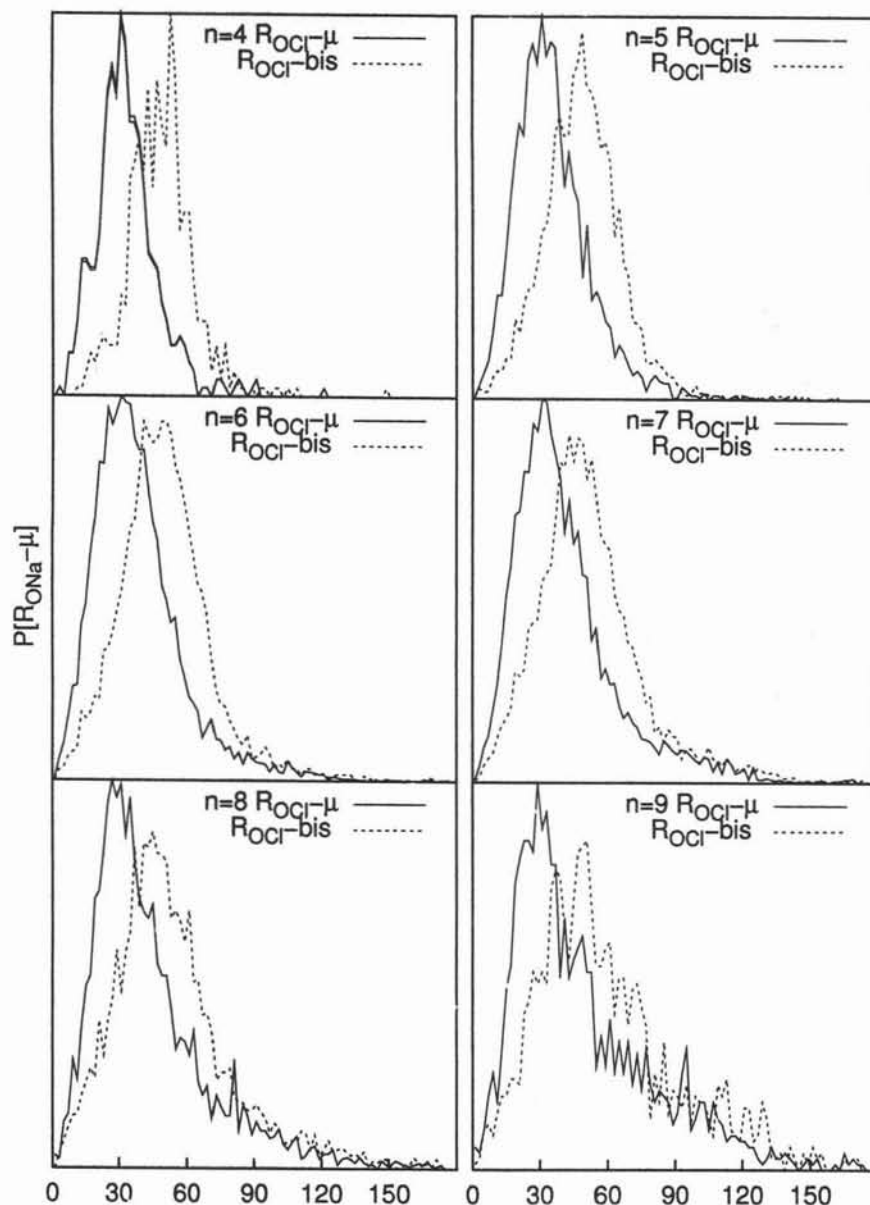


Figura 3.22: Distribución de ángulos  $R_{OCl-} - \vec{\mu}_{H_2O}$  y  $R_{OCl-}$ -bisector H-O-H

Una característica observada en la interacción agua- $Cl^-$  se refiere a la rotación del momento dipolar del agua con respecto a su eje de simetría: se determinó que el momento dipolar de las moléculas de solvatación del  $Cl^-$ , no se ubica sobre el bisector del ángulo H-O-H sino que se encuentra formando cierto ángulo. Este efecto

es interesante porque por una parte, el enlace H-O apunta hacia el  $Cl^-$  de acuerdo con el modo de coordinación y por otro lado, el campo eléctrico del ion induce una distribución de carga tal que el momento dipolar sufre una ligera rotación respecto del eje de simetría. Por tanto, en la figura 3.22 se compara la distribución de ángulos bisector H-O-H- $R_{OCl^-}$  contra la distribución de ángulos  $\mu$ - $R_{OCl^-}$ ; a diferencia del  $Na^+$  en donde estas distribuciones son idénticas, la distribución  $R_{OCl^-} - \mu_{H_2O}$  se desplaza hacia menores ángulos respecto de la distribución bisector H-O-H- $R_{OCl^-}$ .

### 3.2.3. Momento dipolar y puentes de hidrógeno

El incremento del momento dipolar de las moléculas de solvatación contribuye al apantallamiento del campo eléctrico del ion. Por otro lado, los iones afectan la estructura del agua debido a que las moléculas de agua se orientan según el modo de coordinación agua-ion.

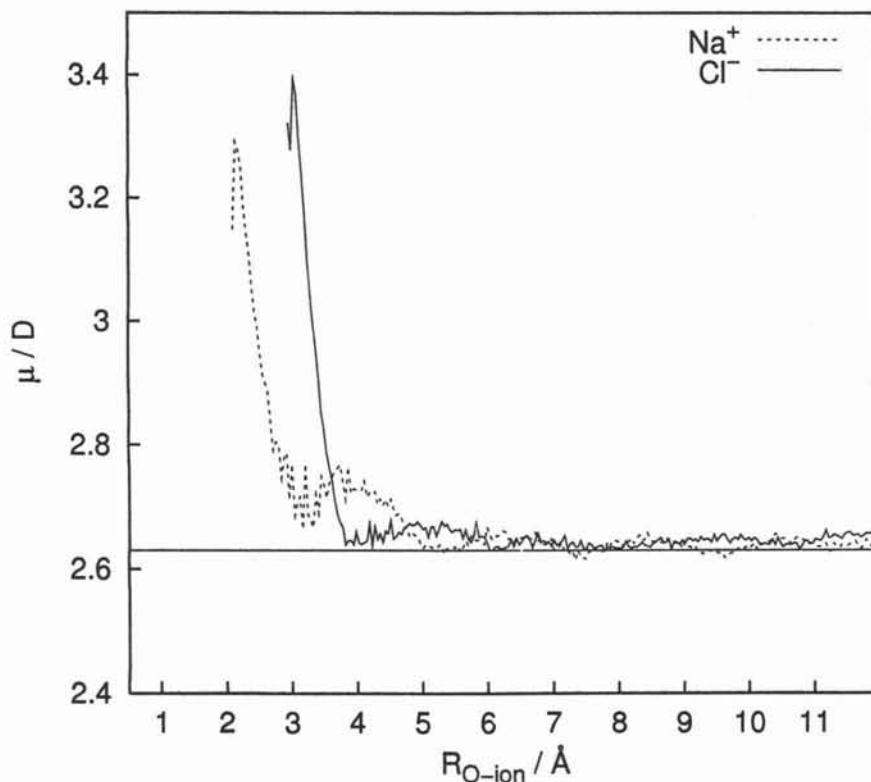


Figura 3.23: Promedio radial de  $\mu_{H_2O}$  vs  $R_{O-ion}$   
(valor constante 2.63 D calculado para el disolvente puro).

La figura 3.23 presenta el promedio  $\mu_{H_2O}$  (por molécula) como función de la distancia O-ion. En la zona del primer máximo de  $g_{Oion}$ , en ambos iones se observa una mayor magnitud de  $\mu_{H_2O}$  respecto a su valor en el disolvente puro. Como se mencionó en la sección anterior, en la gráfica se observa que el  $Cl^-$ , además de



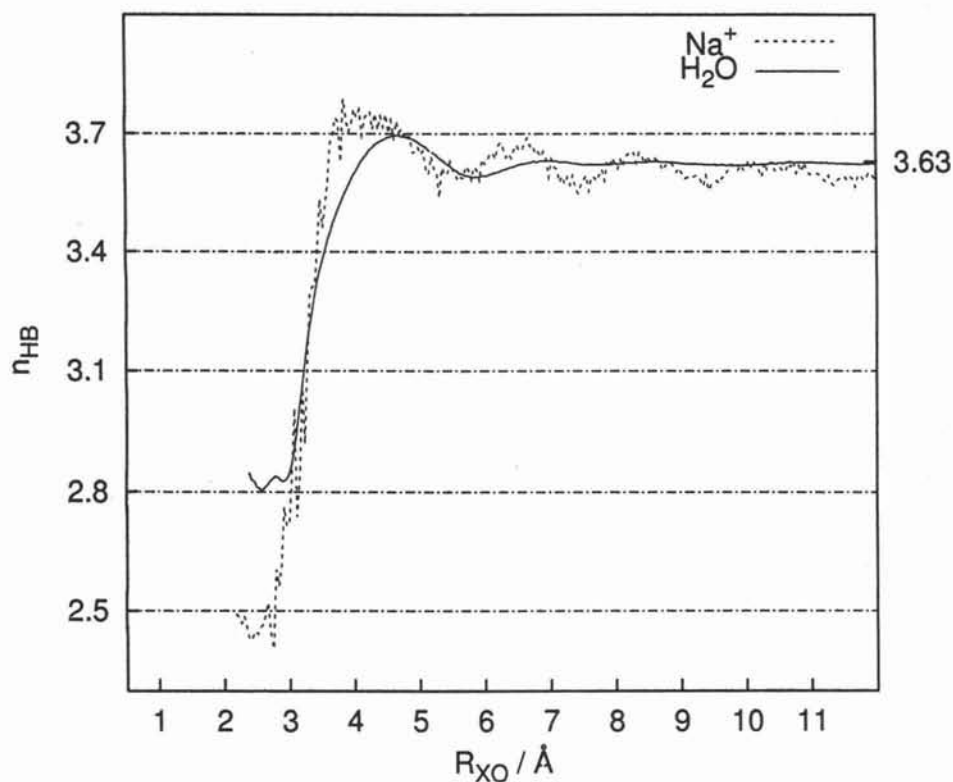


Figura 3.24:  $n_{HB}$  como función de la distancia  $R_{ONa^+}$  (línea punteada) y  $R_{OO}$  en el disolvente puro (línea continua).

inducir la rotación del momento dipolar, tiende a inducir un mayor momento dipolar que el  $Na^+$ . Sin embargo, el  $Na^+$  induce un mayor momento dipolar en la segunda capa que el  $Cl^-$ , es decir, las moléculas de la segunda capa de solvatación del  $Na^+$  contribuyen en el apantallamiento del campo eléctrico del  $Na^+$ .

En las figuras 3.24 y 3.25 se presentan, respectivamente para  $Na^+$  y  $Cl^-$ , el promedio del número de puentes de hidrógeno por molécula como función de la distancia  $R_{Oion}$ . Con fines de comparación, estas gráficas incluyen el número de puentes de hidrógeno por molécula como función de la distancia  $R_{OO}$  calculado en el disolvente puro (ver figura 3.8).

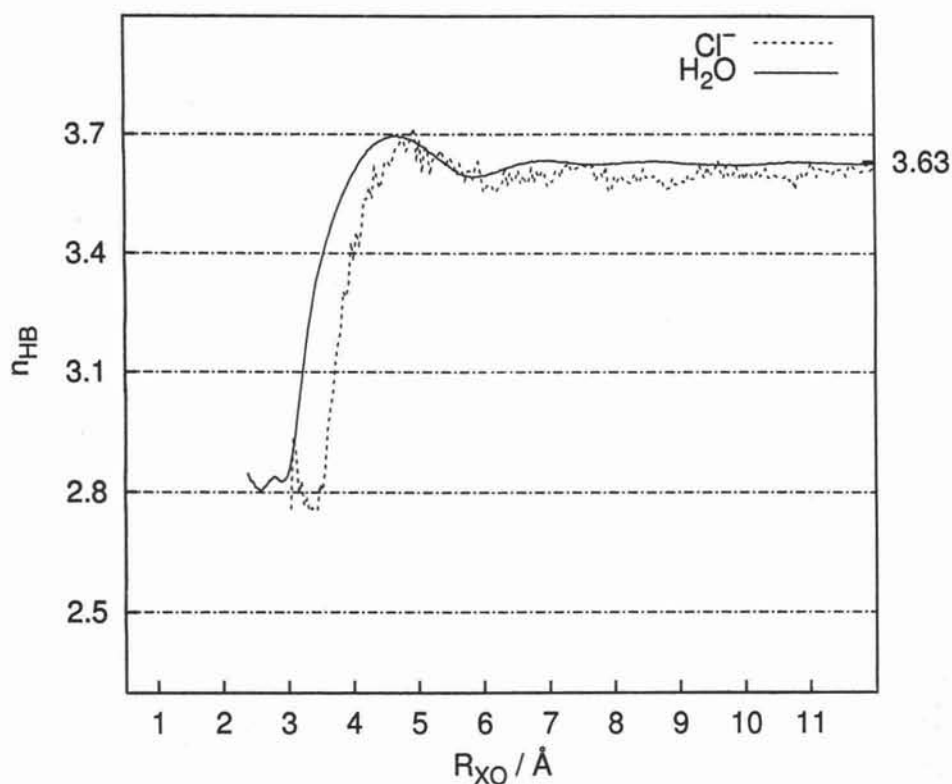


Figura 3.25:  $n_{HB}$  como función de la distancia  $R_{OCl^-}$  (línea punteada) y  $R_{OO}$  en el disolvente puro (línea continua).

Como se puede notar en las figuras 3.24 y 3.25, tanto el  $\text{Cl}^-$  como  $\text{Na}^+$  afectan la formación de puentes de hidrógeno del disolvente. En la zona de la primer capa del  $\text{Na}^+$ , las moléculas de agua pueden donar sus dos hidrógenos y al mismo tiempo, aceptar un tercer hidrógeno ya que las moléculas tienen una inclinación de  $\sim 60$  grados respecto a la distancia  $R_{ONa^+}$  (ver figura 3.13). En el caso del  $\text{Cl}^-$ , las moléculas que interactúan con el ion, a través de uno de los hidrógenos, pueden aceptar hasta dos puentes de hidrógeno y donar el hidrógeno disponible, en total de hasta 3 puentes de hidrógeno. Dado la rápida recuperación de  $n_{HB}$ , se sugiere que la segunda capa participa en la formación de puentes de hidrógeno; sin embargo, a

diferencia del  $Na^+$ , las moléculas de agua alrededor del  $Cl^-$  tienen la posibilidad de formar puentes de hidrógeno entre ellas.

### 3.2.4. Energía libre de solvatación

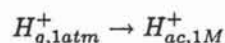
Cuadro 3.8: Radio efectivo de los iones en disolución

	$R_{ion}^{Pauli} \text{ \AA}$	$R^{max} \text{ \AA}$	$R_{eff} \text{ \AA}$	$\Delta G_{solv}/(\text{kcal/mol})$	$\Delta G_{solv}^{exp}/(\text{kcal/mol})$
$Na^+$	1.02	2.36 <sup>a</sup>	1.69	-99	-98.3 <sup>c</sup>
$Cl^-$	2.24	2.40 <sup>b</sup>	2.32	-78	-75.8 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Máximo de  $g_{ONa^+}$ ; <sup>b</sup>Máximo de  $g_{HCl^-}$ . <sup>c</sup>Referencia [2]

En cuadro 3.8 se presenta el radio efectivo de los iones en disolución y su correspondiente energía libre de solvatación en escala absoluta<sup>6</sup>. A partir de los radios efectivos calculados en la presente simulación, se encuentra una energía libre de solvatación comparable con datos experimentales, se observa una buena tendencia de las estimaciones realizadas para  $Na^+$  y  $Cl^-$ . Por tanto, los modelos y los procedimientos numéricos empleados en las presentes simulaciones, permiten estimar propiedades termodinámicas de los iones individuales a partir de la posición de los máximos de las funciones de distribución radial agua-ion.

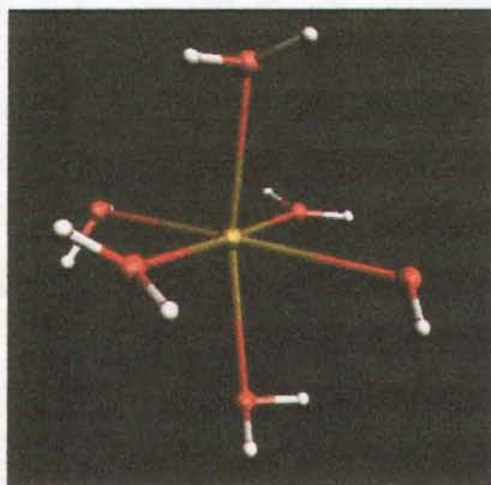
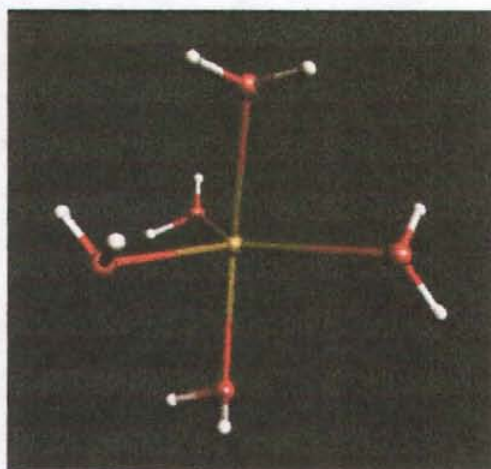
<sup>6</sup>En escala absoluta,  $\Delta G_{solv}^{H^+} = -260.5 \text{ kcal/mol}$  para el estado estándar definido por



### 3.2.5. Visualización de configuraciones

#### Capa de solvatación de $Na^+$

La distribución del número de moléculas en la capa de solvatación del  $Na^+$  (ver figura 3.9), mostró que aquellas configuraciones con 5 y 6 moléculas son las más frecuentes. Por medio de una inspección visual de configuraciones instantáneas, las siguientes imágenes pueden considerarse como configuraciones representativas de la capa de solvatación del  $Na^+$ .



Se observa que la configuración con 5 moléculas de solvatación presenta una geometría bipiramidal distorsionada; con 6 moléculas, se aprecia una geometría aproximadamente octaédrica. Es interesante comparar la configuración que se detecta en la disolución para  $Na^+(H_2O)_6$  con la que se encuentra mediante una optimización de geometría (ver figura 3.15); en la disolución, las 6 moléculas se encuentran aproximadamente a la misma distancia  $R_{ONa^+}$  mientras que en el cúmulo, la capa de solvatación muestra 4 moléculas ubicadas tetraédricamente [69] y las otras dos en posiciones opuestas más alejadas. Finalmente cabe señalar que, en efecto, las moléculas de agua se encuentran inclinadas respecto del campo eléctrico del ion.

### Capa de solvatación de $Cl^-$

A una distancia de 3.84 del  $Cl^-$ , se encontraron de 4 a 10 moléculas alrededor del ion como se mostró en la figura 3.10. Esta amplia distribución indica un constante intercambio de las moléculas alrededor del  $Cl^-$ . En la figura 3.26 se presenta una configuración instantánea de  $Cl^-(H_2O)_5$ .

Una de las particularidades mencionada previamente, se refiere a la solvatación asimétrica del  $Cl^-$ . Así, por ejemplo, en la figura 3.27 se aprecia que las moléculas de agua se ubican en un mismo hemisferio del ion. Aunque no es una configuración representativa, esta tendencia se observó hasta con 10 moléculas de agua. Con la finalidad de corroborar la tendencia asimétrica de la solvatación del  $Cl^-$ , se calcularon las componentes del campo eléctrico en la posición del  $Cl^-$  y se pudo comprobar que, en efecto, una de las componentes era significativamente menor en 4 ordenes de magnitud (en unidades de  $e/\text{Å}^2$ ) a las otras dos. El arreglo asimétrico de las moléculas de agua se observa en cúmulos  $Cl^-(H_2O)_n$  tanto en cálculos *ab-initio* ( $n=1-6$ ) [69] como en simulaciones [35, 36, 37, 40, 113]. La permanencia del  $Cl^-$  en la superficie del cúmulo de mayor tamaño, se puede justificar a partir de la fluctuación

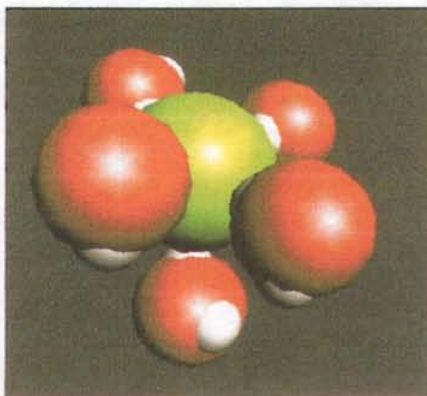


Figura 3.26: Arreglo de 5 moléculas de agua en al esfera de solvatación del  $Cl^-$



Figura 3.27: Arreglo de 8 moléculas de agua en la esfera de solvatación del  $Cl^-$

de momento dipolar [40], es decir, bajo la influencia del ion las moléculas de agua se polarizan y se favorece la interacción agua- $Cl^-$ ; sin embargo, dadas las fluctuaciones del momento dipolar la interacción agua- $Cl^-$  se modula y se favorece la interacción agua-agua. Por tanto, la permanencia del  $Cl^-$  en la superficie del cúmulo depende de la competencia entre las interacciones agua-agua y agua- $Cl^-$ : si la interacción agua-agua es más intensa entonces el  $Cl^-$  permanece en la superficie del cúmulo y si la atracción agua- $Cl^-$  predomina, el  $Cl^-$  se ubica en el interior del cúmulo.

# Capítulo 4

## Conclusiones

1. Las presentes simulaciones fueron desarrolladas con la finalidad de analizar las propiedades de solvatación del modelo TIP4P-fq en un electrolito típico como el NaCl. A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que la metodología y modelos utilizados en las presentes simulaciones, representan una alternativa para el estudio de iones en disolución. Lo anterior en virtud de que se logran determinar características de solvatación sensibles a la carga y el tamaño del ion.

2. La simulación del disolvente puro fue útil para analizar las posibles diferencias en cuanto a la implementación del método de Ewald en malla y el criterio de optimización de cargas. No se encontraron diferencias significativas con respecto a simulaciones previas de agua a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm; por tanto, bajo las condiciones de simulación impuestas, se logró reproducir las propiedades de agua dentro de un margen de error aceptable. Por otro lado, el efecto de los iones se analizó a partir de las propiedades del disolvente puro, así, con respecto al disolvente puro, en la disolución se encuentra una mayor densidad en la disolución, una menor energía potencial y una mayor entalpía de vaporización.

3. En la disolución, con los criterios de cálculo y algoritmos utilizados, se puede

concluir que:

- El modelo TIP4P-fq predice que la capa de solvatación del  $Na^+$  está formada por 5.7 moléculas de agua distribuidas en una geometría aproximadamente octaédrica, es decir, se aprecia el efecto cosmótopo del  $Na^+$ .
- La contribución predominante a la energía de solvatación, para ambos iones atractiva, corresponde a la interacción ion-disolvente en la primer capa. Sin embargo, la energía del disolvente en la primer capa es repulsiva.
- La formación de una segunda capa de solvatación alrededor del  $Na^+$  es evidente. La segunda capa contribuye al apantallamiento del  $Na^+$  y a que las moléculas de la primer capa formen puentes de hidrógeno. En la zona de la segunda capa, tanto  $\mu_{H_2O}$  como  $n_{HB}$  presentan un valor ligeramente mayor que en el disolvente puro.
- A diferencia de los que se observa en fase gas, el modo de coordinación agua- $Na^+$  en la disolución no es lineal sino que el plano del agua se inclina alrededor de  $60^\circ$ . Esta inclinación permite que las moléculas de solvatación formen hasta tres puentes de hidrógeno.
- La estructura de la capa de hidratación del  $Cl^-$  no se define claramente. Las funciones de distribución radial  $g_{HCl^-}$  y  $g_{OCl^-}$  mostraron diferencias significativas respecto al perfil experimental de estas funciones. Se observa una menor estructuración del disolvente alrededor del  $Cl^-$  que lo que se encuentra en los experimentos de difracción con sustitución isotópica.
- El  $Cl^-$  induce un momento dipolar fuera del eje de simetría de las moléculas. Sin embargo, la influencia del ion desaparece rápidamente dado que no se observa la formación de una segunda capa de solvatación.



- En virtud de las fluctuaciones de carga, la interacción agua- $Cl^-$  permite que las moléculas dentro de la primera capa tengan una mayor movilidad que en el caso del  $Na^+$ .
- La coordinación agua- $Cl^-$  favorece la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de la primer capa y con las moléculas de la segunda capa lo cual influye en la solvatación asimétrica del  $Cl^-$ .
- La entalpía de solvatación del par NaCl y la energía de solvatación de los iones individuales, estimadas en las presentes simulaciones, son comparables dentro de límites aceptables, con información experimental disponible a pesar de que los modelos utilizados no fueron ajustados para reproducir estas propiedades.

Entre las posibles alternativas para contrastar los resultados de este trabajo, se proponen las siguientes líneas de estudio y sugerencias metodológicas.

- Estudiar la solvatación de iones con distintas relaciones de carga/radio como por ejemplo,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $F^-$  y  $Br^-$ .
- Introducir métodos de predisposición configuracional puesto que las disoluciones iónicas presentan un alto grado de asociación ion-disolvente (sobre todo en la primer capa de solvatación) y así, eficientar el el muestreo del espacio configuracional.
- Introducir, en los modelos de interacción de los iones, las polarizabilidades de los iones y analizar el efecto de la polarizabilidad iónica sobre la solvatación.
- Realizar simulaciones cuánticas Carr-Parinello para observar si las características que se predicen con el modelo TIP4P-fq son congruentes con simulaciones

en donde la densidad electrónica de las moléculas se calcula a lo largo de la simulación.

- Estudio de geometrías y energías de cúmulos de tipo  $M^{z+}(H_2O)_n$  y  $X^{z-}(H_2O)_n$  con el model TIP4P-fq en fase gas para contrastar las predicciones del modelo en la disolución.
- Analizar el efecto de los iones monovalentes sobre la solubilidad de gases diatómicos como  $Cl_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ .

# Apéndice A

## A.1 Aproximación Born-Oppenheimer y tratamiento de los grados de libertad electrónicos en modelos de interacción intermolecular

El fundamento físico de la aproximación Born-Oppenheimer descansa en el hecho de que la masa de los núcleos son varios órdenes de magnitud mayores que la masa de los electrones, por ejemplo, en el átomo más ligero, la masa del núcleo es 1840 veces mayor que la masa del electrón. Por lo tanto, se puede considerar que los electrones se mueven en el campo producido por los núcleos fijos [51]. En un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones, el operador Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + \sum_A^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \hat{H}_e$$

en donde el primer término es la energía cinética de los núcleos ( $\hat{T}_n$ ), el segundo término es la energía potencial entre los núcleos ( $\hat{V}_n$ ) y, el Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_e$ , se define como

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} + \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

cuyos términos son, respectivamente, la energía cinética electrónica, el energía potencial núcleo-electrón y la energía potencial electrón-electron. La ecuación de Schrödinger del sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones es

$$\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r)$$

en donde la función de onda  $\Psi$  depende tanto de las coordenadas nucleares ( $R$ ) como de las coordenadas electrónicas ( $r$ ). Por medio de una separación de variables  $\Psi(R, r) = \phi(R)\psi_R(r)$  y considerando que, por un lado, el operador de la repulsión

nuclear es constante (posiciones nucleares fijas) y por el otro, el operador  $\hat{T}_n$  no tiene efecto sobre  $\psi(r)$  (debido a la mayor masa de los núcleos) [86], se encuentra

$$\psi_R(r)\hat{T}_n\phi(R) + \psi_R(r)\phi(R)\hat{V}_n + \phi(R)\hat{H}_e\psi_R(r) = E'\phi(R)\psi_R(r)$$

Dividiendo entre  $\phi(R)\psi_R(r)$ , se tiene

$$\frac{\hat{T}_n\phi(R)}{\phi(R)} + \hat{V}_n + \frac{\hat{H}_e\psi(r)}{\psi(r)} = E'$$

en donde  $E'$  es una aproximación a la energía exacta  $E$ . Esta expresión se puede escribir en forma de dos ecuaciones de valores propios, una para los electrones y otra para los núcleos:

$$[\hat{V}_n + \hat{H}_e]\psi(r) = E(R)\psi(r) \quad (\text{ecuación electrónica})$$

$$[\hat{T}_n + E(R)]\phi(R) = E'\phi(R) \quad (\text{ecuación nuclear})$$

En la ecuación electrónica,  $E(R)$  es resultado de la energía electrónica y de la repulsión nuclear, es decir, representa la energía de un estado electrónico en donde los electrones se mueven en el campo de los núcleos fijos. Conocida  $E(R)$  como función de las coordenadas nucleares, la ecuación nuclear puede ser resuelta y representa el movimiento de los núcleos en el potencial  $E(R)$  producido por los electrones. En virtud de que el primer estado excitado está energéticamente por arriba del estado basal, usualmente sólo es necesario conocer el potencial internuclear  $E(R)$  para el estado basal electrónico[51].

La distorsión de la densidad electrónica, debidas al movimiento de los electrones o por efecto de un campo eléctrico, es el origen de complejas interacciones intermoleculares. Este tipo de interacciones han sido consideradas explícitamente, a diferentes niveles de aproximación, en el diseño de modelos de interacción intermolecular [3, 14, 17, 114]. Entre otros ingredientes, la aproximación Born-Oppenheimer es importante porque permite tratar los movimientos nucleares y la distribución de carga

de manera independiente. Así, los núcleos se mueven en el campo generado por las centros de carga que representan la distribución de la densidad electrónica o, de manera equivalente, las cargas se ajustan instantáneamente al movimiento de los núcleos. En esta aproximación, por lo tanto, las cargas se ajustan de modo que éstas no experimentan fuerza neta y la energía del sistema es mínima [16].

En modelos basados en el método del Lagrangiano extendido[23, 85], los núcleos se mueven en un potencial electrónico que fluctúa dentro de un pequeño intervalo sobre el potencial definido por la aproximación Born-Oppenheimer [59]. El intervalo del potencial electrónico, se modula por medio de una temperatura (ficticia) asociada al movimiento electrónico. Este parámetro se fija en un valor bajo ( $\sim 5$  K) para mantener un débil acoplamiento de las coordenadas nucleares y electrónicas [23, 16]. En otros métodos, el principio de igualdad de electronegatividades aporta un criterio para el cálculo de la distribución de carga con base en la electronegatividad y de la dureza de los centros de carga [77]. A partir del método del Lagrangiano extendido y el principio de igualdad de electronegatividades, los modelos de cargas fluctuantes han sido desarrollados sin un alto costo computacional con respecto a los modelos rígidos [23].

En simulaciones Monte Carlo el método de muestreo adiabático de coordenadas electrónicas y nucleares [88], utiliza el criterio de la temperatura electrónica para generar, mediante el esquema de muestreo del método Mote Carlo, las magnitudes de carga sobre de los sitios de interacción de las moléculas de agua. La implementación de métodos para representar los efectos de polarizabilidad en sistemas moleculares, es actualmente un área de intenso estudio, tanto por las posibles aplicaciones de los potenciales de interacción como por la comprensión del comportamiento colectivo de sistemas complejos [16].

# Apéndice B



## Solvation properties of a polarizable water model in a NaCl solution: Monte Carlo isothermal–isobaric ensemble simulations

Eduardo Jardón-Valadez, María Eugenia Costas\*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, 04510 D.F., México, México

Received 1 October 2003; accepted 5 January 2004

### Abstract

Isothermal–isobaric ensemble Monte Carlo simulations have been carried out for a dilute NaCl aqueous solution at 25 °C and 1 atm, using the transferable intermolecular potential 4-point-fluctuating charge (TIP4P-FQ) water model. The thermodynamic properties such as energy, density and enthalpy of solution were calculated. Structural features of the solvation shells around the Na<sup>+</sup> and Cl<sup>−</sup> ions were studied by analyzing the radial distribution functions, the orientational distribution functions, the shell average of the number of water H-bonds and the shell average of the water electric dipole moment. Contributions of the ion, the first shell and bulk water molecules interactions to the total energy were analyzed in terms of the solvation shell structure around the sodium and chlorine ions in solution. The TIP4P-FQ model allows studying water polarization, which cannot be analyzed by means of the rigid models. Evidence of a more ordered structure around the sodium ion than around the chlorine ion is found. Water molecules noticeably increase their dipole moment in the first solvation shell and long-range effects are observed in the bulk water molecules due to the presence of both ions in the solution.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Electrolyte solutions; First solvation shell; Water polarization

### 1. Introduction

The understanding of the abnormal behavior of liquid water and aqueous electrolyte solutions has been subject of extensive studies both from experimental and theoretical points of view. Although the field is still very active, the understanding of such systems is certainly far from being complete. The outstanding property of water to stabilize and dissolve ionic and polar species and the strong non-ideality observed in aqueous electrolyte solutions, have been intimately related to complex collective intermolecular interactions. A great deal of theoretical and experimental effort [1–11] has been focused on determining the pure water structure, the solvent arrangement close to ion species, and the role played by water–water and ion–water interactions in observed macroscopic properties.

Ion solvation studies have long history since the molecular view of water and electrolyte solutions of Bernal and Fowler [12]. The role of solvent molecules forming

solvation shells was recognized as an important phenomenon and most properties (including thermodynamic, transport, spectroscopic and dielectric relaxation) depend, in one manner or another, on the ability of water molecules to approach and fix to ions [4,5,9]. Depending on the ion charge/size ratio [13], the water molecules closest to ions loose their translational and rotational degrees of freedom and suffer dielectric saturation; this is traduced in a change of the water structure around the ion. Ions in solution have been classified as water structure makers (kosmotropes) as H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, OH<sup>−</sup>, F<sup>−</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>, or breakers (chaotropes) as K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup> and Cl<sup>−</sup>.

These effects can be measured by diffraction experiments [5,9], thermodynamic properties of solutions [9,14] and dielectric response experiments [15,16]. Unfortunately, the precise definition of some properties, such as the ion solvation number and the solvation shell structure, remains the subject of controversy since different experimental techniques result in inconsistent estimates of these properties. This inconsistency could be explained by the fact that different methods are more sensitive to different interactions in solution.

\* Corresponding author. Fax: +52-5-6223-521.

E-mail address: mecostas@eros.pquim.unam.mx (M.E. Costas).



Computer simulation methods are useful tools to visualize such phenomena and to test intermolecular models in the determination of the macroscopic and structural properties of liquid water and aqueous electrolyte solutions in a wide variety of conditions. In particular, advances in the understanding of liquid water [17,18] have been achieved by employing simple non-polarizable models for water such as the Stillinger and Rahman potential (ST2) [19], the single point charge (SPC-E) [20], and the rigid transferable intermolecular potential 4-point (TIP4P) [21,22]. These prototype potentials have relative success in describing the structure and thermodynamics of liquid water; they model water with fixed partial charges at three or four sites, and only treat polarization effects in the average sense. This simplification becomes problematic when the interactions strength increases, as in the case of electrolyte solutions. More recently, this problem has been considered by including explicit polarizability effects [22–24] in the water model. The polarizable models can maintain a strong average dipole, but allow partial charges fluctuations to change the dipole according to the molecule environment. These features result in a better description of both the dielectric and dynamic properties of liquid water when compared with fixed charge models [25].

The NaCl aqueous solution has been widely studied by theoretical and simulation methods, mainly due to the vast experimental information available and to its role in the behavior of chemical, biochemical and geological systems. The theoretical methods employed to elucidate the ion solvation structure include quantum mechanical calculations for  $\text{Na}^+$ -water [26] and  $\text{Cl}^-$ -water [27] clusters with a variable number of water molecules in the first solvation shell, and numerical simulations with several different intermolecular potential functions [5]. From all these studies, the solvation shell structure around the  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions is still not clear and is subject of controversy. For example, the interpretation of the experimental data suggests that the solvation shell of the sodium ion has from 4 to 8 water molecules; lower values are found in very concentrated solutions, where solvent-sharing ion pairs are formed [28,29]. The average solvation number, calculated from the area under the peak of the radial distribution function, is close to 6. Furthermore, it seems that the  $\text{Na}^+$  ion induces water structure ordering [13,30–32]. For the chlorine ion, X-ray and neutron diffraction data [5,33,34] have been more difficult to interpret, but studies suggest that the ion is solvated with six water molecules; the peak of the  $\text{Cl}^-$ - $\text{OH}_2$  radial distribution function is very asymmetric and the coordination number does not have a definitive number [33].  $\text{Cl}^-$  has been regarded as a structure-breaking ion, and rotational and translational correlation times of water molecules around the ion are smaller than those from bulk water. However, some

studies indicate that that  $\text{Cl}^-$  has no effect on the water structure [32].

Several computer simulation studies [5,28,29,35–51] have suggested different solvation shell structures, mainly depending on the intermolecular potential model (i.e. the coordination number of chlorine ion differs from polarizable to non-polarizable models). In particular, Degrève and co-workers [29,42,43,45], have made an extensive study on  $\text{Na}^+$ -water and  $\text{Cl}^-$ -water systems with the non-polarizable TIP4P model, in which the ions solvation structure is proposed by means of different radial and orientational distribution functions. Among the polarizable models, the fluctuating charge ones have shown good results in describing the liquid water properties at very different conditions [24,52–54]; however, there are relatively few studies concerning aqueous electrolyte solutions using this type of potentials [44].

In this work, we study the solvation properties of the transferable intermolecular potential 4-point-fluctuating charge (TIP4P-FQ) polarizable water model of Rick and Co-workers [24,53] in a typical NaCl solution at standard conditions. We use the Pettitt and Rossky parameters for ion-water interactions [38]. In order to observe ion-induced effects on water, we first compare the energy, density and enthalpy changes between pure water and the solution. Then, structural features in NaCl solution are analyzed through ion-oxygen and ion-hydrogen radial distribution functions and ion-water and water-ion-water angular distributions functions. We also analyze the structural effects in terms of H-bonds by using a geometrical definition [55]; in addition, we determine the polarization response of solvating molecules by calculating the water dipole moment averaged over spherical shells as a function of the ion-oxygen distance. Instantaneous configurations are visualized in order to analyze the first solvation shell structure. Finally, we analyze the solvation structures by means of the significant contributions of the first shell and bulk water molecules to the system total energy.

## 2. Methodology

### 2.1. Intermolecular potentials

In the polarizable TIP4P-FQ water model, the atoms charges are treated as variables responding to the molecular environment. This model was designed according to the gas phase water geometry (an HOH angle of  $104.52^\circ$  and a O-H distance of  $0.95272 \text{ \AA}$ ); as in the rigid TIP4P model, two positive charges are located on each hydrogen atom and the negative center is moved  $0.15 \text{ \AA}$  away from the oxygen atom along the bisector of the HOH angle. For a  $N_w$  water molecules system, each containing three charge sites,

the total energy is

$$U([q],[r]) = \underbrace{\sum_{i<j}^{N_w} U_{LJ}(r_{ij})}_{\text{Lennard-Jones}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_w} \left[ \sum_{a=1}^3 \left( E_a^0 + \chi_a^0 q_{ai} + \frac{1}{2} J_{aa}^0 q_{ia}^2 \right) + \sum_{a<b}^3 J_{ab} q_{ai} q_{bi} \right]}_{\text{Intramolecular}} + \underbrace{\sum_{i<j}^{N_w} \sum_{a,b}^3 \frac{q_{ai} q_{bj}}{r_{aibj}}}_{\text{Coulombic}}$$

where  $r_{ij}$  in the Lennard–Jones type term is the O–O distance,  $E_a^0$  is the neutral atom energy,  $\chi_a^0$  is the electronegativity of site  $a$ ,  $q_{ai}$  is the charge at site  $a$  of atom  $i$ ,  $J_{aa}^0$  is the hardness of site  $a$  and  $J_{ab}$  are the Coulombic integrals between sites  $a$  and  $b$  of the same molecule. In this model, the electronic degrees of freedom represented by the set of charges  $[q]$ , fit instantaneously to nuclear positions according to the Born–Oppenheimer approximation. Thus, atom charges are those for which the energy is minimum for a given nuclear configuration; from energy minimization and neutrality restrictions (total system neutrality or molecule neutrality) all charges are defined. The set of potential parameters for water and further details on this potential can be found in Ref. [24].

The potential used to evaluate the ion–water and ion–ion interactions corresponds to a Lennard–Jones form plus Coulombic contributions [38]. For the ion–water case, the potential has the form

$$U_{w-ion} = \sum_{ij}^{N_w, N_{ions}} U_{LJ}(r_{ij}) + \sum_i^{N_w} \sum_a^3 \sum_j^{N_{ions}} \frac{q_j q_{ai}}{r_{jai}}$$

where the first sum runs over the pairs O–Na, O–Cl, H–Na and H–Cl, and  $N_{ions} = N_{Na} + N_{Cl}$ . For the ion–ion interactions [50],

$$U_{ij} = \sum_{i<j}^{N_{ions}} \left[ U_{LJ}(r_{ij}) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right]$$

The interaction parameters for these ion–water and ion–ion potentials are shown in Table 1. The  $\sigma$  and  $\epsilon$  parameters

Table 1  
Ion–water and water–water potential functions parameters

Parameter	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>−</sup>
$\sigma_{OX}$ (Å)	2.72	3.55
$\sigma_{HX}$ (Å)	1.31	2.14
$\epsilon_{OX}$ (kcal/mol)	0.134	0.36
$\epsilon_{HX}$ (kcal/mol)	0.134	0.36
$\sigma_{NaX}$ (Å)		2.796
$\epsilon_{NaX}$ (kcal/mol)		$8.42 \times 10^{-2}$

for non-Coulombic ion–water interactions are those proposed by Pettitt and Rossky [38] where ion charge, optimum geometry (at Hartree–Fock level calculations) and experimental gas phase enthalpies of formation were target properties in their fit. On the other hand, the Lennard–Jones Na<sup>+</sup>–Cl<sup>−</sup> interaction parameters are those adapted by Koneshan and Rasaiah [50] from parameters for the Huggens–Mayer ion–ion potential.

## 2.2. Simulation details

An isothermal–isobaric ensemble (NPT) Monte Carlo simulation was performed in a primitive box containing 500 water molecules at 25 °C and 1 atm (simulation of pure water was done to validate the computer code and as a starting box for the NaCl solution). After approximately  $20 \times 10^6$  configurations, a new simulation box was defined by randomly selecting two solvent molecules and placing a Na<sup>+</sup> ion and a Cl<sup>−</sup> ion in their coordinates; the solution prepared in this way has a molal concentration of 0.11. Both simulations, of pure water and of the solution, were run independently at the same conditions.

Each Monte Carlo cycle has 500 particle moves (translations or water rotations) and one volume change. The acceptance rate was set to 40%. The NaCl aqueous solution was equilibrated during 49,900 cycles. Averages were collected for the next 97,500 cycles for pure water and 112,200 cycles for the solution. The blocking method [56] was set to evaluate ‘correlation time’ and the standard deviation for energy and density. In both systems, we found energy statistical independence for blocks of 1,026,000 configurations whereas for the density and residual enthalpy larger correlations were found (blocks of 1,153,000 configuration in water and 3,915,000 in NaCl solution).

Water charges were calculated by minimization of the total energy imposing molecule neutrality restriction. Only intramolecular charge transfer was allowed. In order to save computation time, the moved particle charge and those for which significant charge changes were observed (cut-off equal to 35% of box side length) were optimized in translational and rotational moves. For volume trial moves, all water charges were updated.

To calculate long-range Coulombic interactions, conducting boundary conditions were imposed and the Ewald-mesh method [57–59] was used; this method scales as  $N \log N$  instead of  $N^2$  as in standard Ewald sums. Atom charges were distributed between the seven closest mesh points in each direction using the corresponding polynomial approximation [57]. The screening parameter  $\alpha$  was set to  $5/L$  and the optimum influence function  $G$  of Hookney and Estwood [57,59] was initialized whenever simulations were restarted.

The residual enthalpies of pure water and the solution were calculated as the difference of the average of  $(U + PV)$  in the simulation and the reference value  $RT$  (ideal gas). The analysis of the contributions of the total energy was also

performed by looking at the different interaction energy of pairs ion–water and water–water in the solvation shells and in the bulk water.

Structural properties were calculated from collected configurations in the production stage such as radial distribution functions oxygen–ion ( $O-Na^+$  and  $O-Cl^-$ ) and hydrogen–ion ( $H-Na^+$  and  $H-Cl^-$ ). The running coordination number was obtained by integration of the radial distribution function. Also, histograms for different ion–water angles, such as the angle between the H–O–H bisector and the O–ion line ( $R_{O-ion}$ ), the angle between the water dipole moment vector  $\mu$  and the O–ion line ( $R_{O-ion}$ ), the angle between the H–H line and the O–ion line ( $R_{O-ion}$ ), and the O–ion–O angles, were obtained [60,61]. The number of hydrogen bonds ( $n_{HB}$ ) as a function of the ion–O distance was calculated using a geometric definition; in addition, the water polarization response was obtained by calculating its dipole moment averaged over spherical shells as a function of the ion–O distance. Instantaneous configurations were analyzed by visualizing them with Spartan 5.1.3 program [62]. Calculations were performed on a SGI Indy-4400 and a SGI Octane-12200 (FQ-UNAM).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thermodynamic results

Pure water simulation results were analyzed to test the Monte Carlo procedure and the computer code. The blocks average for water energy in production stage gave consistent dispersion around mean energy value and a small standard error ( $-9.89 \pm 0.01$  kcal/mol). Compared with the experimental value ( $-9.92$  kcal/mol [63]) an error of 0.3% was obtained. Good results for the water density ( $1.009 \pm 0.001$  g/cm<sup>3</sup>) were obtained compared with the experimental data at 1 atm and 25 °C ( $0.997$  g/cm<sup>3</sup> [63]). The site–site radial distribution functions in pure water compared well with those obtained with the rigid water model TIP4P and dielectric boundary conditions [64]. Heights and peaks positions are in very close agreement, showing that our method is consistent when reproducing water structures features. The molecule electric dipole moment distribution in water gave an average of 2.63 D, which is consistent with previous results for the TIP4P-FQ water model [24,53,54].

For the NaCl solution simulation, the energy blocks average in the production stage gave an energy value of  $-10.18 \pm 0.01$  kcal/mol, and a density of  $1.014 \pm 0.002$  g/cm<sup>3</sup>, which compares well with the experimental value ( $1.001$  g/cm<sup>3</sup>) for the closest solution concentration [9].

The change in energy of transferring a NaCl molecule from the ideal phase into the solvent is  $\Delta U = U_{\text{water-NaCl}} - U_{\text{water}}$ . Using the values obtained for the pure water and the solution simulations, a value of  $-0.29 \pm 0.02$  kcal/mol is

obtained. The calculated residual enthalpy was  $-84 \pm 0.13$  kcal/mol by extrapolating the value to a 1 molal solution at the same  $T$  and  $P$ ; the reported standard solution enthalpy for NaCl is  $-97.34$  kcal/mol [65].

#### 3.2. Structural results

The O–ion and H–ion radial distribution functions for  $Na^+$  and  $Cl^-$  are shown in Fig. 1. For the sodium ion, the resulting  $O-Na^+$  distribution function shows strong  $Na^+$ –water correlations and two clear solvation shells are detected. The  $H-Na^+$  distribution function shows similar features, with the first peak lying farther away than the  $O-Na^+$  radial distribution function first maximum. This indicates that the oxygen atoms are pointing toward the ion, and the hydrogen atoms face bulk water.

From the  $O-Cl^-$  and  $H-Cl^-$  radial distribution functions, weak  $Cl^-$ –water correlations can be suspected. As can be expected, the  $H-Cl^-$  first peak is closer to the anion than the  $O-Cl^-$  first maximum, which indicates the formation of a first solvation shell of H atoms. The constant first shell–second shell water exchanges is noted by

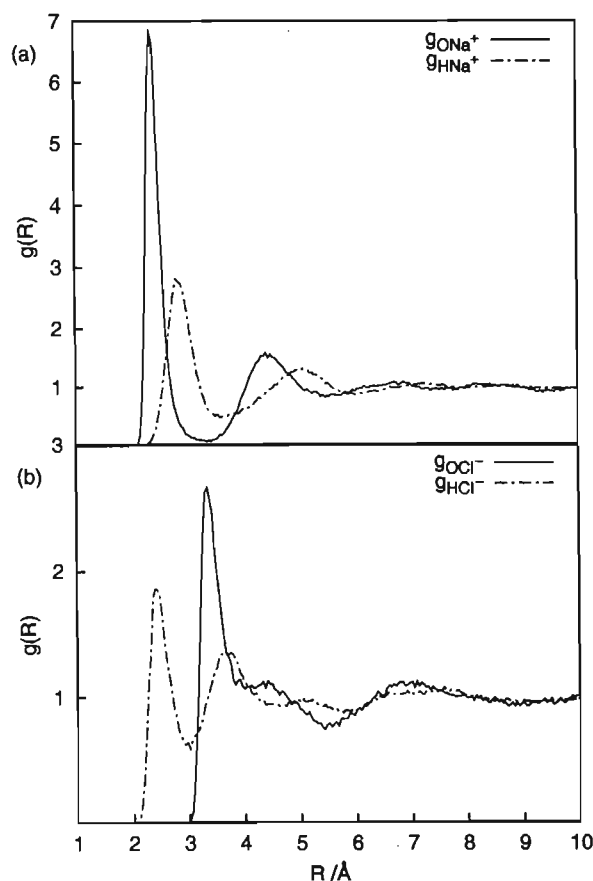


Fig. 1. Oxygen–ion ( $g_{O-ion}$ ) and hydrogen–ion ( $g_{H-ion}$ ) radial distribution functions for (a)  $Na^+$  and (b)  $Cl^-$ .

the shallow minimum in both O–Cl<sup>−</sup> and H–Cl<sup>−</sup> radial distribution functions, in contrast to the sodium ion.

The radial distribution function features for the Cl<sup>−</sup> ion we found with the TIP4P-FQ model differ from the rigid models results, in that the last ones give more structured radial distribution functions. The lack of a sharp minimum after the first peak that could define the first solvation shell and the tendency for the radial distribution function to be too sharp as compared with the experimental functions [34], have been also obtained with the use of different intermolecular potential models [5]. This may be due to the neglect of the chlorine ion polarizability. Previous simulations [46] showed that the chlorine solvation structure is sensitive to the Cl<sup>−</sup> polarizability values. Thus, not only the strong electrostatic ion–water interactions determine the so-called kosmotrope and chaotrope tendencies of the ion in solution, but polarization effects seem to have a relevant role in the formation of a first solvation shell in water.

The first shell boundary for Na<sup>+</sup> was defined to be the first deep minimum in the O–Na<sup>+</sup> radial distribution function ( $g_{\text{ONa}}$ ) of Fig. 1, at 3.35 Å; for the chloride ion, the first minimum position of the experimental O–Cl<sup>−</sup> radial distribution function ( $g_{\text{OCl}^-}$ ) at 3.84 Å [33] was used, which is around the end of the first peak of the  $g_{\text{OCl}^-}$  shown in Fig. 1. At these distances, a narrow distribution for the number of solvent molecules around Na<sup>+</sup> is observed, but a rather broad one around Cl<sup>−</sup> is obtained. The running coordination numbers  $n_{\text{O}}$  and  $n_{\text{H}}$  for Na<sup>+</sup> and Cl<sup>−</sup>, indicate a clear solvation shell formation around Na<sup>+</sup> from the  $n_{\text{O}}$  plateau. For the chlorine ion, small averages for the number of water molecules is observed, due to low peaks in the O–Cl<sup>−</sup> and H–Cl<sup>−</sup> radial distribution functions, so no clear plateau is found (Fig. 2). Positions of the first peak for both ions ( $R_{\text{ONa}} = 2.36$  Å,  $R_{\text{HNa}} = 2.82$  Å,  $R_{\text{OCl}^-} = 3.34$  Å and  $R_{\text{HCl}^-} = 2.40$  Å from Fig. 1) and the coordination number of water molecules around Na<sup>+</sup> (5.7) and Cl<sup>−</sup> (6.3) (from Fig. 2) are comparable to those obtained from the use of the extended integral equation (RISM) [38], from first principles molecular dynamics simulations [49], neutron diffraction experiments [33] and from simulations with the TIP4P intermolecular potential [36].

The orientational distribution functions for the Na<sup>+</sup> ion are shown in Fig. 3. The tilt angle distributions (defined by  $R_{\text{ONa}}$  and the H–O–H angle bisector) for  $n = 5$  and 6 solvent molecules in the first solvation shell (Fig. 3(a)) show broad distributions. The maximum positions are located at 60 and 65° for  $n = 5$  and 6, respectively, and marginal configurations for angles greater than 90° are observed. In MC simulations with the rigid TIP4P water model, the most probable tilt angle found is 62.4° [4], which is in close agreement with the present results, while for the Matsuoka, Clementi and Yoshimine (MCY) model [35] values between 20 and 40° are found. This same behavior is found for the angle between  $R_{\text{ONa}}$  and the water dipole moment  $\mu$ .

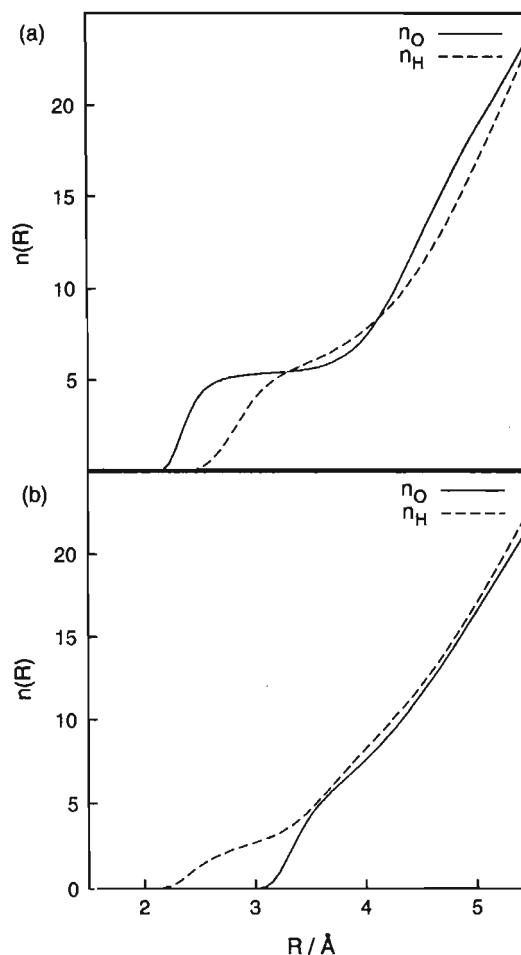


Fig. 2. Running coordination number for Na<sup>+</sup> and Cl<sup>−</sup> as a function of the distance from the ion.

In Fig. 3(b), the corresponding  $R_{\text{ONa}}$ –HH angle distributions are shown, in which all maximum positions are close to 90°. The O–Na<sup>+</sup>–O angle distribution was also calculated for  $n = 5$  and 6 (Fig. 3(c)); a broad distribution with a maximum around 90° is found. The solvation geometry proposed by Marchase and Beveridge [66] for the MCY model, yields values of this angle between 82 and 97°; for the TIP4P model with  $n = 3$  [41] values of 90, 110, 120 and 180 are found for this same angle. The radial and the angle distribution functions show that water is strongly organized close to the Na<sup>+</sup> ion, with the water oxygen atoms facing the sodium ion and the hydrogen atoms moved away from it.

In the case of the chlorine ion, the same orientational distribution functions were obtained and are shown in Fig. 4. The  $R_{\text{OCl}^-}$ –(HOH) bisector angle distributions for  $n = 6$  and 7 (Fig. 4(a) and (b)) show a consistent maximum position around 47°. Values of 50–60° have been obtained for most of water models reported [5], which is in agreement with our simulations. The  $R_{\text{OCl}^-}$ –HH angle distributions were also calculated (Fig. 4(c)); due to water symmetry two equivalent

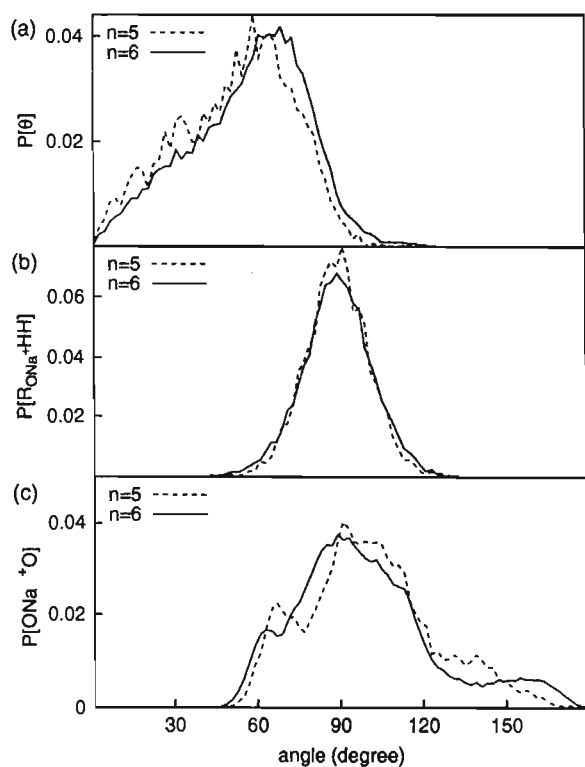


Fig. 3. Orientational distribution functions for  $\text{Na}^+$  for  $n = 5$  and  $6$  in the first solvation shell. (a) The angle formed by the H–O–H bisector and the O–ion line ( $R_{\text{O-ion}}$ ); (b) the angle formed by the H–H vector and the O–ion line ( $R_{\text{O-ion}}$ ); (c) the O– $\text{Na}^+$ –O angle.

maxima were observed. This is close to the angle distribution with a maximum at  $30^\circ$  observed by Degève and Quintale [43]. This angle value would indicate that a colinear  $\text{Cl}^-$ –H–O orientation is preferred by the water molecules around the chlorine ion (deviations no larger than  $2^\circ$ ).

The  $R_{\text{OCl}^--\mu}$  distributions for the chlorine ion were also evaluated for  $n = 6$  and  $7$ , which are shown in Fig. 4(a) and (b) together with the  $R_{\text{OCl}^--(\text{HOH})}$  bisector angle distributions. The  $R_{\text{OCl}^--\mu}$  distribution maximum is around  $30^\circ$ , which is  $17^\circ$  smaller than the  $R_{\text{OCl}^--(\text{HOH})}$  bisector angle maximum. Here, the colinear  $\text{Cl}^-$ –H–O orientation can be again proposed, but with the  $\mu$  vector of solvating molecules rotated in response to the  $\text{Cl}^-$  electric field.

When the two ions angle distributions are compared, it can be proposed that the water– $\text{Na}^+$  coordination makes the dipole moment of the solvation molecules to lie on the symmetry axis, while the dipole moment of solvent molecules around  $\text{Cl}^-$  is rotated from the symmetry axis. The TIP4P-FQ shows an asymmetrical charge distribution of  $\text{Cl}^-$  solvation molecules. This behavior has been also observed in simulations using two different polarizable water models [39,41].

In order to observe how water structure is affected by the ions presence, the shell averages of  $n_{\text{HB}}$  (number of H-bonds) per water molecule as function of the O–ion distance were

calculated, and are shown for both ions in Fig. 5. After the first solvation shell, the bulk water structure is rapidly established, giving 3.63 H-bonds (average value found for TIP4P-FQ pure water). It has to be noted that the orientation of water molecules around the ions in the first solvation shell (with the oxygen toward the  $\text{Na}^+$  and one hydrogen towards the  $\text{Cl}^-$  ion) is confirmed here, because it produces a number of H-bonds lower in the  $\text{Na}^+$  case than in the  $\text{Cl}^-$  case: the water molecules around  $\text{Cl}^-$  can form H-bonds more easily than the water molecules around the  $\text{Na}^+$ .

In previous Monte Carlo simulations [36], in which the hydrogen bonding is defined through an energetic criteria, the rigid TIP4P model predicts an average close to two H-bonds in the  $\text{Na}^+$  solvation molecules. In our simulations, contributions of three H-bonds are observed. It could be suggested that the water tendency to form H-bonds provides an explanation for those maxima observed in tilt angle distributions around  $\text{Na}^+$ , at least when a geometrical definition of H-bonds is adopted.

For the  $\text{Cl}^-$  ion (Fig. 5), water structure disruption is also observed. From visual inspections of instantaneous configurations, it can be proposed that solvation water molecules are not as ordered as in the  $\text{Na}^+$  case, but may still form H-bonds among them within the first shell. However, this disorder is traduced in a non-symmetrical first shell, in which the  $\text{Cl}^-$  can be placed in the center or in the surface of the cluster formed by the ion and the first shell water molecules. Molecular dynamics simulations of  $\text{Cl}^- (\text{H}_2\text{O})_{20}$  clusters [68] showed that water molecules around  $\text{Cl}^-$  in minimum energy structures tend to form H-bonds, and that minimum energies come from a competition of ion solvation and H-bonding among water molecules. If the H-bonding dominates then the  $\text{Cl}^-$  will stay at the cluster surface, otherwise, the  $\text{Cl}^-$  ion would move into the cluster [40,41,44,67–69].

Visual inspection of sampled configurations, let us suggest a representative  $\text{Na}^+$  solvation structure in agreement to Marchase and Beveridge pattern recognition analysis [66]; however, for the chloride ion a representative solvation structure was not found due to the numerous interchanges of solvation molecules with bulk ones. Fig. 6 shows instantaneous configurations for the (a)  $\text{Na}^+$  ion and the (b)  $\text{Cl}^-$  ion. A first solvation shell of six water molecules for each ion was set. In these figures, both ions show a distorted octahedral structure with the water molecules (represented by the solid lines). The first solvation shell of  $\text{Na}^+$  (with the water oxygen atoms pointing towards the ion) is clearly more structured than the one for the  $\text{Cl}^-$  ion (with the water hydrogen atoms towards it). Configurations for  $\text{Cl}^-$  from  $n = 4$  to 10 in a shell of radius  $3.84 \text{ \AA}$  let us propose a tendency of the solvation molecules to add to the same hemisphere. The asymmetrical solvation of the chlorine ion has been observed in  $\text{Cl}^-$ –water cluster simulations [69] but this phenomenon is not well understood and arguments about the ion–water polarizability critical role in chlorine solvation have been exposed [5].

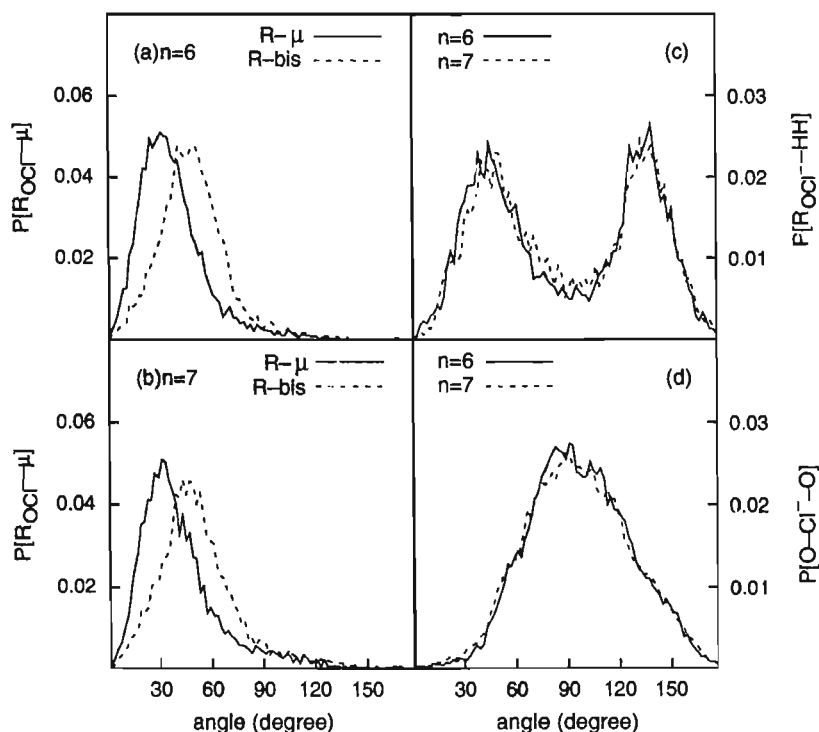


Fig. 4. Orientational distribution functions for  $\text{Cl}^-$  for  $n = 6$  and  $7$  in the first solvation shell. (a) and (b) H–O–H bisector, and the angle formed by the O–ion line and the dipole moment vector angles ( $R_{\text{O-ion}-\mu}$ ); (c) the angle formed by the H–H line and the O–ion line ( $R_{\text{O-ion}}$ ); (d) the O–Cl–O angle.

Water polarization was observed in terms of the electric dipole moment shell average as a function of the O–ion distance (Fig. 7). The advantage of the TIP4P-FQ model used here is that it let us analyze this property, which cannot be visualized in rigid models. As expected, the solvation molecules increase their dipole moment close to both ions. However, for the  $\text{Na}^+$  ion, a more structured environment is observed due to the presence of a second maxima in the value of the electric dipole moment. On the other hand, the water dipole moment increases more for the  $\text{Cl}^-$  ion case. Beyond the first and possible second solvation shell, water reaches a slightly higher electric dipole moment value than the one for the TIP4P-FQ bulk water (2.63 D); this could suggest that water is electrically still affected at long distances by the presence of both ions in the solution.

### 3.3. Energetic contributions analysis

The ion–water and water–water interactions were partitioned to analyze different contributions of the first solvation shell and the bulk water molecules. In Table 2, the contributions are presented for both ions for different numbers of water molecules in the first solvation shell. As can be seen from Table 2, the interaction energy of the first shell water molecules with both ions (EX1) is attractive and large, being higher for the  $\text{Na}^+$  ion. The interaction within the first shell is the largest contribution to the ion–water

attraction, but there is substantial interaction with the bulk water molecules (EX2). However, this last interaction is larger for the chlorine case; it can be proposed that the water molecules in the  $\text{Na}^+$  first shell are shielding its interaction with the bulk molecules more efficiently than the  $\text{Cl}^-$  ion. The total ion–water interaction (EX1 + EX2) is similar for

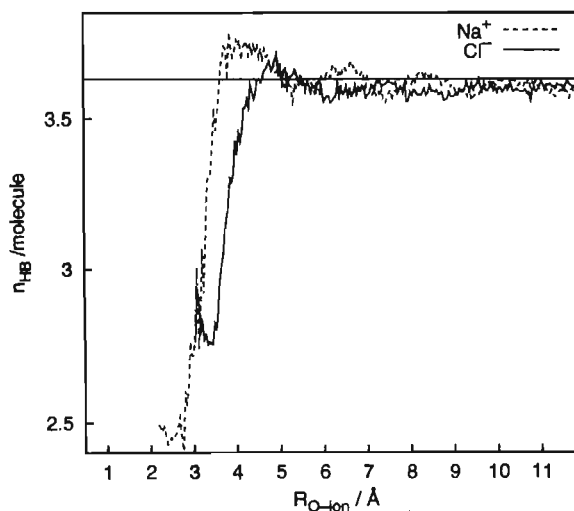


Fig. 5. Shell average water electric dipole moment (Debyes) as a function of the O–ion distance ( $R_{\text{O-ion}}$ ) for  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ . The constant value line is the TIP4P-FQ pure water electric dipole moment (3.63 D).

234

E. Jardón-Valadez, M.E. Costas / Journal of Molecular Structure (Theochem) 677 (2004) 227–236

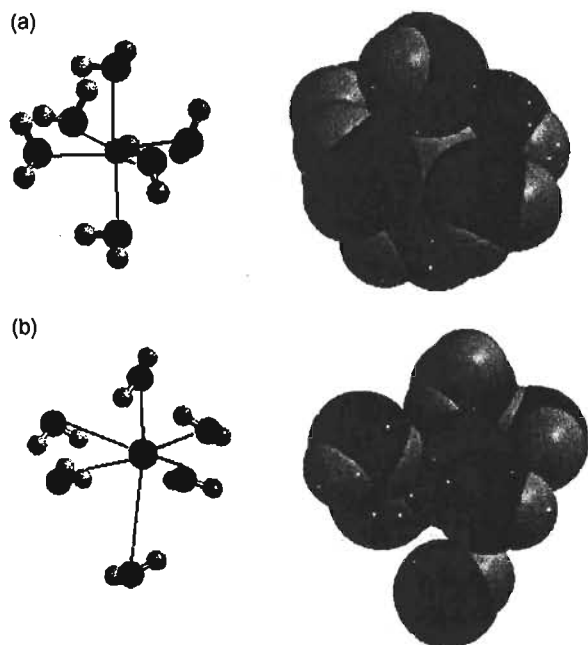


Fig. 6. Instantaneous configurations for the first solvation shell of (a)  $\text{Na}^+$  and (b)  $\text{Cl}^-$  for  $n = 6$ . Right hand figures are shown in the van der Waals radii representation.

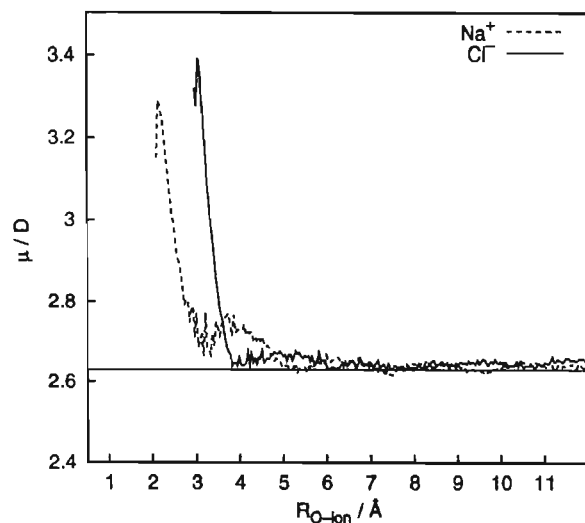


Fig. 7. Shell average hydrogen bond number per molecule as a function of the O-ion distance ( $R_{\text{O-ion}}$ ) for  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ .

Table 2a

Ion–water and water–water interaction energy contributions (kcal/mol) from the first shell and bulk water molecules for  $\text{Na}^+$

N	EX1	E11	EX2	E12	E22	EX1 + EX2	EX1 + E11
5	-109.16	16.22	-21.34	-21.67	-9.52	-130.50	-92.94
6	-119.88	14.96	-17.41	-21.17	-9.53	-137.29	-104.92
7	-117.66	12.38	-17.06	-20.56	-9.53	-134.72	-105.28

EX1, ion–first shell water molecules interaction; E11, water–water interaction in the first shell; EX2, ion–bulk water interaction; E12, first shell water–bulk water interaction; E22, bulk water–water interaction.

both ions, so it can be suggested that the differences in the first shell and bulk water are overcome in the whole system. The water–water interaction in the first shell plus ion–water interactions ( $\text{EX1} + \text{E11}$ ) is slightly more attractive in the sodium than in the chlorine case. The effect of the electrostatic interactions of the ion with the water molecules in the first shell is in agreement with the increase of the electric dipole moment of the water molecules close to the ion, and with the higher number of hydrogen bond between water molecules in the first shell in the chlorine than in the sodium case.

Water molecules in the first shell have a repulsive interaction (E11) among them, due to the orientation of these water molecules which is mainly determined by the ion–water interaction in the first shell. The number of hydrogen bonds among these molecules is lower by one to the one observed for bulk water (Fig. 5). The interaction between the first shell water molecules and the bulk (E12) is attractive, and intense electrostatic contributions are observed due to the polarization response. The number of hydrogen bonds increases in the second shell. Beyond the first shell, bulk–bulk interactions (E22) show a slightly lower attractive value than the one for TIP4P-FQ pure water ( $-9.89$  kcal/mol). The different contributions show the trends commented before when different numbers of water molecules in the first solvation shell are considered.

The results are in qualitative agreement with those found for the TIP4P model [36], but in that case simulations were performed for a single ion and use a cut-off distance for the electrostatic interactions. In our simulations, the distance between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  is close to  $10 \text{ \AA}$  and the interaction energy between them is ca.  $0.1$  kcal/mol. However, the bulk water molecules are affected by the presence of both ions, and this introduces an extra factor to be considered when the present results are compared with single ion simulations.

#### 4. Concluding remarks

In this study, we have used the TIP4P-FQ water model to study the solvation features of a dilute NaCl solution. The thermodynamic results are in good agreement with the experimental and other simulation results for pure water and for the NaCl aqueous solution.

The analysis of the NaCl solution structural features, show that the TIP4P-FQ model can reproduce the main

Table 2b

Ion–water and water–water interaction energy contributions (kcal/mol) from the first shell and bulk water molecules for Cl<sup>−</sup>

N	EX1	E11	EX2	E12	E22	EX1 + EX2	EX1 + E11
5	−84.40	13.50	−53.30	−22.10	−9.53	−137.70	−70.90
6	−92.90	12.40	−47.30	−21.80	−9.50	−140.20	−80.50
7	−94.50	10.80	−43.40	−21.60	−9.49	−137.90	−83.70

EX1, ion–first shell water molecules interaction; E11, water–water interaction in the first shell; EX2, ion–bulk water interaction; E12, first shell water–bulk water interaction; E22, bulk water–water interaction.

characteristics found with other models; for the Na<sup>+</sup> ion, a strongly structured first shell was found, whereas for the Cl<sup>−</sup> ion, a less ordered shell was observed. Water molecules are energetically affected at longer range by the chlorine ion, and a strong shielding of the first shell in the sodium ion can be proposed. From the electric dipole moment of the water molecules, it can be suggested that the effect of the ion presence disturbs the water structure at long range; this may be due to the fact that the simulation is performed for both ions in solution.

The same solvation scheme can be proposed when the contributions to the total energy of the water molecules in the first shell and in the bulk are analyzed. A more structured first solvation shell can be proposed for the Na<sup>+</sup> ion. Water molecules in the first solvation shell show repulsive interactions among them, and attractive ones with bulk water molecules.

The efficient screening of ion effects with the TIP4P-FQ model comes from the favorable orientational ion–water interactions, the high water electric dipole moment average close to the ion atoms and the H-bonding tendency of solvent molecules. These aspects play a significant role in the Na<sup>+</sup> and Cl<sup>−</sup> solvation. Around Na<sup>+</sup>, solvation molecules are tilted in order to form more than two H-bonds with bulk molecules; the asymmetrical distribution tendency around Cl<sup>−</sup> seems to be correlated to a high water electric dipole moment but, due to charge fluctuations, the Cl<sup>−</sup>–water interactions are modulated and solvation molecules constantly interchange with bulk molecules.

Although it is possible to observe the relevant aspects of the Na<sup>+</sup> and Cl<sup>−</sup> solvation (as the kosmotrope effect of Na<sup>+</sup> and the chaotrope effect of Cl<sup>−</sup>) and the water polarizability induced by charge fluctuations with the use of the TIP4P-FQ model, few new insight is gained in the understanding of the structural features of the aqueous solution in comparison with rigid or other polarizable models. The inclusion of the ion polarizability, or the proposition of different repulsive interaction functions, could improve the thermodynamic and structural description of these type of complex systems.

#### Acknowledgements

The authors are indebted to Dr Milton Medeiros for his comments to the manuscript. E.J.V. acknowledges

a CONACyT scholarship for his PhD studies. This study was partially supported by CONACyT (Grant No. 34928-E).

#### References

- [1] F. Franks, Water. A Comprehensive Treatise, Plenum Press, New York, 1971.
- [2] F.H. Stillinger, Science 209 (1980) 451.
- [3] B.E. Conway, Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics, Elsevier, New York, 1981.
- [4] Y. Marcus, Chem. Rev. 88 (1988) 1475.
- [5] H. Ohtaki, T. Radnai, Chem. Rev. 93 (1993) 1157.
- [6] H. Ohtaki, Monats. Chemie 132 (2001) 1237.
- [7] R. Schmid, Monats. Chemie 132 (2001) 1295.
- [8] T. Head-Gordon, G. Hura, Chem. Rev. 102 (2002) 2651.
- [9] J.O'M. Bockris, A.K.N. Peddy, Modern Electrochemistry, vol. 1, Plenum Press, New York, 1998.
- [10] C.G. Gray, K.E. Gubbins, Theory of Molecular Fluids, vol. 1, Fundamentals, Oxford University Press, New York, 1984.
- [11] A.J. Stone, The Theory of Intermolecular Interactions, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [12] J.D. Bernal, R.H. Fowler, J. Chem. Phys. 1 (1933) 515.
- [13] K.D. Collins, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 92 (1995) 5553.
- [14] A.A. Zavitsas, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 7805.
- [15] R. Buchner, G.T. Hefter, P.M. May, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 1.
- [16] A.Yu. Zaslavsky, I.M. Svishchev, J. Chem. Phys. 115 (2001) 1448.
- [17] J.R. Errington, A.Z. Panagiotopoulos, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7470.
- [18] M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen, J. Chem. Phys. 115 (2001) 10758.
- [19] F.H. Stillinger, A. Rahman, J. Chem. Phys. 60 (1974) 1545.
- [20] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6269.
- [21] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, J. Chem. Phys. 79 (1983) 926.
- [22] W.L. Jorgensen, J.D. Madura, Mol. Phys. 56 (1985) 1381.
- [23] C. Millot, A.J. Stone, Mol. Phys. 77 (1992) 439.
- [24] S.W. Rick, S.J. Stuart, B.J. Berne, J. Chem. Phys. 101 (1994) 6141.
- [25] A.A. Chialvo, E. Yezdimer, T. Driesner, P.T. Cummings, J.M. Simonson, Chem. Phys. 258 (2000) 109.
- [26] C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff, H. Partridge, J.E. Rice, A. Komornicki, J. Chem. Phys. 95 (1991) 5142.
- [27] M. Masamura, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 8925.
- [28] A. Lyubartsev, A. Laaksonen, J. Phys. Chem. 100 (1996) 16410.
- [29] L. Degève, F.L.B. da Silva, J. Chem. Phys. 110 (1999) 3070.
- [30] M.J. Moon, M.S. Jhon, Bull. Chem. Soc. Jpn 59 (1986) 1215.
- [31] I. Howell, G.W. Neilson, P. Chieux, J. Mol. Struct. 250 (1991) 281.
- [32] E. Dutkiewicz, A. Jakubowska, Chem. Phys. Chem. 3 (2002) 221.
- [33] D.H. Powell, G.W. Neilson, J.E. Enderby, J. Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 5723.
- [34] A.A. Chialvo, J.M. Simonson, Mol. Phys. 100 (2002) 2307.
- [35] M. Mezei, D.L. Beveridge, J. Chem. Phys. 74 (1981) 6902.
- [36] J. Chandrasekhar, D. Spellmeyer, W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 903.



- [37] K. Heinzinger, *Phys. B* 131 (1985) 196.
- [38] B.M. Pettitt, P.J. Rossky, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5836.
- [39] M. Sprik, M.L. Klein, K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* 94 (1990) 6483.
- [40] L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1954.
- [41] L.X. Dang, J.E. Rice, J. Cadwell, P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2481.
- [42] L. Degève, C. Quintale Jr., *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1405.
- [43] L. Degève, C. Quintale Jr., *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 530.
- [44] S.J. Stuart, B.J. Berne, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11934.
- [45] L. Degève, S.M. Vecchi, C. Quintale Jr., *Biochim. Biophys. Acta* 1274 (1996) 149.
- [46] M.A. Carignano, G. Karlstrom, P. Linse, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1142.
- [47] J.P. Brodholt, *Chem. Geol.* 151 (1998) 11.
- [48] K. Hermansson, M. Wojcik, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 6089.
- [49] J.A. White, E. Schwegler, G. Galli, F. Gygi, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 4668.
- [50] S. Koneshan, J.C. Rasaiah, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 8125.
- [51] S.V. Shevkunov, *Colloid J.* 64 (2002) 243.
- [52] M. Medeiros, M.E. Costas, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 2012.
- [53] S.W. Rick, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 2276.
- [54] N. Yoshii, S. Miura, S. Okazaki, *Chem. Phys. Lett.* 345 (2001) 195.
- [55] A.K. Soper, F. Bruni, M.A. Ricci, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 247.
- [56] H. Flyvbjerg, H.G. Petersen, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 461.
- [57] M. Deserno, C. Holm, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7678.
- [58] M. Deserno, C. Holm, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7694.
- [59] B.A. Luty, I.G. Tironi, W.F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 3014.
- [60] L. Degève, C. Quintale Jr., *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 2319.
- [61] L. Degève, V.M. De Pauli, M.A. Duarte, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 655.
- [62] Spartan 5.0. Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA, 1997.
- [63] W.L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4156.
- [64] I. Nezbeda, J. Kolafa, *Mol. Phys.* 97 (1999) 1105.
- [65] J.F. Zmaitis, D.M. Clark, M. Rafal, N.C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, American Institute of Chemical Engineers, Inc, New York, 1986.
- [66] F.T. Marchase, D.L. Beveridge, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3713.
- [67] W.L. Jorgensen, D.L. Severance, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 4233.
- [68] L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 8288.
- [69] L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 3085.

# Bibliografia

- [1] B. E. Conway. *Ionic Hydration in Chemistry and Biochemistry*. En *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*. Vol 12. The Netherlands, Elsevier., 1981.
- [2] Felix Franks. *Water. A Comprehensive Treatise*, volume 3. Plenum Press, New York, 1973.
- [3] John O'M. Bockris and Aumlya K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry. Ionics*. Vol 1. New York, Plenum Press,, 1998.
- [4] Martin F. Chaplin. *Water Structure and Behavior*: <http://www.martin.chaplin.btinternet.co.uk/>. London South Bank University, United Kingdom, 2004.
- [5] Anatol Brodsky. Is there predictive value in water computer simulations? *Chemical Physics Letters*, 261:563–568, 1996.
- [6] Ola Engkvist, Per-Olof Astrand, and Gunnar Karlstrom. Accurate intermolecular potentials obtained from molecular wave functions: Bridging the gap between quantum chemistry and molecular simulations. *Chemical Reviews*, 100:4087–4108, 2000.
- [7] Teresa Head-Gordon and Greg Hura. Water structure from scattering experiments and simulation. *Chemical Reviews*, 102:2651–2670, 2002.

- [8] Martin F. Chaplin. A proposal for the structuring of water. *Biophysical Chemistry*, 83:211–221, 1999.
- [9] Frank H. Stillinger. Water revisited. *Science*, 209:451–457, 1980.
- [10] Felix Franks. *Water. A Comprehensive Treatise*, volume 1. Plenum Press, New York, 1973.
- [11] H. Kanno, H. Yokoyama, and Y. Yoshimura. A new interpretation of anomalous properties of water based on stillinger's postulate. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:2019–2026, 2001.
- [12] Pál Jedlovsky and Renzo Vallauri. Temperature dependence of thermodynamic properties of a polarizable potential model of water. *Molecular Physics*, 97:1157–1163, 1999.
- [13] Alfred Holtzer and Marilyn F. Emerson. On the utility of the water structure in the rationalization of the properties of aqueous solutions of proteins and small molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 73:26–33, 1969.
- [14] Matthew Elrod and Richard Saykally. Many-body effects in intermolecular forces. *Chemical Reviews*, 94:1975–1997, 1994.
- [15] Michael W. Mahoney and William L. Jorgensen. Quantum, intramolecular flexibility, and polarizability effects on the reproduction of the density anomaly of liquid water by simple potential functions. *Journal of Chemical Physics*, 115:10758–10768, 2001.
- [16] Steven W. Rick and Steven J. Stuart. Potentials and algorithms for incorporating polarizability in computer simulation. *Reviews in Computational Chemistry*, 18:89–146, 2002.

- [17] Michiel Sprik and Michael L. Klein. A polarizable model for water using distributed charge sites. *Journal of Chemical Physics*, 89:7656–7560, 1988.
- [18] Jean-Christophe Soetens and Claude Millot. Effect of distributing multipoles and polarizabilities on molecular dynamics simulation of water. *Chemical Physics Letters*, 235:22–30, 1995.
- [19] Enrique R. Batista, Sotiris S. Xantheas, and Hannes Jónsson. Molecular multipole moments of water molecules in ice Ih. *Journal of Chemical Physics*, 109:4546–4551, 1998.
- [20] Ronald W. Gurney. *Ionic Processes in Solution*. New York, Dover Publications, INC., 1953.
- [21] Dan N. Bernardo, Yanbo Ding, Karsten Krogh-Jespersen, and Ronald M. Levy. An anisotropic polarizable water model: Incorporation of all-atom polarizabilities into molecular mechanics force fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98:4180–4187, 1994.
- [22] R. E. Kozack and P. C. Jordan. Polarizability effects in a four-charge model for water. *Journal of Chemical Physics*, 69:3120–3130, 1992.
- [23] Steven W. Rick, Steven J. Stuart, and B. J. Berne. Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 101:6141–6156, 1994.
- [24] Milton Medeiros and María E. Costas. Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of water with a fluctuating charges model. *Journal of Chemical Physics*, 107:2012–2019, 1997.

- [25] Noruyuki Yoshii, Shinichi Miura, and Susumu Okazaki. A molecular dynamics of dielectric constant of water from ambient to sub- and supercritical conditions using a fluctuating-charge potential model. *Chemical Physics Letters*, 345:195–200, 2001.
- [26] Steven W. Rick. Simulation of ice and liquid water over a range of temperatures using the fluctuating charge model. *Journal of Chemical Physics*, 114:2276–2283, 2001.
- [27] M. Krishnan, A. Verma, and S. Balasubramanian. Computer simulation study of water using a fluctuating charge model. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 113:579–590, 2001.
- [28] Ariel A. Chialvo, Eric Yezdimer, Thomas Driesner, Peter T. Cummings, and J.M. Simonson. The structure of water from 25°C to 457°C: comparison between neutron scattering and molecular simulation. *Chemical Physics*, 258:109–120, 2000.
- [29] Kenji Kiyohara, Keith E. Gubbins, and Athanassios Z. Panagiotopoulos. Phase coexistence properties of polarizable water models. *Molecular Physics*, 94:803, 1998.
- [30] Eric M. Yezdimer and Peter T. Cummings. Calculation of the vapor-liquid coexistence curve for a fluctuating point charge water model. *Molecular Physics*, 97:993, 1999.
- [31] James Caldwell, Liem X. Dang, and Peter A. Kollman. Implementation of nonadditive intermolecular potentials by use of molecular dynamics: Development of a water-water potential and water-ion clusters interactions. *Journal of American Chemical Society*, 112:9144–9147, 1990.

- [32] Michiel Sprik, Michael L. Klein, and Kyoko Watanabe. Solvent polarization and hydration of the chlorine anion. *Journal of Chemical Physics*, 94:6483–6488, 1990.
- [33] Liem X. Dang, Julia E. Rice, James Caldwell, and Peter A. Collman. Ion solvation in polarizable water: Molecular dynamics simulation. *Journal of American Chemical Society*, 113:2481–2486, 1991.
- [34] Lalith Parera and Max L. Berkowitz. Many-body effects in molecular dynamics simulation of  $Na^+(H_2O)_n$  and  $Cl^-(H_2O)_n$  clusters. *Journal of Chemical Physics*, 95:1954–1963, 1991.
- [35] Lalith Parera and Max L. Berkowitz. Structure and dynamics of  $Cl^-(H_2O)_{20}$  clusters: The effects of the polarizability and charge of the ion. *Journal of Chemical Physics*, 96:8288–8294, 1992.
- [36] Lalith Parera and Max L. Berkowitz. Erratum: Many-body effects in molecular dynamics simulation of  $Na^+(H_2O)_n$  and  $Cl^-(H_2O)_n$  clusters. *Journal of Chemical Physics*, 99:4236–4237, 1993.
- [37] Lalith Parera and Max L. Berkowitz. Structure  $Cl^-(H_2O)_n$  and  $F^-(H_2O)_n$  ( $n = 2, 3, \dots, 15$ ) clusters. molecular dynamics computer simulations. *Journal of Chemical Physics*, 100:3085–3093, 1994.
- [38] M. A. Carignano, G. Karlstrom, and P. Linse. Polarizable ion in polarizable water: A molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:1142–1147, 1997.

- [39] Mauricio Carrillo-Trip, Humberto Saint Martin, and Ivan Ortega-Blake. A comparative study of hydration of  $Na^+$  y  $K^+$  with refined polarizable model potentials. *Journal of Chemical Physics*, 118:7062–7072, 2003.
- [40] Steven J. Stuart and B. J. Berne. Effects of polarizability on the hydration of the chloride ion. *Journal of Chemical Physics*, 95:2791–2799, 1996.
- [41] William L. Jorgensen and Daniel L. Severance. Limited effects of polarization for  $Na^+(H_2O)_n$  and  $Cl^-(H_2O)_n$  clusters. *Journal of Chemical Physics*, 99:4233–4235, 1999.
- [42] Yizhak Marcus. Ionic radii in aqueous solutions. *Chemical Reviews*, 88:1475–1498, 1988.
- [43] Hitoshi Ohtaki and Tamás Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Reviews*, 93:1157–1204, 1993.
- [44] Edward Dutkiewicz and Anna Jakubowska. Water activity in aqueous solutions of homogeneous electrolytes: The effect of ions on structure of water. *Chem. Phys. Chem.*, 3:221–224, 2002.
- [45] Barbara Hribar, Noel T. Sauthall, Vojko Vlady, and Ken A. Dill. How ions affect the structure of water. *Journal of American Chemical Society*, 124:12302–12311, 2002.
- [46] Kim D. Collins. Sticky ions in biological systems. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 92:5553–5557, 1995.
- [47] Jayaraman Chandrasekhar, David C. Spellmeyer, and William L. Jorgensen. Energy component analysis for dilute aqueous solutions of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $F^-$  and  $Cl^-$ . *Journal of American Chemical Society*, 106:903–910, 1984.

- [48] Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira. *Simulación de la disolución de cloro en agua*. Tesis Doctoral. Facultad de Química-UNAM. México, 1997.
- [49] C. Satheesan Babu and Carmay Lim. Theory of ionic hydration: Insights from molecular dynamics simulation and experiment. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:7958–7968, 1999.
- [50] John M. Prausnitz, Rüdinger N. Lichtenthaler, and Edmundo Gomes de Azebedo. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Prentice Hall Iberia, Madrid, 3a edition, 2000.
- [51] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers, New York, 1973.
- [52] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Pentice Hall, 5th edition, 2000.
- [53] Z Abbas, M. Gunnarson, and E. Ahlberg. Corrected Debye-Huckel theory of salt solutions: Size asymmetry and effective dimers. *Journal of Physical Chemistry B*, pages 1403–1420, 2002.
- [54] Andreas A. Zavitsas. Properties of water solutions of electrolytes and nonelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:7805–7817, 2001.
- [55] R. H. Stokes and R.Q. Robinson. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *Journal of American Chemical Society*, 70:1870–1878, 1948.
- [56] Ariel A. Chialvo and J. Michael Simonson. The structure of concentrated  $\text{NiCl}_2$  aqueous solutions: what is molecular simulation revealing about the neutron scattering methodologies. *Molecular Physics*, 100:2307–2315, 2002.



- [57] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci, and A. K. Soper. Ions in water: The microscopic structure of concentrated NaOH solutions. *Journal of Chemical Physics*, 120:10154–10162, 2004.
- [58] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of Molecular Fluids: Fundamentals*. Vol. 1, Clarendon Press Oxford, Northern Ireland, 1984.
- [59] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press Inc. USA, 1996.
- [60] Igor M. Svishchev, Alexander Yu Zassetsky, and Peter G. Kusalik. Solvation structures in three dimensions. *Chemical Physics*, 258:181–186, 2000.
- [61] Léo Degreve and Clovis Quintale, Jr. The structure of the solvation shell of  $Na^+$  in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 38:1405–1412, 1993.
- [62] Léo Degreve and Clovis Quintale, Jr. Structural characteristics of the chlorine ion solvation shell in infinitely dilute aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 208:530–536, 1993.
- [63] William L. Jorgensen. Revised tips for simulation of liquid water and aqueous solutions. *Journal of Chemical Physics*, 77:4156–4163, 1982.
- [64] A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci. Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400°C: Revised analysis of new and old diffraction data. *Journal of Chemical Physics*, 106:247–254, 1997.
- [65] R.W. Impey, P.A. Madden, and I.R. McDonald. Hydration and mobility of ions in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 87:5071–5083, 1983.
- [66] Francis T. Marchese and David L. Beveridge. Pattern recognition approach to the analysis of geometrical features of solvation: Application to the aqueous

- hydration of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $F^-$  and  $Cl^-$ . *Journal of American Chemical Society*, 106:3713–3720, 1984.
- [67] Charles W. Bauschlicher, R. Stephjen, Jr., Lanhoff Partridge, Harry, Julia E. Rice, and Andrew Komorniki. A theoretical study of  $Na^+(H_2O)_n^+$  ( $n=1-4$ ). *Journal of Chemical Physics*, 95:5142–5148, 1991.
- [68] Mihaly Mezei and David L. Beveridge. Monte carlo studies of the structure of dilute aqueous solutions of  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $F^-$  and  $Cl^-$ . *Journal of Chemical Physics*, 74:6902–6910, 1981.
- [69] Robert W. Gora, Szczepan Roszak, and Jerzy Leszczynski. Properties and nature of interactions in  $Cl^-(H_2O)_n$   $n = 1, 6$  clusters: a theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 325:7–14, 2000.
- [70] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Publishing Company, USA, 1989.
- [71] Grzegorz Chalasiński and Malgorzata M. Szcześniak. State of the art and challenges of the ab initio theory of intermolecular interactions. *Chemical Reviews*, 100:4227–4252, 2000.
- [72] D. H. Powell, G. W. Neilson, and J. E. Enderby. The structure of  $Cl^-$  in aqueous solution: an experimental determination of  $g_{HCl^-}$  y  $g_{OCl^-}$ . *J. Phys-Condens Mat.*, 5:5723–5730, 1993.
- [73] Michael P. Allen and Dominique J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon: Oxford, 1987.
- [74] Richard L. Rowley. *Statistical Mechanics for Thermophysical property calculations*. PRT Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1994.

- [75] Andrew R. Leach. *Molecular Modeling. Principles and applications*. Pearson Education Limited, 2nd ed., UK, 2001.
- [76] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21:1087–1092, 1953.
- [77] Anthony K. Rappé and William A Goddard, III. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 95:3358–3363, 1991.
- [78] R. T. Sanderson. An interpretation of bond lengths and classification of bonds. *Science*, 114:670–672, 1951.
- [79] R.T. Sanderson. *Chemical Bonds and Bond Energy*. Academic Press, 2nd edition, 1976.
- [80] R.P. Iczkowski and J.L. Margrave. Electronegativity. *Journal of American Chemical Society*, 83:3547–3551, 1961.
- [81] R.G. Parr, Robert A. Donnelly, Mel Levy, and William E. Palke. Electronegativity: The density functional viewpoint. *Journal of Chemical Physics*, 68:3801–3807, 1978.
- [82] Ralph G. Pearson. *Chemical Hardness*. Wiley, UK, 1997.
- [83] James E. Huheey, Ellen A. Keiter, and Richard L. Keiter. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Oxford University Press, Mexico., 4a. edition, 2003.

- [84] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, and William T. Vetterling. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*. USA. Cambridge University Press., 1989.
- [85] R. Car and M Parinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional-theory. *Physical Review Letters*, 55:2471–2474, 1985.
- [86] Frank L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. Dover Publications Inc, New York, 2nd edition, 1990.
- [87] Marcus G. Martin, Bin Chen, and J. Ilja Siepmann. A novel Monte Carlo algorithm for polarizable force fields: Application to a fluctuating charge model for water. *Journal of Chemical Physics*, 108:3383–3385, 1998.
- [88] Bin Chen, Jeffrey Potoff, and J. Ilja Siepmann. Adiabatic nuclear and electronic sampling Monte Carlo simulation in the gibbs ensemble: Application to polarizable force fields for water. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:2378–2390, 2000.
- [89] Bin Chen, Jianhua Xing, and J. Ilja Siepmann. Development of polarizable water force field for phase equilibrium calculations. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:2391–2401, 2000.
- [90] B. Montgomery Pettitt and Peter J. Rossky. Alkali halides in water: Ion-solvent correlations and ion-ion potentials of mean force at infinite dilution. *Journal of Chemical Physics*, 84:5836–5844, 1986.
- [91] S. Koneshan and Jayendran C. Rasaiah. Computer simulation studies of aqueous sodium chloride solutions at 298 and 683 k. *Journal of Chemical Physics*, 113:8125–8137, 2000.

- [92] F. G. Fumi and M. P. Tosi. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides – I. *J. Phys. Chem. Solid.*, 25:31–43, 1964.
- [93] F. G. Fumi and M. P. Tosi. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides – II. *J. Phys. Chem. Solid.*, 25:45–52, 1964.
- [94] Markus Deserno and Christian Holm. How to mesh up: Ewald sums. 1. a theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines. *Journal of Chemical Physics*, 109:7678–7693, 1998.
- [95] Brock A. Luty, Ilario G. Tironi, and Wilfred F. van Gunsteren. Lattice-sum methods for calculating electrostatic interactions in molecular simulations. *Journal of Chemical Physics*, 103:3014–3021, 1995.
- [96] Ivo Nezbeda and Jirí Kolafa. Effect of short- and long-range forces on the structure of water: temperature and density dependence. *Molecular Physics*, 97:1105–1116, 1999.
- [97] S. W. De Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 373:27–56, 1980.
- [98] Ira N. Levine. *Physical Chemistry*. Mc Graw-Hill, Singapore, 5th edition, 2000.
- [99] J. F. Zemaitis, Jr., D. M. Clark, M. Rafal, and N.C. Scrivner. *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*. Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), American Institute of Chemical Engineers, New York, 1986.
- [100] H. Flyvbjerg and H.G. Petersen. Error estimates on averages of correlated data. *Journal of Chemical Physics*, 91:461–466, 1989.

- [101] Bin Chen and Ilja Siepmann. A novel Monte Carlo algorithm for simulating strongly associating fluids: Application to water, hydrogen fluoride and acetic acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:8725–8734, 2000.
- [102] Donald P. Jr. Visco and David A. Kofke. Modeling the Monte Carlo simulation of associated fluids. *Journal of Chemical Physics*, 110:5493–5502, 1999.
- [103] J. C. Shelley and G. N. Patey. A configurational bias Monte Carlo simulation method for ionic solutions. *Journal of Chemical Physics*, 100:8265–8260, 1994.
- [104] A. K. Soper. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 k at pressures up to 400 mpa. *Chemical Physics*, 258:121–137, 2000.
- [105] Jon M. Sorenson, Greg Hura, Robert M. Glaesger, and Teresa Head-Gordon. What can x-ray scattering tell us about the radial distribution function of water. *Journal of Chemical Physics*, 113:9149–9161, 2000.
- [106] Michael W. Mahoney and William L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential function. *Journal of Chemical Physics*, 112:8910–8922, 2000.
- [107] Hajime Muta, Susumu Kawauchi, and Mitsuru Satoh. Ion effects on hydrogen-bonding hydration of polymer an approach by 'induced force model'. *Journal of Molecular Structure (Teochem)*, 620:65–67, 2003.
- [108] S. J. Suresh and V. M. Naik. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. *Journal of Chemical Physics*, 113:9727–9732, 2000.
- [109] Humberto Saint-Martin, Berk Hess, and Herman J. C. Berendsen. An application of flexible constraints in Monte Carlo simulations of the isobaric-isothermal

- ensemble of liquid water and ice 1h with the polarizable and flexible mobile charge densities in harmonic oscillators model. *Journal of Chemical Physics*, 120:11133–11143, 2004.
- [110] William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffrey D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 79:926–935, 1983.
- [111] Léo Degreve and Fernando Luis B. Da Silva. Structure of concentrated aqueous NaCl solution: A monte carlo study. *Journal of Chemical Physics*, 110:3070–3078, 1999.
- [112] S. Kirkpatrick, Jr. C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220:671–680, 1983.
- [113] S. V. Shevkunov. Computer simulation of water clusterization on chlorine ions: 2 Microstructure. *Colloid Journal*, 64:270–279, 2002.
- [114] Claude Millot and Anthony J. Stone. Towards an accurate intermolecular potential for water. *Molecular Physics*, 77:439–462, 1992.