



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

Instituto de Ciencias Físicas

**Disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol:
estudio de la fase líquida, coexistencias líquido-vapor y
líquido-sólido empleando modelos moleculares refinados**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

M. en C. MANUEL MARTÍNEZ JIMÉNEZ

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Humberto Saint-Martin Posada

Instituto de Ciencias Físicas

COMITÉ TUTOR:

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

Instituto de Química

Dr. Héctor Domínguez Castro

Instituto de Investigaciones en Materiales

Cuernavaca, Agosto del 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Índice general

Resumen	3
1. Introducción	5
2. Metodología	11
2.1. Cálculos <i>ab-initio</i>	11
2.2. Dinámica molecular	20
3. Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol	29
3.1. Modelo MeOH-4P	32
3.2. Modelo EtOH-5P	44
3.3. Modelo 1-PrOH-6P	53
3.4. Discusión	63
4. Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol	66
4.1. Mezclas H ₂ O + MeOH	68
4.2. Mezclas H ₂ O + EtOH	77
4.3. Mezclas H ₂ O + 1-PrOH	78
4.4. Discusión	81
5. Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol	84
5.1. Mezclas binarias	86
5.2. Discusión	90
6. Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa	114
7. Conclusiones finales	124

Índice general

Bibliografía

126

Resumen

La motivación de la presente investigación parte de la necesidad de contar con modelos moleculares que proporcionen una imagen molecular fidedigna de las propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales de los alcoholes primarios, tanto en líquidos puros como en sus disoluciones acuosas, bajo diversas condiciones termodinámicas. Si bien los modelos existentes reproducen varias propiedades de la fase líquida y han contribuido a la comprensión de varios fenómenos de interés, también es cierto que poseen limitaciones cuando se aplican al estudio de aquellos estados termodinámicos para los cuales no fueron específicamente diseñados.

El presente trabajo aborda la construcción de modelos moleculares refinados para las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol. Estos potenciales se aplicaron al estudio de la fase líquida, líquido-vapor y líquido-sólido, mediante simulaciones numéricas con las técnicas de la dinámica molecular clásica. El nuevo conjunto de potenciales se optimizó para reproducir la densidad, la constante dieléctrica y la tensión superficial de los líquidos puros a 298 K (y $p = 1$ bar). Los valores calculados de la entalpía de vaporización y las constantes de difusión mostraron un buen acuerdo experimental y se demostró que la correlación entre las orientaciones dipolares moleculares (medida por el factor de Kirkwood) juega un papel importante en la reproducción de la constante dieléctrica. En el caso de las disoluciones acuosas, se discute también la inclusión de reglas de combinación modificadas para las interacciones de Lennard-Jones y su influencia en la reproducción de las funciones termodinámicas de exceso de volumen y entalpía.

Las simulaciones de la coexistencia líquido-vapor muestran que las curvas de tensión superficial, como función de la fracción molar de cada alcohol, tienen mejor acuerdo experimental que los modelos reportados previamente en la literatura. También fue posible caracterizar la estructura de las interfaces mediante el cálculo de la distribución espacial de los grupos moleculares y la orientación de los grupos alquilo, además de los potenciales electrostáti-

Índice general

cos que se originan en esta región. Finalmente, se presenta un modelo simple del efecto anticongelante del metanol en dilución acuosa infinita. Las simulaciones de este sistema reproducen cualitativamente la depresión del punto de fusión que se observa experimentalmente y proporcionan información sobre la localización del metanol durante el proceso de solidificación.

1 Introducción

Los alcoholes son compuestos orgánicos que conforman una de las clases más importantes de solventes, pues sus características moleculares proporcionan ventajosas propiedades de solubilidad; sus moléculas de tipo anfifílico están compuestas de un grupo alquilo no polar y un grupo hidroxilo polar que actúa como donante o receptor en la formación de los puentes de hidrógeno. Estas interacciones moleculares son de corto alcance, altamente direccionales y son responsables, en buena medida, del comportamiento termodinámico no ideal que exhiben estos sistemas físicos. Una mejor comprensión de éstos es importante en lo que concierne al desarrollo de aplicaciones prácticas en las áreas ambiental, química y biológica.

Las simulaciones numéricas de sistemas moleculares constituyen una valiosa alternativa para investigar cómo las interacciones microscópicas subyacentes conducen a las propiedades macroscópicas, tanto en la fase líquida como las propiedades de coexistencia líquido-vapor y líquido-sólido. En este contexto, los modelos moleculares clásicos son ampliamente utilizados y consisten de una propuesta de la geometría y distribución de las cargas eléctricas que mimetizan las características de cada molécula, además de una función de energía potencial simplificada, pero realista, que describe las fuerzas moleculares internas y colectivas. En la actualidad, las simulaciones numéricas reproducen una cantidad considerable de datos experimentales y son capaces de proporcionar una imagen molecular fidedigna de las propiedades dinámicas, estructurales y termodinámicas del sistema bajo estudio.

Desafortunadamente, es bien conocido que los potenciales existentes tienen dificultades para reproducir algunas propiedades cruciales de las fases condensadas de los alcoholes primarios y varios compuestos orgánicos. Caleman et. al.¹ realizaron un conjunto de simulaciones para 146 líquidos orgánicos empleando los modelos OPLS/AA,² CGenFF³ y GAFF,⁴ en las que obtuvieron, entre otras propiedades, la densidad volumétrica ρ , la entalpía de vaporización H_{v-l} , los coeficientes de respuesta c_v (c_p), la tensión

1 Introducción

superficial γ_s y la constante dieléctrica ε , bajo condiciones ambientales de temperatura y presión (Figs. 1.1, 1.2, 1.4, 1.3, 1.5 y 1.6). En los tres casos, la mayoría de las propiedades analizadas mostraron un acuerdo razonable con los datos experimentales; sin embargo, la correlación entre los valores calculados y experimentales de γ_s y ε no fueron satisfactorios. Un cálculo⁵ posterior para un subconjunto de 61 líquidos, esta vez tomando en cuenta los efectos de largo alcance, arrojó una mejor coincidencia de γ_s con el experimento (Fig. 1.5), aunque se observó nuevamente que los valores de ε se hallan sistemáticamente subestimados. Es también conocido que la mayoría de modelos de agua⁶ y metanol⁷ predicen valores incorrectos de ε como función de la temperatura a presión ambiental.

En el caso de la constante dieléctrica, una posible explicación se basa en el hecho de que las distribuciones de carga puntuales tienen dificultades intrínsecas para reproducir simultáneamente las superficies de energía potencial y de momento dipolar obtenidas con cálculos *ab-initio*.^{6,8,9} A pesar de ello, se han reportado nuevos potenciales⁹⁻¹¹ que reproducen el valor experimental de ε y varias propiedades termodinámicas y de transporte, entre ellas la temperatura de máxima densidad, T_{md} , y la constante de auto-difusión, D_{H_2O} . Recientemente, Salas et. al.¹² obtuvieron modelos de átomos explícitos y de grano grueso para la piridina, el diclorometano, el metanol y el EMIM-BF₄, mediante un procedimiento de parametrización que emplea ε , γ_s y ρ como propiedades objetivo. En el caso del metanol, los autores lograron reproducir los valores experimentales de ε , γ_s y ρ como función de la temperatura, además el punto crítico, con un potencial de 3 sitios. Es interesante mencionar que, hasta nuestro mejor conocimiento, ninguno de estos modelos se ha utilizado en las simulaciones de las disoluciones acuosas de alcoholes, siendo ésta una prueba importante para evaluar la transferibilidad de los modelos que se han optimizado, individualmente, para la fase líquida y/o sólida de cada componente.

Las mezclas de agua y alcoholes primarios han recibido mucha atención en la literatura, abarcando desde los trabajos pioneros¹³⁻¹⁵ sobre moléculas de agua en dilución infinita hasta extensos estudios¹⁶⁻²⁴ de propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas como función de la fracción molar, en el intervalo completo de composición. Recientemente, Galicia-Andrés et. al.^{25,26} abordaron el sistema agua + metanol líquidos y elaboraron un análisis comparativo de las predicciones para ρ , ε , el exceso de volumen de mezclado,

1 Introducción

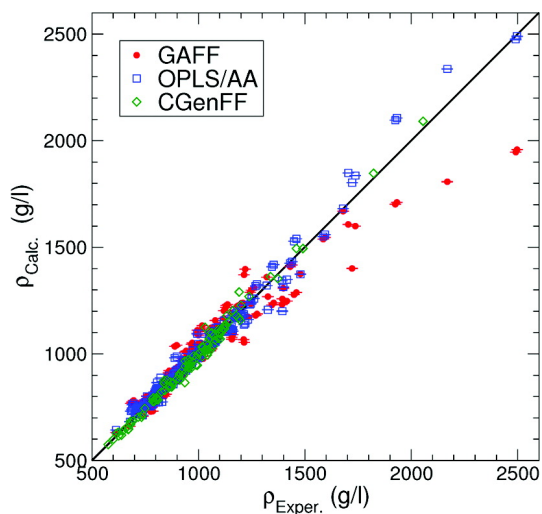


Figura 1.1: Correlación entre la densidad obtenida con dinámica molecular, $\rho_{\text{calc.}}$, y los valores experimentales, $\rho_{\text{exper.}}$, para un conjunto de 146 líquidos. (Tomado de la Ref.¹)

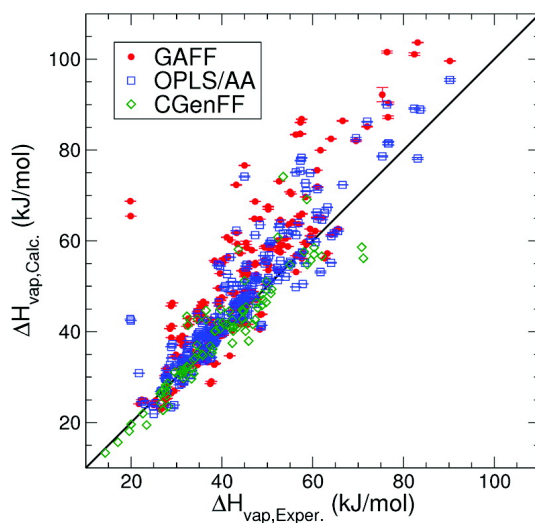


Figura 1.2: Correlación entre la entalpía de vaporización obtenida con dinámica molecular, $\Delta H_{\text{vap,calc.}}$, y su contraparte experimental, $\Delta H_{\text{vap,exper.}}$, para un conjunto de 146 líquidos. (Tomado de la Ref.¹)

1 Introducción

ΔV_{mix} , el exceso de entalpía de mezclado, ΔH_{mix} , y los coeficientes de difusión del agua (metanol) $D_{\text{H}_2\text{O}}$ (D_{MeOH}) en las mezclas binarias empleando los potenciales OPLS-UA²⁷ y OPLS-AA² (metanol) y SPC-E²⁸ y TIP4P-Ew²⁹ (agua). Los resultados mostraron un acuerdo experimental razonable de ρ y ΔV_{mix} , así como la reproducción cualitativa de $D_{\text{H}_2\text{O}}$ (D_{MeOH}) como función de la fracción molar; sin embargo, los valores de ε y ΔH_{mix} como función de la temperatura fueron claramente insatisfactorios. Por esta razón los autores señalaron la necesidad de refinar los parámetros de cada modelo, además de considerar reglas de combinación *ad-hoc* para las interacciones de dispersión que se modelan con términos de Lennard-Jones.

Para tratar de superar las dificultades existentes, una elección natural sería el uso de potenciales polarizables, sin embargo, este tipo de modelos continúan siendo muy costosos en términos computacionales. Es de interés, entonces, comprender hasta qué punto los modelos no-polarizables pueden ser mejorados, tanto en líquidos puros como en el estudio de mezclas multicomponente. Por estas razones, el propósito de este trabajo fue construir potenciales no-polarizables de metanol, etanol y 1-propanol que se optimizaron para reproducir la densidad y constante dieléctrica de la fase líquida, así como la tensión superficial experimental de la coexistencia líquido-vapor, en condiciones ambientales. Se propone una nueva metodología, robusta y computacionalmente eficiente, para acoplar estos nuevos potenciales en el estudio de las disoluciones acuosas de los alcoholes mencionados, tanto en la fase líquida como en la coexistencia líquido-vapor, y que hizo posible el cálculo de varias propiedades de interés, las cuales se compararon favorablemente con los datos experimentales. Finalmente, se presentan los resultados de las simulaciones de la coexistencia líquido-sólido para una mezcla de agua y metanol a dilución infinita, a diferentes temperaturas, con el propósito de determinar si estos potenciales reproducen, al menos cualitativamente, el corrimiento del punto de fusión a temperaturas menores; además de proporcionar información sobre la influencia del metanol en la estructura y dinámica del sistema.

1 Introducción

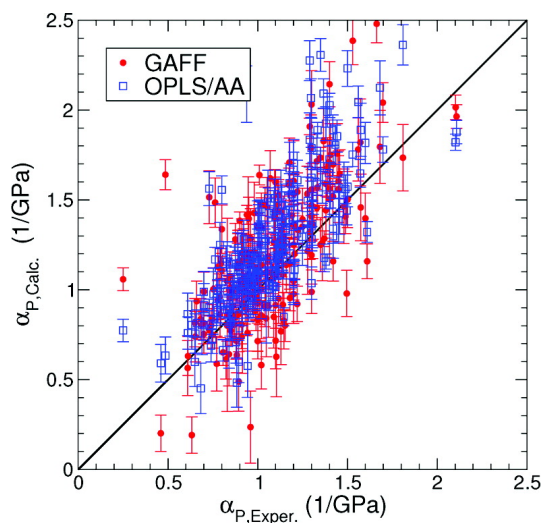


Figura 1.3: Correlación entre la expansión isobárica obtenida con dinámica molecular, $\alpha_{p, \text{calc.}}$, y su contraparte experimental, $\alpha_{p, \text{exper.}}$, para un conjunto de 146 líquidos. (Tomado de la Ref.¹)

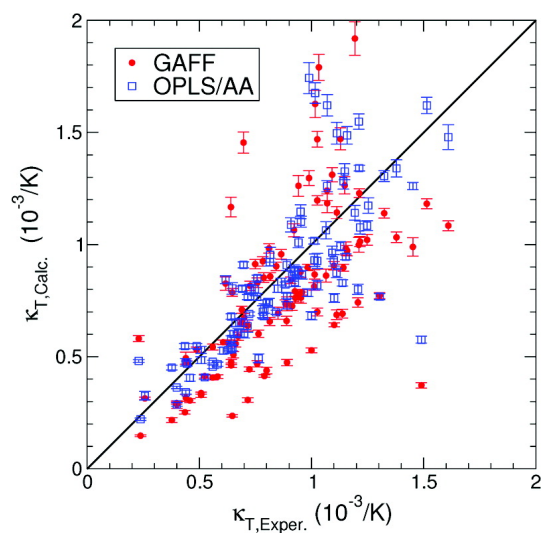


Figura 1.4: Correlación entre la compresibilidad isotérmica obtenida con dinámica molecular, $\kappa_{T, \text{calc.}}$, y su contraparte experimental, $\kappa_{T, \text{exper.}}$, para un conjunto de 146 líquidos. (Tomado de la Ref.¹)

1 Introducción

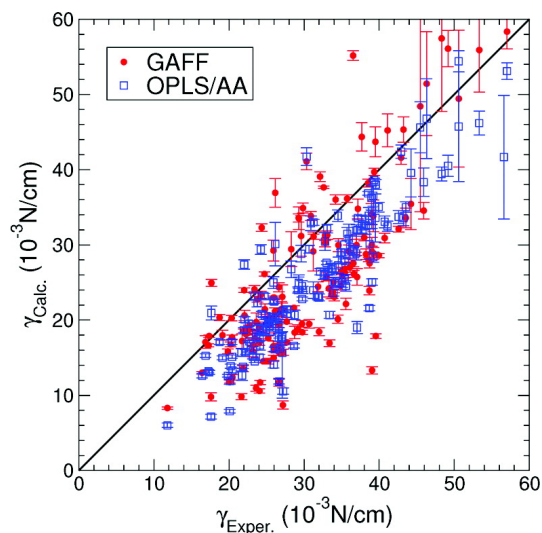


Figura 1.5: Correlación entre la tensión superficial obtenida con dinámica molecular, $\gamma_{\text{calc.}}$, y su contraparte experimental, $\gamma_{\text{exper.}}$, para un conjunto de 146 líquidos. (Tomado de la Ref.¹)

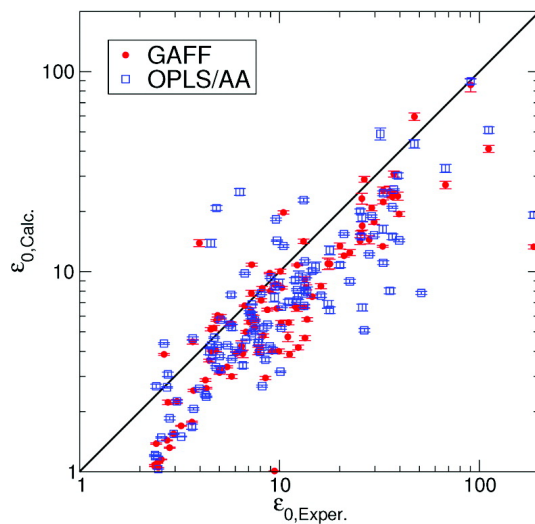


Figura 1.6: Correlación entre la constante dieléctrica estática obtenida con dinámica molecular, $\epsilon_{\text{calc.}}$, y su contraparte experimental, $\epsilon_{\text{exper.}}$, para un conjunto de 146 líquidos. (Tomado de la Ref.¹)

2 Metodología

2.1. Cálculos ab-initio

La descripción precisa de la densidad electrónica en cualquier sistema molecular requiere de la mecánica cuántica. La dinámica del sistema está gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\mathbf{H}\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

y en el caso no-relativista el operador Hamiltoniano es la suma de los operadores de energía cinética y potencial

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \frac{p^2}{2m} + \mathbf{V} = -\frac{1}{2m}\nabla^2 + \mathbf{V} \quad (2.2)$$

El hecho de que el potencial de Coulomb no dependa del tiempo, permite utilizar la técnica de separación de variables y expresar a la función de onda solución $\Psi(\mathbf{r}, t)$ como

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) e^{-iEt} \quad (2.3)$$

siendo $\Psi(\mathbf{r})$ la solución espacial de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

La siguiente exposición presenta los fundamentos teóricos de los cálculos cuánticos aplicados a los sistemas moleculares del presente trabajo; el tratamiento corresponde al caso no relativista y se basa, en su totalidad, en los textos de Jensen³⁰ y Szabo, et. al.³¹

2.1.1. Aproximaciones adiabática y de Born - Oppenheimer

El operador Hamiltoniano total (no relativista) del sistema puede escribirse en términos de las energías cinética y potencial tanto de los núcleos como de los electrones del sistema.

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.5)$$

Es posible obtener una expresión más útil trasladando el origen de coordenadas al centro de masa del sistema. De esta manera, la nueva expresión para el Hamiltoniano total es

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{T}_n + \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{mp} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{H}_{mp} = -\frac{1}{2M_{tot}} \left(\sum_i^{N_{elec}} \nabla_i \right)^2 \quad (2.8)$$

donde \mathbf{H}_e se define como el Hamiltoniano electrónico mientras que \mathbf{H}_{mp} se denomina el operador de masa-polarización; éste surge debido a la imposibilidad de separar el movimiento del centro de masa del sistema de su movimiento interno cuando existen más de dos partículas. Debe notarse que \mathbf{H}_e sólo depende de las posiciones nucleares (a través de los potenciales \mathbf{V}_{ne} y \mathbf{V}_{nn}) y no de sus respectivos momentos .

Bajo la suposición de que existe un conjunto completo de soluciones a la ecuación de Schrodiner electrónica (\mathbf{R}, \mathbf{r} denotan las posiciones nucleares y electrónicas, respectivamente)

$$\mathbf{H}_e(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_i(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}); \quad i = 1, 2, \dots, \infty \quad (2.9)$$

Las soluciones anteriores se puede escoger de tal manera que el conjunto total de éstas posea la propiedad de ortonormalidad dado que \mathbf{H}_e es un operador hermitiano

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Sin introducir aproximación alguna, la función de onda total puede escribirse en términos del conjunto anterior; los coeficientes correspondientes a

2 Metodología

las funciones electrónicas dependen únicamente de las coordenadas nucleares

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación 2.4 se tiene

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\mathbf{T}_n + \mathbf{H}_e + \mathbf{H}_{mp}) \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(\mathbf{R}) \Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.12)$$

La energía cinética nuclear se expresa como una suma de operadores diferenciales

$$\mathbf{T}_n = \sum_a -\frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 = \nabla_n^2 \quad (2.13)$$

$$\nabla_a^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial X_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_a^2} \right) \quad (2.14)$$

Utilizando el hecho de que \mathbf{H}_e y \mathbf{H}_{mp} actúan únicamente sobre la función de onda electrónica y que ésta es una solución exacta de la ecuación 2.9, se tiene la siguiente expresión

$$\sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} \Psi_i (\nabla_n^2 \Psi_{ni}) + 2 (\nabla_n \Psi_i) (\nabla_n \Psi_{ni}) + \\ \Psi_{ni} (\nabla_n^2 \Psi_i) + \Psi_{ni} E_i \Psi_i + \Psi_{ni} \mathbf{H}_{mp} \Psi_i \end{array} \right\} = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i \quad (2.15)$$

Escogiendo una función específica Ψ_j e integrando por la izquierda respecto a las coordenadas electrónicas (utilizando la ortonormalidad de las funciones Ψ_i) se obtiene la expresión

$$\begin{aligned} \nabla_n^2 \Psi_{nj} + E_j \Psi_{nj} + \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} 2 \langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \rangle (\nabla_n \Psi_{ni}) + \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_i \rangle \Psi_{ni} + \\ \langle \Psi_j | \mathbf{H}_{mp} | \Psi_i \rangle \Psi_{ni} \end{array} \right\} \quad (2.16) \\ = E_{tot} \Psi_{nj} \end{aligned}$$

La función de onda Ψ_j ya no aparece explícitamente en los dos primeros términos de la expresión anterior; entre corchetes se hallan los elementos de acoplamiento no-adiabáticos¹ entre los diferentes estados electrónicos (primer

¹Los elementos de acoplamiento no adiabáticos son importantes al estudiar sistemas

2 Metodología

y segundo orden) así como el término de polarización de masa. La evidente complejidad intrínseca de esta expresión hace necesarias ciertas aproximaciones que permitan un tratamiento analítico y/o numérico.

En primer lugar, la aproximación adiabática consiste en despreciar todos los términos de acoplamiento que involucren funciones distintas a Ψ_i , por ello los elementos diagonales de primer orden son cero

$$(\nabla_n^2 + E_j + \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_j | \mathbf{H}_{mp} | \Psi_j \rangle) \Psi_{nj} = E_{tot} \Psi_{nj} \quad (2.17)$$

Despreciando el término de polarización de masa y reintroduciendo el operador de energía cinética, se tiene la expresión

$$(\mathbf{T}_n + E_j(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})) \Psi_{nj}(\mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{nj}(\mathbf{R}) \quad (2.18)$$

El término $U(\mathbf{R})$ se conoce como la corrección diagonal y es mucho más pequeña que $E_j(\mathbf{R})$ en un factor similar al cociente de las masas electrónicas respecto a las nucleares; además, esta función varía lentamente respecto a \mathbf{R} . Entonces, la función $E_j(\mathbf{R})$ determina a la superficie de energía potencial y la ecuación resultante toma la forma de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. A esta expresión se le puede asociar una interpretación física sencilla, en donde los electrones del sistema se mueven en el campo de los núcleos estáticos.

$$(\mathbf{T}_n + E_j(\mathbf{R})) \Psi_{nj}(\mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{nj}(\mathbf{R}) \quad (2.19)$$

Nótese que la superficie de energía potencial no depende de las masas nucleares, así que es la misma para moléculas isotópicas. La solución de la ecuación 2.19 también conduce a los niveles de energía para las rotaciones y vibraciones moleculares, las cuales son indispensables al trabajar con las diversas formas de espectroscopía (infraroja, Raman, microondas, etc). Para la mayoría de los sistemas moleculares, la corrección diagonal de Born-Oppenheimer (DBOC) introduce errores muy pequeños e incluso su evaluación es relativamente sencilla, pues ésta es la segunda derivada de la función de onda

moleculares que requieren más de una superficie electrónica, como es el caso de las reacciones fotoquímicas.

2 Metodología

electrónica respecto a las coordenadas nucleares

$$\Delta E_{\text{DBOC}} = \sum_{a=1}^{N_{\text{nuc}}} -\frac{1}{2M_a} \langle \Psi_e | \nabla_a^2 | \Psi_e \rangle \quad (2.20)$$

El mayor efecto ocurre en aquellas moléculas con átomos de hidrógeno, al poseer éstos el núcleo más ligero; por ejemplo, la magnitud absoluta de la DBOC para la molécula H₂O es cercana a 0.17 kJ/mol. En el caso de la molécula BH, la longitud de enlace en el equilibrio se incrementa en casi 0.0007 Å al incluir la DBOC y la frecuencia de vibración cambia 2 cm⁻¹. Para núcleos más pesados, se espera los efectos sean sustancialmente menores.

2.1.2. Teoría de Hartree-Fock (campo autoconsistente)

Una vez establecidas las aproximaciones anteriores (dinámica no relativista y aproximación de Born-Oppenheimer) se procede a la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica. La idea principal del método de Hartree-Fock consiste en representar la función de onda mediante el determinante de orbitales monoelectrónicos y utilizar el principio variacional de la energía.

El principio mencionado establece que cualquier función de onda propuesta tiene una energía mayor o igual que la función exacta. Al construir una función de onda de prueba que contenga un determinado conjunto de parámetros, es posible generar la “mejor” función de prueba posible al minimizar la energía en función de los parámetros mismos. Para ello, la energía de la función de onda aproximada se calcula con la expresión

$$E_e = \frac{\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.21)$$

La función de onda debe ser totalmente antisimétrica respecto al intercambio de cualesquiera dos coordenadas electrónicas y este requisito se satisface mediante el determinante de Slater. En las columnas de éste se colocan sucesivamente las funciones de onda monoelectrónicas (orbitales) y en las filas se hallan las coordenadas electrónicas (ver ecuación 2.22). Los orbitales moleculares (MOs por sus siglas en inglés) se expresan como el producto de un orbital espacial y una función de espín (también se conocen como espín-orbitales) y pueden formar un conjunto ortonormal. En el caso

2 Metodología

general de N electrones y N espín-orbitales, el determinante de Slater está dado por

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

Una característica importante del método es que la función de onda anterior consiste de un único determinante de Slater, lo que implica que los efectos de la correlación electrónica no se incluyen de manera apropiada. Para subsanar el hecho anterior, es necesario introducir técnicas adicionales, como se verá en la sección correspondiente al método de Moller-Plesset. Se puede afirmar que la antisimetrización de un producto de Hartree mediante un determinante de Slater introduce los *efectos de intercambio*, llamados así porque surgen del requerimiento que $|\Psi|^2$ sea invariante respecto al intercambio de las coordenadas espaciales y de espín para cualesquiera dos electrones. En particular, debe mencionarse que un determinante de Slater incorpora la *correlación de intercambio* para el movimiento de dos electrones que tienen el mismo espín, no así para el caso de espines opuestos.

2.1.3. El operador de Fock

La derivación de las ecuaciones de Hartree-Fock requiere de una expresión para la energía de un único determinante de Slater. Para este propósito, es muy útil expresar el determinante mediante el operador de antisimetrización

$$\Phi = \mathbf{A} [\phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_N(N)] = \mathbf{A} \Pi \quad (2.23)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\mathbf{1} - \sum_{ij} \mathbf{P}_{ij} + \sum_{ijk} \mathbf{P}_{ijk} - \dots \right]$$

donde el operador $\mathbf{1}$ es la identidad, la suma sobre todos los posibles \mathbf{P}_{ij} genera todas las permutaciones posibles de dos coordenadas electrónicas, la suma sobre todos los \mathbf{P}_{ijk} hace lo mismo con todas las permutaciones de tres coordenadas electrónicas y así sucesivamente. Por otra parte, en el operador Hamiltoniano la repulsión núcleo-núcleo no depende de las coordenadas electrónicas y es constante para una geometría dada. La atracción

2 Metodología

electrón-núcleo es una suma de términos en la que cada uno de éstos sólo depende de una coordenada electrónica, y lo mismo ocurre para la energía cinética electrónica; sin embargo, la repulsión electrón-electrón depende de dos coordenadas electrónicas. Formalmente, los operadores involucrados se pueden agrupar según el número de índices que corresponden a las coordenadas electrónicas

$$\mathbf{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a^{N_{\text{nucleos}}} \frac{z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \quad (2.24)$$

$$\mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.25)$$

de tal manera que el Hamiltoniano electrónico se expresa como

$$\mathbf{H}_e = \sum_i^{N_{\text{elec}}} \mathbf{h}_i + \sum_{j>i}^{N_{\text{elec}}} \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{nn} \quad (2.26)$$

El operador monoelectrónico \mathbf{h}_i describe el movimiento del i -ésimo electrón bajo la acción del campo de todos los núcleos, mientras que \mathbf{g}_{ij} describe la repulsión electrón-electrón. La energía, entonces, se obtiene mediante la expresión

$$E = \langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle = \langle \mathbf{A}\Pi | \mathbf{H} | \mathbf{A}\Pi \rangle = \sqrt{N!} \langle \Pi | \mathbf{H} | \mathbf{A}\Pi \rangle = \sum_p (-1)^p \langle \Pi | \mathbf{H} | \mathbf{P}\Pi \rangle \quad (2.27)$$

Puede demostrarse que la energía se reduce a la expresión

$$E = \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \langle \phi_i(1) | \mathbf{h}_1 | \phi_i(1) \rangle + V_{nn} \quad (2.28)$$

$$+ \sum_{j>i}^{N_{\text{elec}}} (\langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle - \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle)$$

o bien, en la forma más simétrica (el factor 1/2 evita la doble suma sobre los

2 Metodología

índices electrónicos)

$$E = \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{elec}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{elec}}} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.29)$$

donde el elemento J_{ij} son las integral de Coulomb y representa la repulsión clásica entre las distribuciones de carga descritas por ϕ_i^2 y ϕ_j^2 , mientras que el término K_{ij} es la integral de intercambio y no posee análogo clásico. Por su parte, el operador de repulsión nuclear es independiente de las coordenadas electrónicas y puede integrarse inmediatamente resultando en una constante aditiva en la energía electrónica.

Con el propósito de aplicar las técnicas variacionales, es conveniente expresar la energía en términos de los operadores de Coulomb (\mathbf{J}) e intercambio (\mathbf{K}), los cuales se definen mediante su acción sobre los orbitales moleculares:

$$\mathbf{J}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \mathbf{g}_{12} | \phi_i(1) \rangle |\phi_j(2)\rangle \quad (2.30)$$

$$\mathbf{K}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \mathbf{g}_{12} | \phi_j(1) \rangle |\phi_i(2)\rangle \quad (2.31)$$

En consecuencia

$$E = \sum_i^{N_{\text{elec}}} \langle \phi_i | \mathbf{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} (\langle \phi_j | \mathbf{J}_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | \mathbf{K}_i | \phi_j \rangle) + V_{nn} \quad (2.32)$$

El siguiente paso consiste en determinar el conjunto de orbitales moleculares que minimice la energía, o al menos, que produzca un valor estacionario de ésta cuando se varían infinitesimalmente los orbitales; además, el conjunto de éstos debe permanecer ortogonal y normalizado. Para resolver esta optimización con restricciones, la elección natural es el método de los multiplicadores de Lagrange (denotados en lo sucesivo como λ_{ij}), donde la función de Lagrange debe permanecer estacionaria ante la variación infinitesimal de los orbitales

$$L = E - \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.33)$$

2 Metodología

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle) = 0 \quad (2.34)$$

La variación de la energía está dada por

$$\delta E = \sum_i^{N_{\text{elec}}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{h}_i | \delta \phi_i \rangle) \quad (2.35)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \left(\begin{aligned} &\langle \delta \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \delta \phi_i \rangle + \\ &\langle \delta \phi_j | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i | \delta \phi_j \rangle \end{aligned} \right)$$

$$\delta E = \sum_i^{N_{\text{elec}}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{h}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{h}_i | \delta \phi_i \rangle) \quad (2.36)$$

$$+ \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j | \delta \phi_i \rangle)$$

Al introducir explícitamente el operador de Fock

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j^{N_{\text{elec}}} (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j) \quad (2.37)$$

la variación de la energía se expresa como

$$\delta E = \sum_i^{N_{\text{elec}}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{F}_i | \delta \phi_i \rangle) \quad (2.38)$$

El operador monoeléctrico de Fock describe la energía cinética del i -ésimo electrón bajo la atracción de los núcleos (vía \mathbf{h}_i), así como la repulsión promedio con los electrones restantes (vía \mathbf{J} y \mathbf{K}). La variación total de la función lagrangiana, entonces, está dada por la expresión

$$\delta L = \sum_i^{N_{\text{elec}}} (\langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{F}_i | \delta \phi_i \rangle) \quad (2.39)$$

2 Metodología

$$- \sum_{ij}^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} (\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle)$$

Finalmente, las propiedades de hermiticidad de los elementos λ_{ij} conducen a *las ecuaciones de Hartree-Fock*

$$\mathbf{F}_i \phi_i = \sum_j^{N_{\text{elec}}} \lambda_{ij} \phi_j \quad (2.40)$$

El conjunto anterior puede simplificarse mediante una transformación unitaria que diagonalice la matriz correspondiente, i.e., $\lambda_{ij} = 0$ y $\lambda_{ii} = \varepsilon_i$. Estos orbitales particulares (denotados ϕ') se denominan *canónicos* y conducen a la siguiente ecuación de pseudo-valores propios para el operador de Fock:

$$\mathbf{F}_i \phi'_i = \varepsilon_i \phi'_i \quad (2.41)$$

Las ecuaciones de Hartree-Fock constituyen un conjunto de ecuaciones de pseudo-valores propios porque el operador de Fock ya depende, por construcción, de los orbitales moleculares ocupados (a través de los operadores de Coulomb e intercambio). Un orbital de Fock específico sólo puede determinarse si todos los demás orbitales se conocen, por lo que se requieren métodos iterativos para aproximar la solución del problema. El conjunto de funciones que resuelven la ecuación 2.41 se denominan orbitales de campo auto-consistente.

2.2. Dinámica molecular

Una vez propuesto el potencial analítico que modela las interacciones del sistema, es posible integrar las ecuaciones de movimiento obtener las fuerzas que actúan sobre cada sitio atómico y/o virtual; en el caso de estos últimos, las fuerzas correspondientes se distribuyen sobre los átomos que los originan. Además, en la descripción anterior pueden existir constricciones respecto a las longitudes y ángulos de enlace. Si bien es posible expresar las ecuaciones de movimiento en coordenadas internas, la complejidad de éstas se incrementa dificultando su implementación numérica, por lo que la integración de las ecuaciones de movimiento se realiza en coordenadas

2 Metodología

cartesianas, aún en presencia de constricciones. Tales condiciones pueden manejarse con métodos eficientes como LINCS, SETTLE y SHAKE (ver Refs.³²⁻³⁴).

En las ecuaciones de Newton

$$r_i = v_i \quad (2.42)$$

$$v_i = F_i/m_I \quad (2.43)$$

la energía total del sistema $E_{tot} = K + V$ se conserva y la solución producirá un ensamble microcanónico. Sin embargo, en la práctica existen diversos factores que impiden el hecho anterior, como la discretización en la integración numérica y el truncamiento debido a la precisión del dispositivo de cálculo. Por otro lado, puesto que la temperatura se determina mediante el teorema de equipartición de energía $K = \frac{3}{2}Nk_B T$, ésta puede cambiar de valor aún cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio. Es claro, entonces, que el método de integración numérica debe poseer ciertos requisitos para obtener trayectorias solución que sean suficientemente largas y estables. En este sentido, los siguientes criterios rigen la elección del algoritmo.

1. La reversibilidad temporal, que es intrínseca a las ecuaciones newtonianas de movimiento, debe conservarse.
2. El algoritmo debe ser simpléctico, i.e., las trayectorias generadas deben conservar el volumen en el espacio fase; esto es importante para conservar las distribuciones en el espacio fase pues las desviaciones respecto al comportamiento simpléctico producirán factores de peso dependientes del tiempo en el espacio fase.
3. Debido a que el costo computacional está dominado por el cálculo de las fuerzas, se prefieren aquellos métodos que realizan una sola evaluación de la fuerza en cada paso. Este requisito descarta los bien conocidos métodos de Runge-Kutta, que tampoco son simplécticos y pueden presentar un comportamiento erróneo en escalas temporales largas.

El formalismo de operadores permite aplicar la formulación de Liouville para calcular la evolución temporal del sistema, y además es un procedimiento sistemático para generar una variedad de algoritmos de integración útiles

2 Metodología

para la dinámica molecular. Si \mathbf{z} es el vector de coordenadas generalizadas y momentos conjugados, entonces

$$\dot{\mathbf{z}} = i\mathcal{L}\mathbf{z} \quad (2.44)$$

Aplicando la ecuación 2.44 a las ecuaciones de movimiento de Newton que describen al sistema

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \quad (2.45)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i/m_i \quad (2.46)$$

e introduciendo el operador diferencial \mathbf{D} :

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \hat{f} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \mathbf{D} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

donde \hat{f} es un operador que actúa sobre coordenadas espaciales que produce $F_i(x)/m_i$, ($i = 1, \dots, 3N$) (el vector x, v tiene una longitud de $6N$ dadas N partículas). La solución formal está dada por

$$\begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} (t) = e^{t\mathbf{D}} \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} (0) = \mathbf{U}(t) \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} (0) \quad (2.48)$$

El operador exponencial $\mathbf{U}(-t) = \mathbf{U}^{-1}(t)$ es reversible respecto al tiempo, pues

$$\mathbf{U}(-t) = \mathbf{U}^{-1}(t) \quad (2.49)$$

además, la solución es exacta y simpléctica (ver[?]). Sin embargo, la misma es prácticamente imposible de obtener en forma explícita, por lo que debe recurrirse a ciertas aproximaciones. Para ello, el operador \mathbf{D} se descompone en dos términos:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \hat{f} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hat{f} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Mediante la expansión de Trotter-Suzuki

$$e^{t(\mathbf{A}+\mathbf{B})} \approx e^{(t/2)\mathbf{A}} e^{t\mathbf{B}} e^{(t/2)\mathbf{A}} \quad (2.51)$$

2 Metodología

y con la definición de los siguientes operadores

$$\mathbf{U}_v(t) \simeq \exp \left[t \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \quad \mathbf{U}_f(t) = \exp \left[t \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hat{f} & 0 \end{pmatrix} \right] \quad (2.52)$$

el operador de evolución temporal se aproxima como

$$\mathbf{U}(t) \simeq \mathbf{U}_f(t/2) \mathbf{U}_v(t) \mathbf{U}_f(t/2) \quad (2.53)$$

Con el desarrollo a primer orden de estos operadores

$$\mathbf{U}_v(t) \simeq \mathbf{I} + t \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{U}_f(t) \simeq \mathbf{I} + t \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hat{f} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

es posible calcular su acción sobre x y v :

$$\mathbf{U}_v(t) \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x + vt \\ v \end{pmatrix} \quad \mathbf{U}_f(t) \begin{pmatrix} x \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ v + ft \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

La ecuación 2.53 produce inmediatamente el algoritmo de velocidad de Verlet:

$$\begin{pmatrix} x(t) \\ v(t) + f(t) \frac{\Delta t}{2} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} x(t) + v(t) \Delta t + f(t) \frac{\Delta t^2}{2} \\ v(t) + f(t) \frac{\Delta t}{2} \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

$$\longrightarrow \begin{pmatrix} x(t) + v(t) \Delta t + f(t) \frac{\Delta t^2}{2} \\ v(t) + [f(t) + f(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x(t + \Delta t) \\ v(t + \Delta t) \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

De manera análoga, la aplicación del operador $\mathbf{U}_f(t)$ produce el algoritmo de salto de rana (*leap-frog* por sus siglas en inglés):

$$v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + f(t) \Delta t \quad (2.58)$$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (2.59)$$

Debido a sus ventajas numéricas e implementación existente en el programa Gromacs, estos dos esquemas de integración fueron los únicos utiliza-

dos en las simulaciones de este trabajo.

2.2.1. Condiciones de frontera del sistema

Las condiciones de frontera periódicas se emplean para minimizar los efectos de borde en la simulación numérica de un sistema finito. La idea principal consiste en colocar los átomos del sistema dentro de una caja, denominada celda básica, y repetir ésta en cada dirección del espacio para aplicar las condiciones toroidales de frontera. Geométricamente, la celda se describe con tres vectores arbitrarios \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , además de los ángulos α , β y γ entre estos vectores base. Si únicamente existe un ángulo distinto de 90° , la celda es *monoclínica*; en caso de que todos los ángulos sean 90° entonces la celda es *rectangular*, y si además, todos los vectores poseen igual longitud, la celda es *cúbica*. Las interacciones entre dos moléculas se toman en cuenta si la segunda se hallan dentro de una esfera de radio R_c centrada en la primer molécula. Este procedimiento implica dos situaciones a considerar: una es la posible periodicidad espuria, que se resuelve al incrementar el número de elementos del sistema (y por ende, el tamaño de la celda unitaria), hasta que los resultados no difieran más que una magnitud de tolerancia preestablecida; la segunda cuestión tiene que ver con la evaluación del potencial de interacción. Dada una densidad ρ constante y un potencial $f(r)$ con simetría esférica, la energía que no se considera más allá del radio de corte es

$$U = 4\pi\rho \int_{R_c}^{\infty} f(r) dr \quad (2.60)$$

Cuando el potencial decae más lentamente que r^{-4} , la integral anterior diverge y la interacción se considera de largo alcance; el caso de la interacción de Coulomb, indispensable en la interacción molecular, corresponde a un decaimiento de tipo r^{-1} . Para superar la dificultad anterior, en el presente trabajo se utiliza el método de las sumas de Ewald (ver Refs. ^{35,36}). Por otra parte, el criterio de mínima imagen implica que el radio de corte R_c no puede ser mayor que la mitad de la mínima longitud de los tres vectores base

$$R_c < \frac{1}{2} \min(\|\mathbf{a}\|, \|\mathbf{b}\|, \|\mathbf{c}\|) \quad (2.61)$$

pues, en caso contrario, más de un elemento imagen se hallaría dentro de la

esfera de corte.

2.2.2. Control del sistema

En la mayoría de los casos es necesario modificar las ecuaciones de movimiento para evitar, en la medida de lo posible, los efectos no deseados debido a la inexactitud en la integración numérica. Por otra parte, en varias situaciones es deseable que el sistema conserve la temperatura y/o presión constantes, requiriendo un ensamble NVT y/o NPT , mientras que en otras simulaciones conviene que el potencial químico sea constante. En el presente trabajo se utilizaron únicamente los primeros dos ensambles y el propósito de cada simulación determinó si fue necesario generar un ensamble exacto. Por ejemplo, si únicamente se equilibró un sistema inicialmente perturbado, cualquier método suficientemente robusto y suave es aceptable. Cuando se obtienen promedios en el equilibrio, la naturaleza exacta del ensamble tiene menor relevancia, siempre y cuando el sistema no se aleje de la dinámica hamiltoniana. Sin embargo, si se requiere utilizar las fluctuaciones del sistema para el cálculo de propiedades específicas, es indispensable conocer la función de distribución correspondiente. También es posible que los efectos de tamaño finito, en los promedios termodinámicos, dependan de la naturaleza del ensamble.

2.2.3. Métodos de acoplamiento débil

Los métodos de acoplamiento débil (ver Ref.³⁷) son una alternativa a los métodos estocásticos y pueden aplicarse tanto al control de la temperatura como de la presión. El método consiste en el reescalamiento de las velocidades en cada paso de integración, de tal manera que la temperatura T del sistema decaiga a la temperatura deseada T_0 , mediante un proceso de primer orden:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T - T_0}{\tau_p} \quad (2.62)$$

Esta ecuación indica que la diferencia respecto a la temperatura de referencia T_0 decaiga exponencialmente a cero con tiempo característico τ_p . El factor de escalamiento de las velocidades está dado por

2 Metodología

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (2.63)$$

donde T se obtiene de la energía cinética calculada después de actualizar las velocidades en un paso de integración. El valor mínimo de λ ocurre cuando $\tau = \Delta t$ y la temperatura se conserva de manera exacta; este caso corresponde al termostato isocinético de Gauss que produce un ensamble canónico en el espacio de configuración. Para valores de τ mayores el escalamiento no tiene mayor efecto y se obtiene un ensamble microcanónico. Esto se confirma a través de las fluctuaciones de la energía cinética y potencial: para τ pequeñas la energía cinética no fluctúa mientras que la energía potencial sí lo hace; conforme τ se incrementa, las fluctuaciones de la energía cinética ocurren a expensas de las fluctuaciones en la energía potencial, hasta que éstas se hacen iguales y opuestas para valores muy grandes de τ .

Finalmente, existe una modificación al termostato de Berendsen: el algoritmo V-rescale, más un término estocástico que asegura una distribución adecuada de la energía cinética, al modificarla mediante la expresión

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{K K_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}} \quad (2.64)$$

donde K es la energía cinética, N_f es el número de grados de libertad y dW es un proceso de Wiener; este termostato produce un ensamble canónico correcto conservando las ventajas del termostato de Berendsen.

El control de la presión es posible mediante el escalamiento de las coordenadas espaciales. De manera similar al caso de la temperatura, la regulación de la presión se efectúa mediante una ecuación de primer orden

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau_P} (P_0 - P) \quad (2.65)$$

Si la compresibilidad isotérmica $\beta_T = -(1/V) \partial V / \partial P$ se conoce, entonces se realiza el escalamiento de coordenadas y volumen

$$\mathbf{r}' = \chi \mathbf{r} \quad (2.66)$$

2 Metodología

$$V' = \chi V \quad (2.67)$$

en cada paso, con el factor de escala dado por la expresión

$$\chi^3 = 1 - \beta_T \frac{\Delta t}{\tau_P} (P_0 - P) \quad (2.68)$$

El tiempo característico τ y la compresibilidad β_T aparecen como un cociente en la ecuación anterior, por lo que el valor de τ se puede aproximar por un valor razonable al comienzo de la simulación. En este trabajo se emplearon los acoplamientos débiles únicamente para equilibrar los sistemas estudiados.

2.2.4. Dinámica de sistema extendido

La idea de considerar una grado de libertad adicional que se emplease en el control de una variable del sistema fue introducida por Nosé, S. (ver Ref.³⁸) para el control de la temperatura, y posteriormente modificado por Hoover (ver Ref.³⁹). En el caso del termostato (el acoplamiento de la presión es análogo), se considera una variable adicional η (que a su vez será el factor de escalamiento para las velocidades). A esta variable adicional le corresponde un momento ficticio $p_\eta = Q\dot{\eta}$, donde Q es la masa ficticia del grado de libertad adicional. De esta manera, las ecuaciones de movimiento del sistema son

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad (2.69)$$

$$\dot{p} = F(q) - p \frac{p_\eta}{Q} \quad (2.70)$$

$$\dot{p}_\eta = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} - nk_B T \quad (2.71)$$

La desviación de la temperatura, respecto al baño térmico, determina la derivada temporal del factor de escalamiento de velocidades, por lo que las ecuaciones de movimiento son reversibles temporalmente y permiten conocer la distribución del espacio fase, que resulta ser canónica. Por otro lado, existe la desventaja de que la temperatura depende de una ecuación diferencial de segundo orden en el tiempo, lo que implica una aproximación oscilatoria

2 Metodología

al equilibrio. La no-ergodicidad que puede presentar este método condujo a Martyna, et. al.⁴⁰ a la formulación del termostato de cadenas de Nosé-Hoover, en el cual existe una sucesión de M variables adicionales $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_M$ con sus respectivas masas y momentos conjugados, cada uno escalando a su antecesor en la cadena:

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad (2.72)$$

$$\dot{p} = F(q) - p \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \quad (2.73)$$

$$\dot{\eta}_1 = \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \quad (2.74)$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} - nk_B T - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \quad (2.75)$$

$$\dot{\eta}_j = \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \quad j = 2, \dots, M \quad (2.76)$$

$$\dot{p}_{\eta_j} = \frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - k_B T - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \quad (2.77)$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \quad (2.78)$$

En contraste con los métodos de acoplamiento débil, el termostato de Nosé-Hoover produce una distribución canónica correcta, aunque también exhibe un comportamiento oscilatorio conforme se aproxima al equilibrio, por lo que debe aplicarse una vez que éste se ha alcanzado con los métodos de acoplamiento débil.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

Las moléculas se representan con sitios de interacción localizados en los núcleos. La energía total del sistema se expresa en términos de las contribuciones intermoleculares, que son aditivas por pares, y las intramoleculares comprenden únicamente los grados de libertad de torsión (ángulos diedros). las fuerzas intermoleculares se modelan con los potenciales de Lennard-Jones y términos electrostáticos coulombianos:

$$U_{\alpha\beta} = \sum_{a,b} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] + \sum_{a,b} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{r} e^2 \quad (3.1)$$

donde $U_{\alpha\beta}$ es la energía interna intermolecular, r es la distancia entre los distintos sitios atómicos α y β , $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\epsilon_{\alpha\beta}$ son los parámetros de Lennard-Jones y $q_{\alpha}e$ es la carga eléctrica puntual localizada en el sitio α (e denota la carga electrónica elemental). Los potenciales intramoleculares consideran fijas tanto las distancias de enlaces como las flexiones angulares. Los potenciales de torsión que restringen las rotaciones de los ángulos diedros tienen la expresión

$$V(\phi) = c_0 + c_1 [1 + \cos \phi] + c_2 [1 - \cos(2\phi)] + c_3 [1 + \cos(3\phi)] \quad (3.2)$$

La constante dieléctrica, a una temperatura T , se obtuvo a partir de las fluctuaciones del momento dipolar de la caja de simulación y se aplicaron condiciones de frontera periódicas

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3kTV} \langle M^2 \rangle = 1 + \frac{4\pi}{3kTV} N\mu^2 G_k \quad (3.3)$$

donde V y M denotan el volumen de la caja de simulación y el momento dipolar total del líquido, respectivamente. G_k es el factor de Kirkwood

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

finito que promedia las orientaciones relativas e instantáneas entre los dipolos moleculares. Se hace notar que la evaluación confiable de los valores de ε requiere de simulaciones largas, al menos 100 ns en este trabajo, debido a las grandes fluctuaciones del momento dipolar total durante la dinámica.

La entalpía de vaporización de cada líquido, a una temperatura T , se obtuvo mediante la ecuación

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{vap}}(T) &= H(p, T)_{\text{gas}} - H(p, T)_{\text{liquid}} \\ &= [U_{\text{gas}}^{\text{intra}} + RT] - [U_{\text{liquid}}^{\text{intra}} + U_{\text{liquid}}^{\text{inter}}]\end{aligned}\quad (3.4)$$

(las correcciones²⁹ que consideran la diferencia entre las energías de vibración clásicas y cuánticas son muy pequeñas y no se consideraron en este trabajo).

Los coeficientes de difusión, tanto en líquidos puros como en las mezclas con agua, se calcularon con la ecuación de Einstein

$$6Dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \rangle^2 \quad (3.5)$$

donde $\mathbf{r}_i(t)$ es la posición de la i -ésima partícula al tiempo t . Los efectos del tamaño del sistema que afectan los valores de los coeficientes de difusión se incorporaron según el procedimiento reportado por Yeh and Hummer.⁴¹

El coeficiente de expansión térmica isobárico α_p , a 298.15 K, se obtuvo mediante el método de incrementos, con la ecuación

$$\alpha_p = \frac{1}{\rho[298.15K]} \left(\frac{\rho[290K] - \rho[306K]}{16} \right) \quad (3.6)$$

mientras que la compresibilidad isotérmica κ_T y el calor específico c_p se calcularon a partir de la definición termodinámica

$$\kappa_T = \left(\frac{\partial \log \rho}{\partial P} \right)_T \quad (3.7)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (3.8)$$

La tensión superficial γ_s se calculó mediante los elementos diagonales P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} del tensor de presión y la longitud L_z de la caja que es

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

perpendicular a la interfaz

$$\gamma_s = \frac{L_z}{2} \left[\langle p_{zz} \rangle - \frac{\langle p_{xx} \rangle + \langle p_{yy} \rangle}{2} \right] \quad (3.9)$$

La temperatura crítica, T_c , se determinó empleando la expansión de Wegner⁴² del parámetro de orden

$$\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}} = A_0 |\tau|^{\beta_c} + A_1 |\tau|^{\beta_c + \Delta} + A_2 |\tau|^{\beta_c + 2\Delta} + \dots \quad (3.10)$$

mientras que la densidad crítica, ρ_c , se obtuvo con la expansión,⁴³

$$(\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}})/2\rho_c = 1 + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_1 |\tau| + D_2 |\tau|^{1-\alpha+\Delta} + D_3 |\tau|^{1-\alpha+2\Delta} \dots \quad (3.11)$$

donde ρ_l , ρ_g son las densidades del líquido y el vapor, respectivamente; τ se define como $\tau = 1 - \frac{T}{T_c}$ con $\beta_c = 0.325$, $\Delta = 0.5$ los parámetros de escalamiento 3D de la clase de universalidad de Ising^{44,45} y $\alpha = 0.11$ es el exponente crítico que corresponde a la singularidad débil de la capacidad calorífica.

La presión de vapor del sistema se obtuvo con la componente del tensor de presión que es normal a la interfaz líquido-vapor y los datos obtenidos se ajustaron a la ecuación de Clausis-Clapeyron

$$\log(p/p_0) = a - b/T \quad (3.12)$$

con $p_0 = 1$ bar.

Todas las simulaciones numéricas de la fase líquida se realizaron con el programa computacional GROMACS⁴⁶ en sus versiones 5.0.7 y 2018. Las ecuaciones de movimiento se integraron con el algoritmo de salto de rana y se utilizó un tamaño de paso de 2 fs. La fase líquida se simuló en el ensamble *NPT* utilizando, al menos, $N = 512$ moléculas bajo condiciones ambientales de temperatura ($T = 298$ K) y presión ($p = 1$ bar). Se utilizó un radio de corte de 1 nm para los términos de Lennard-Jones y la parte real de las interacciones electrostáticas, mientras que el método Particle Mesh Ewald (PME)³⁶ se aplicó al cálculo electrostático de largo alcance, con un tamaño de malla de 0.12 nm en el espacio recíproco, una interpolación de 4^{to} orden y una tolerancia de 10^{-5} para la contribución del espacio real. También se consideraron las correcciones⁴⁷ a la energía y la presión debidas al truncamiento

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

de las interacciones de Lennard-Jones. Las longitudes de enlace y ángulos flexurales se mantuvieron constantes con el algoritmo LINCS.³² El control de la presión se realizó con el barostato de Berendsen ($\tau_p = 0.8$ ps) y el acoplamiento térmico con el termostato de Nosé-Hoover ($\tau_t = 1.0$ ps). Todas las optimizaciones de geometrías molecular y el análisis de cargas parciales se obtuvieron con los conjuntos base aug-cc-PV x Z ($x = D, T, Q$ y 5), en el programa Gaussian.⁴⁸

3.1. Modelo MeOH-4P

Debido al buen desempeño mostrado por los modelos de agua de 4 sitios, en este trabajo se investigaron las consecuencias de incorporar un sitio virtual M a la distribución de 3 cargas puntuales del monómero de metanol (en la aproximación de átomo unido para los grupos metilo y metileno). Los parámetros del nuevo modelo MeOH-4P se ajustaron para reproducir los valores experimentales de la constante dieléctrica, la tensión superficial y la densidad, a 298.15 K y $p = 1$ bar (ver Ref.¹²). El procedimiento de parametrización incluye como referencia a los parámetros de los modelos de agua TIP4P/ ϵ ¹⁰ y TIP4P-FB,¹¹ así como el potencial de metanol OPLS/2016⁷ que reproduce varias propiedades de la fase líquida, la coexistencia líquido-vapor y líquido-sólido. Con el propósito de realizar un análisis comparativo con varios modelos existentes, también se construyó un segundo modelo, denotado MD2, que difiere de MeOH-4P únicamente en el método de asignación de cargas parciales.

En el caso de los modelos de agua, la inclusión del sitio virtual en la distribución de carga es relativamente simple, pues la simetría molecular sugiere de inmediato colocarlo sobre la bisectriz del ángulo O–H–O, a una distancia d del átomo de oxígeno (O). En el metanol, la diferencia de cargas y masas atómicas entre los grupos metilo (CH_3 ó Me) e hidroxilo (OH) requiere, sin embargo, un enfoque distinto; en este trabajo se propone un procedimiento simple, pero realista, al calcular el momento dipolar molecular, $\vec{\mu}_{PCM}$, a partir de la función de onda del monómero de metanol en un medio continuo polarizable, cuya constante dieléctrica es igual a la del líquido puro a 298 K. El cálculo empleó el formalismo de la ecuación integral (IEFPCM), ya implementado en el programa Gaussian09, y resultó en un corrimiento de 1.78° con respecto al ángulo bisector H–O– CH_3 . El sitio virtual M se

Cuadro 3.1: Cargas parciales, parámetros estructurales y de Lennard-Jones según los modelos MD1, MD2, TraPPE-UA, OPLS-UA, OPLS/2016 y MeOH-4P. Los modelos de agua son TIP4P-FB,¹¹ TIP4P/ ϵ , TIP4P/2005⁴⁹ y TIP4P-Ew.²⁹ Los valores de ϵ están dados en unidades de k_B .

Model	ϵ_{OO} /K	σ_{OO} /Å	ϵ_{MeMe} /K	σ_{MeMe} /Å	q_O /e	q_H /e	q_{Me} /e	q_M /e	l_{OM} /Å
MD1	83.710	3.0200	88.208	3.7500	-0.7490	0.4650	0.2840	-	-
MD2	88.345	3.0260	93.098	3.7580	0.0000	0.3844	0.2474	-0.6318	-0.1500
TraPPE-UA	92.995	3.0200	97.998	3.7500	-0.7000	0.4350	0.2650	-	-
OPLS-UA	85.547	3.0700	104.166	3.7750	-0.7000	0.4350	0.2650	-	-
OPLS/2016	97.775	3.1659	110.450	3.6499	-0.6544	0.4998	0.1546	-	-
MeOH-4P	90.118	3.1655	106.032	3.6370	0.0000	0.4998	0.1546	-0.6544	-0.037
TIP4P-FB	90.118	3.1655	-	-	0.0000	0.52587	-	-1.05174	0.10527
TIP4P/ ϵ	93.000	3.1650	-	-	0.0000	0.5270	-	-1.0540	0.1050
TIP4P/2005	93.200	3.1589	-	-	0.0000	0.5564	-	-1.1128	0.1546
TIP4P-Ew	81.954	3.16435	-	-	0.0000	0.52422	-	-1.04844	0.1250

La constante flexural de TraPPE-UA y MD1 es $\kappa = 460.67 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^2$;

Todos los modelos de agua en este cuadro usan $r_{O-H} = 0.9572 \text{ Å}$ y $\theta = 104.52 \text{ deg}$.

Todos los modelos de metanol en este cuadro usan $r_{O-H} = 0.945 \text{ Å}$, $r_{O-Me} = 1.43 \text{ Å}$ y $\theta = 108.5 \text{ deg}$.

Cuadro 3.2: Factor de Kirkwood G_k , momento dipolar efectivo μ_{mod} y las componentes cuadrupolares principales Q_{xx} , Q_{yy} y Q_{zz} de los modelos analizados en este trabajo. Los cálculos *ab-initio* se tomaron de la base de datos NIST-CCCB; los (pseudo)átomos O, H y el grupo metilo (Me) se encuentran en el plano xy y el eje z es perpendicular a éste, siguiendo un sistema coordinado dextrógiro. Los valores experimentales de ε se han reportado entre 31.5 y 33.0.^{50,51} La magnitud del cuadrupolo se define como $Q_T = (Q_{xx} - Q_{yy})/2$.^{6,52}

Model	μ_{mod}/D	G_k	ε	$Q_{xx}/D\text{Å}$	$Q_{yy}/D\text{Å}$	$Q_{zz}/D\text{Å}$	Q_T	$ 1 - \frac{\mu_{mod}}{Q_T} $
H1	2.336	2.837	21.5	2.671	-1.442	-1.229	2.056	0.136
L1	2.221	3.039	22.8	2.687	-1.437	-1.250	2.062	0.077
L2	2.147	3.021	21.2	2.660	-1.417	-1.243	2.039	0.053
TraPPE-UA	2.221	3.064	24.2	2.687	-1.437	-1.250	2.062	0.077
MD1	2.432	3.044	30.5	2.873	-1.537	-1.336	2.205	0.103
MD2	2.481	3.283	31.6	2.631	-1.733	-0.858	2.202	0.127
OPLS-UA	2.221	2.939	21.6	2.687	-1.437	-1.250	2.062	0.077
OPLS/2016	2.178	3.620	26.8	3.050	-1.575	-1.475	2.312	0.058
MeOH-4P	2.302	3.931	31.4	3.110	-1.691	-1.419	2.400	0.041
Gas(QM ^a)	1.699	-	-	3.080	-1.863	-1.216	2.478	-
Gas(QM ^b)	1.701	-	-	3.081	-1.874	-1.207	2.472	-

^aMP2=Full/aug-cc-pVTZ

^bMP2=Full/aug-cc-pVQZ

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

colocó en esta dirección, a una distancia l_{OM} del átomo de oxígeno y cuyo valor se ajustó para reproducir la constante dieléctrica en la fase líquida. A diferencia de los modelos de agua, la posición óptima del sitio M se halló en la dirección negativa del rayo OM , donde la dirección positiva se define por el ángulo $H-O-CH_3$.

En ambos modelos, MeOH-4P y MD2, los átomos del grupo hidroxilo se presentan explícitamente mientras que el grupo metilo se modeló con la aproximación de átomo unido. En el caso de MD2, las optimizaciones de la geometría se realizaron en Gaussian09 con el nivel de teoría MP2 y los conjuntos base aug-cc-PV xZ ($x = D, T, Q$ y 5) para garantizar la convergencia. A continuación se describe el procedimiento de ajuste para cada modelo y los parámetros correspondientes se muestran en la Tabla 3.1:

- MeOH-4P: Las cargas atómicas parciales son idénticas a sus contrapartes en OPLS/2016, con la diferencia de que ahora el átomo de oxígeno es neutro y su carga original se asignó al nuevo sitio virtual M . Mediante varias simulaciones a $T = 298$ K y $p = 1$ bar, la posición de M se modificó hasta que el valor de la constante dieléctrica fue satisfactorio. Finalmente, los parámetros de Lennard-Jones, ε and σ , se ajustaron para reproducir la tensión superficial y la densidad del líquido, manteniendo los parámetros del modelo de agua TIP4P-FB¹¹ para el átomo de oxígeno.
- MD2: Las cargas atómicas parciales para los átomos del grupo hidroxilo y metilo se calcularon con el método ChelpG, una vez que se optimizó el monómero de metanol en el medio continuo polarizable; así, los efectos de polarización en la fase líquida son tomados en cuenta de manera razonable. Enseguida, las cargas parciales se incrementaron y se varió la distancia l_{OM} hasta el valor de la constante dieléctrica fue satisfactorio. Los parámetros de Lennard-Jones, ε and σ , se ajustaron para reproducir la tensión superficial y la densidad del líquido.

La Fig. 3.1 muestra la reproducción satisfactoria de la constante dieléctrica experimental como función de la temperatura en el intervalo entre 260 K y 360 K, para los dos nuevos modelos presentados en este trabajo: MeOH-4P y MD2. En comparación con los modelos existentes de tres sitios OPLS-UA, OPLS/2016 y MD1,¹² la pendiente de la curva también evidencia una mejor concordancia con el experimento en temperaturas distintas a 298.15 K.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

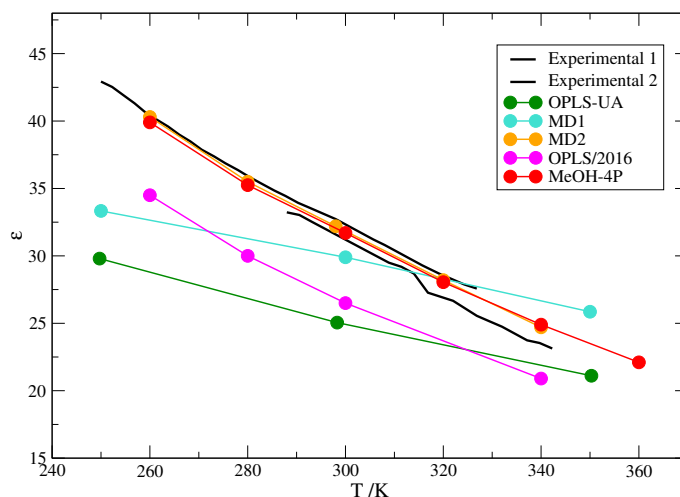


Figura 3.1: Constante dieléctrica como función de la temperatura según MeOH-4P y modelos de metanol previos. Los datos experimentales se tomaron de las Refs. ^{53,54}

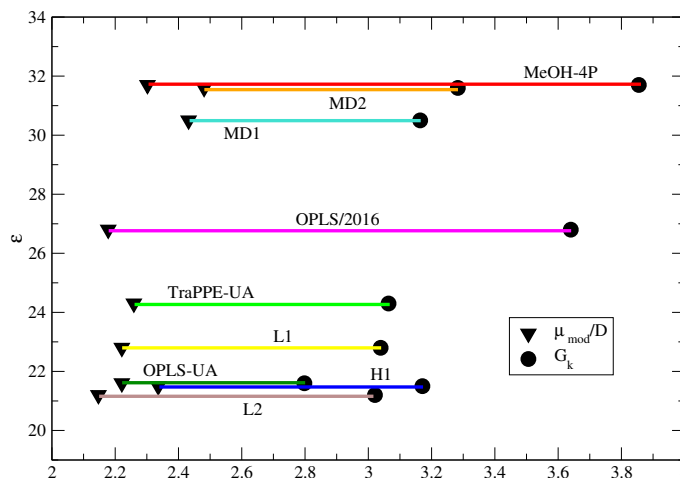


Figura 3.2: Comparación de los valores del momento dipolar efectivo μ_{mod} y los factores de Kirkwood G_k según los modelos analizados en este trabajo. Para cada modelo, la magnitud de su diferencia relativa se aprecia mediante la línea horizontal que los une.

Cuadro 3.3: Propiedades de metanol líquido según modelos previos y datos experimentales a 298.15 K ($p = 1$ bar). Aquí ρ denota la densidad, α_p la expansión térmica isobárica, κ_T la compresibilidad isotérmica, C_p el calor específico isobárico, ε la constante dieléctrica, ΔH_{v-l} la entalpía de vaporización (incluyendo la corrección de polarización), γ_s la tensión superficial y D_{MeOH} es el coeficiente de auto-difusión.

Model	ρ kg m ⁻³	α_p (kK) ⁻¹	κ_T (TPa) ⁻¹	C_p J (mol K) ⁻¹	ε	ΔH_{v-l} kJ mol ⁻¹	γ_s mN m ⁻¹	D_{MeOH} cm ² s ⁻¹
MD1	786	1.30	1180	83.0	30.5	39.72	22.5	0.60
MD2	786	1.30	1210	87.8	31.6	39.72	22.5	0.90
OPLS-UA	762	1.33	1302	86.0	21.6	34.91	22.7	2.11
OPLS/2016	785	1.28	1236	86.0	26.8	37.55	24.7	2.72
MeOH-4P	786	1.27	1231	86.5	31.4	39.73	23.3	2.00
Exp.	786 ⁵⁵	1.20 ⁵⁵	1248 ⁵⁶	81.5 ⁵⁷	31.5-33.0 ^{50,51}	37.43 ⁵⁸	22.51 ⁵⁹	2.44 ⁶⁰

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

Más interesante aún, es la información sobre el papel que desempeñan el momento dipolar efectivo μ_{mod} y el factor de Kirkwood G_k en la reproducción adecuada ε , y que puede extraerse de un análisis comparativo sencillo entre los modelos existentes (ver Tabla 3.2).

En la Fig. 3.2 pueden distinguirse tres regiones según el valor de la constante dieléctrica que cada modelo proporciona. En el primer grupo, los potenciales L1,⁶¹ L2,^{62,63} H1^{64,65} y OPLS-UA se aglutinan alrededor de $\varepsilon = 22$; aunque TraPPE-UA⁶⁶ arroja un valor ligeramente mayor, también puede incluirse en este grupo. Los parámetros de estos modelos se ajustaron para reproducir diversas propiedades de la fase líquida y/o la coexistencia líquido-vapor, y la diferencia relativa entre G_k y μ_{mod} es muy similar en todos los casos. La segunda región es cercana a $\varepsilon = 27$ y contiene únicamente el modelo OPLS/2016, cuya diferencia absoluta entre G_k y μ_{mod} es notablemente más grande que en el grupo anterior de potenciales. La parametrización de este modelo incluyó propiedades de la fase líquida, la coexistencia líquido-vapor y líquido sólido. Finalmente, el tercer grupo incluye a MD1, MD2 y MeOH-4P, que precisamente se ajustaron para reproducir el valor experimental de ε . Estos modelos pueden ser considerados una re-parametrización de algún otro de las regiones anteriores: MeOH-4P proviene de OPLS/2016 mientras que MD1 y MD2 se basan en TraPPE-UA. Nuevamente se observa que el valor de G_k es mayor en el caso de MeOH-4P y su momento dipolar efectivo μ_{mod} es incluso menor que MD1 y MD2.

Cuando se utilizan modelos rígidos non-polarizables con cargas puntuales fijas, debe notarse que su capacidad para reproducir la constante dieléctrica experimental depende del momento dipolar efectivo, μ_{mod} , y del factor de Kirkwood G_k (ver Eq. 3.3). La primer cantidad, μ_{mod} , se determina completamente por la distribución de carga eléctrica (geometría y cargas parciales) y es constante durante la simulación. El principal problema de asignar cargas parciales a los átomos en una molécula es que no son observables del sistema (la molécula); es decir, no pueden medirse ni calcularse de forma inequívoca. Existen varios procedimientos de análisis de poblaciones para los orbitales moleculares, en función de las densidades de carga obtenidas de los cálculos cuánticos (por ejemplo, el enfoque de "átomos en moléculas", AIM⁶⁷); sin embargo, los métodos más utilizados para asignar cargas parciales en modelos empíricos se basan en la reproducción del potencial electrostático producido por la molécula en su vecindad (los métodos de tipo ChelpG⁶⁸).

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

La segunda cantidad, G_k , toma en cuenta las correlaciones de orientación de corto alcance entre un dipolo y sus vecinos circundantes, y debe jugar un papel prominente en la simulación de líquidos polares. Sin embargo, la dificultad de los modelos no polarizables para reproducir la constante dieléctrica experimental se ha atribuido, principalmente, a la ausencia de polarizabilidad electrónica, sin examinar con mayor detalle las diferencias entre las correlaciones de orientación proporcionadas por los modelos existentes. La Fig. 3.2 evidencia que la mejora en el desempeño de OPLS/2016 y MeOH-4P se debe a que su factor Kirkwood es significativamente mayor que los demás modelos, a pesar de que su momento dipolar efectivo μ_{mod} es igual o menor que los de otros potenciales mostrados en la misma gráfica. Este hecho es claramente una consecuencia de su robusto ajuste empírico, que condujo a un conjunto óptimo de cargas parciales y parámetros LJ capaces de mejorar la descripción de las correlaciones de orientación molecular con respecto a los modelos existentes, incluidos aquellos cuyos parámetros se obtuvieron a partir de cálculos cuánticos de alta calidad. Es importante señalar que las cargas parciales de OPLS/2016 y MeOH-4P no son un simple reescalamiento de algún otro modelo (ver Tabla 3.1); por lo tanto, no corresponden a un procedimiento de tipo ChelpG. Por otra parte, en un análisis electrostático similar al que Vega, et. al.⁵² realizaron con modelos de agua de 4 sitios, se obtuvieron las componentes principales del tensor cuadrupolar del monómero de metanol para cada modelo y se comparó con cálculos *ab-initio* reportados para la fase gas (ver Tabla 3.2). Se encontró que los cuadrupolos moleculares de los mejores modelo, MeOH-4P and OPLS/2016, son muy cercanos a sus contrapartes obtenidos con métodos *ab-initio*, una característica que también se observó en los modelos de agua con mejor desempeño. En el trabajo mencionado, también se mostró que la estabilidad relativa entre diferentes fase del hielo requiere que $\mu_{mod}/Q_T \approx 1$; los respectivos valores de MeOH-4P y OPLS/2016 también son muy cercanos a 1, aunque este hecho no es fortuito pues sus cargas parciales provienen de un ajuste que involucra el equilibrio líquido-sólido y la densidad ρ_{sol} del sólido β a 170 K.

Las propiedades termodinámicas ρ , α_p , κ_T , C_p , ΔH_{v-l} y γ_s se calcularon para el nuevo modelo MeOH-4P, a $T = 298$ K y $p = 1$ bar. Se observa, de la Tabla 3.3, que las predicciones originales de OPLS/2016 no sufren un deterioro significativo. La entalpía de vaporización ΔH_{v-l} incorpora la corrección debida al costo energético de la polarización molecular²⁸ que ocurre

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

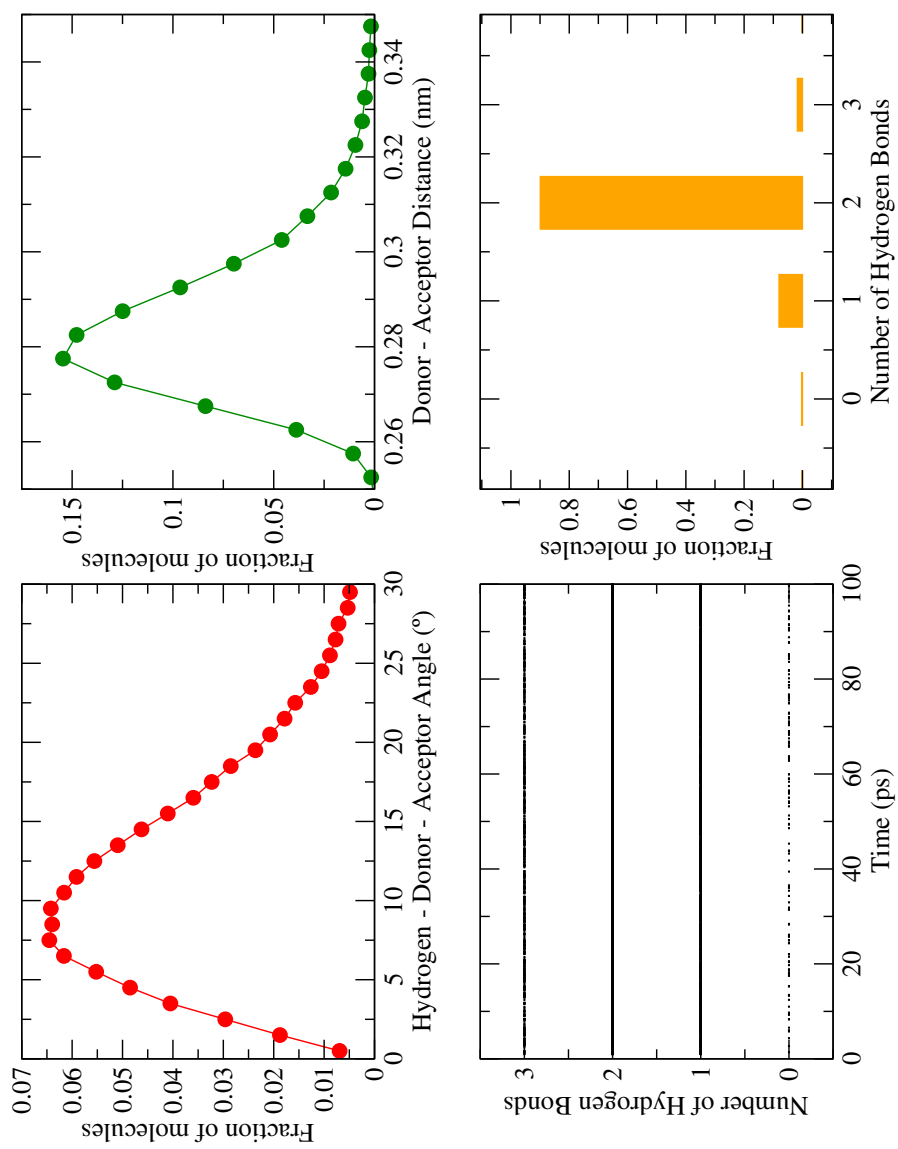


Figura 3-3: Análisis estadístico de los puentes de hidrógeno para el modelo MeOH-4P.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

en el cambio de la fase gaseosa a la fase líquida

$$E_{pol} = \frac{(\mu_{mod} - \mu_{gas})^2}{2\alpha_{pol}} \quad (3.13)$$

donde $\mu_{mod} = 2.302$ D es el momento dipolar efectivo de MeOH-4P, $\mu_{gas} = 1.70$ D es el momento dipolar en el gas y $\alpha_{pol} = 3.29 \text{ \AA}^3$ es la polarizabilidad molecular⁶⁹ del metanol, respectivamente. Este término es importante para comparar las predicciones de diversos modelos pues describe un efecto físico relevante y tiene un valor que no es despreciable: $E_{pol} = 3.06$ kJ/mol para MeOH-4P y $E_{pol} = 7$ kJ/mol para los potenciales de agua TIP4P/ ϵ and TIP4P-FB, que también reproducen la constante dieléctrica a $p = 1$ bar y $T = 298.15$ K. Si bien la entalpía de vaporización predicha por MeOH-4P, $\Delta H_{v-l} = 39.73$, es ligeramente mayor que el dato experimental, $\Delta H_{v-l} = 37.43$ kJ/mol, la sobreestimación no es elevada, como usualmente ocurre en los modelos cuyos momentos dipolares se incrementan. El coeficiente de auto-difusión del metanol según MeOH-4P, $D_{MeOH} = 2.0 \times 10^{-5}$, es mayor que los valores $D_{MeOH} = 0.90 \times 10^{-5}$ de MD1 y $D_{MeOH} = 0.60 \times 10^{-5}$ de MD2, aunque todavía menor que el valor experimental $D_{MeOH} = 2.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y la predicción de OPLS-2016, $D_{MeOH} = 2.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. El análisis estadístico de los puentes de hidrógeno se muestra en la Figura 3.3. A diferencia del agua líquida, la presencia del grupo metilo en el metanol modifica drásticamente el número de interacciones mediadas por los puentes hidrógenos en cada molécula, siendo éste $\langle n \rangle_{NB} = 1.97$. La distancia más probable de interacción entre el oxígeno donador y el oxígeno aceptor es de 0.279 nm, mientras que el ángulo hidrógeno-oxígeno donador-oxígeno aceptor es de 8.53 grados.

Las predicciones de los modelos MeOH-4P y MD2 para el equilibrio líquido-vapor son relevantes pues el primero se utiliza en la simulaciones de la coexistencia líquido-vapor de las mezclas con agua. Sus respectivas curvas ortobáricas y puntos críticos se muestran en la Figura 3.4 y la Tabla 3.4 (los modelos L1 y L2 se incluyen con propósitos comparativos, pues fueron específicamente optimizados para describir la coexistencia líquido-vapor). Una característica común de los nuevos modelos es subestimación de la densidad de vapor, y en menor medida, la sobrestimación de la densidad del líquido a lo largo de la curva de coexistencia. Esto no es inesperado pues los momentos dipolares efectivos se incrementaron ligeramente para reproducir ϵ ; en consecuencia, se incrementa la magnitud de las interacciones atractivas

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

Cuadro 3.4: Temperatura, presión y densidad críticas de los modelos de metanol analizados en este trabajo y mediciones experimentales.

Model	T_c/K	p_c/bar	$\rho_c/\text{kg m}^{-3}$
L1	505.0	77.0	269
L2	510.4	80.0	273
MD1	533.0	76.0	251.2
MD2	525.5	74.8	252
OPLS-UA	490.0	70.0	265
OPLS/2016	521.5	75.0	272
MeOH-4P	521.9	88.2	255
Exp.	512.6 ⁷⁰	81.0 ⁷⁰	272 ⁵⁸ /269 ⁷⁰

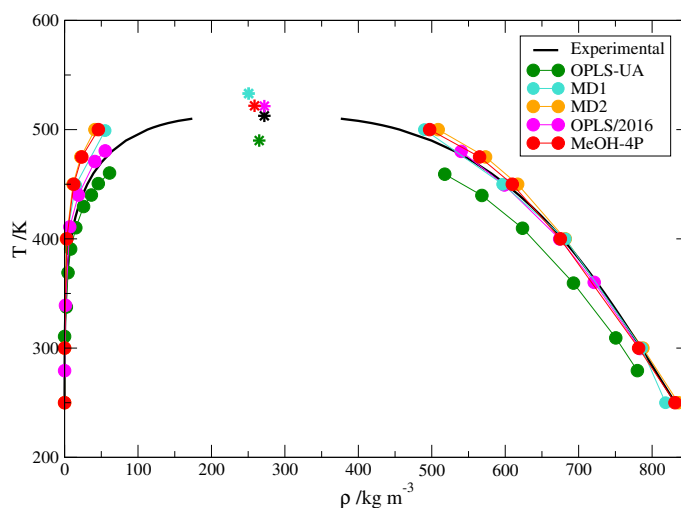


Figura 3.4: Densidades ortobáricas y puntos críticos de MeOH-4P y modelos de metanol previos. Los datos experimentales se tomaron de la Ref.⁷⁰

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

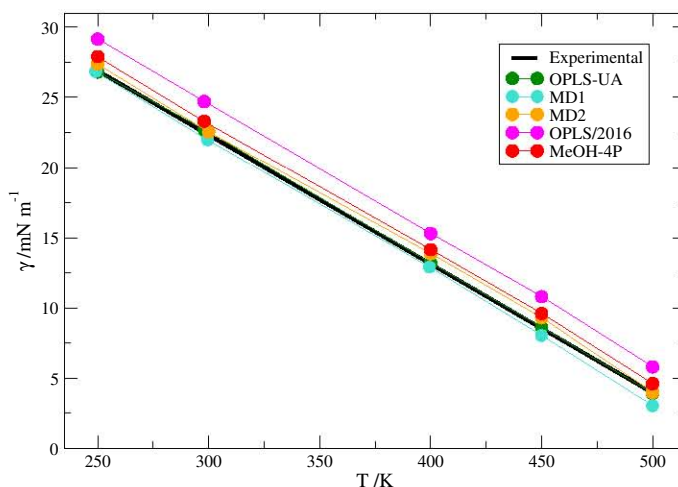


Figura 3.5: Tensión superficial como función de la temperatura según MeOH-4P y modelos de metanol previos. Los datos experimentales se tomaron de la Ref.⁵⁹

en el líquido y el número de moléculas en la región de vapor disminuye. Los correspondientes puntos críticos se desplazan a temperaturas más altas y densidades más bajas: $T_c = 521.9$ K, $\rho_c = 0.267$ g cm⁻³ y $p_c = 88.2$ bar para MeOH-4P; mientras que MD2 arroja los valores $T_c = 525.5$ K, $\rho_c = 0.269$ g cm⁻³ y $p_c = 74.8$ bar, respectivamente.

Al comparar los valores anteriores con los obtenidos experimentalmente, $T_c = 512.6$ K, $\rho_c = 0.272/0.269$ g cm⁻³ and $p_c = 81$ bar, es claro que las densidades de la fase gas se hallan ligeramente subestimadas, aunque una conclusión definitiva debe tomar en cuenta que los valores experimentales de la densidad crítica poseen incertidumbres significativas. Por otro lado, en la Fig. 3.5 se muestra el desempeño adecuado MeOH-4P y MD2 para reproducir los valores de la tensión superficial, como función de la temperatura, en el intervalo entre 250 K y 500 K. Se puede afirmar que la curva de presión de vapor y la desviación experimental del punto crítico son similares a las presentadas por el modelo OPLS/2016. Esto implica que la descripción de la presión del equilibrio líquido-vapor proporcionada por MeOH-4P es razonable, considerando que éste no fue particularmente optimizado para las simulaciones de coexistencia y que además, las moléculas que se evaporan del líquido deben adquirir la correspondiente energía E_{pol} .

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

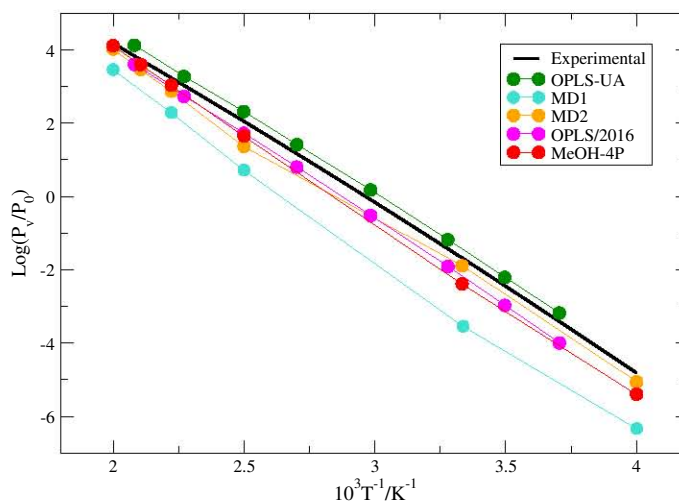


Figura 3.6: Presión de vapor como función de la temperatura según MeOH-4P y modelos de metanol previos. Los datos experimentales se Ref.⁷¹

3.2. Modelo EtOH-5P

En el nuevo modelo de etanol se conservan los parámetros de cargas parciales y Lennard-Jones del modelo MeOH-4P, correspondientes a los grupos hidroxilo y metilo, en las mismas posiciones atómicas. Se agrega únicamente el siguiente pseudo-átomo que ahora corresponde al grupo metilo terminal de la cadena alifática, con sus respectivos parámetros de carga, de Lennard-Jones y los del ángulo diedro $\text{HO-OA-CH}_2\text{-CH}_3$ (HO y OA denotan el hidrógeno y oxígeno del grupo hidroxilo, respectivamente). Esta característica facilita que los grupos atómicos de MeOH-4P y EtOH-5P puedan transferirse a los siguientes alcoholes de cadenas más largas (1-propanol, etc.), u otras moléculas orgánicas con grupos atómicos similares. A partir del análisis de cargas parciales, se asignó carga eléctrica cero, $q_{\text{CH}_3} = 0$, al nuevo grupo metilo y sus parámetros de Lennard-Jones se optimizaron para reproducir la tensión superficial y la densidad del líquido puro, a 298.15 K ($p = 1$ bar). La barrera de torsión para el único ángulo diedro se calculó con el programa Gaussian09, mediante la optimización geométrica como función del ángulo de torsión ϕ . Se analizó el caso donde el monómero de etanol se halla únicamente en la fase gas, y por otro lado, cuando éste se halla en

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

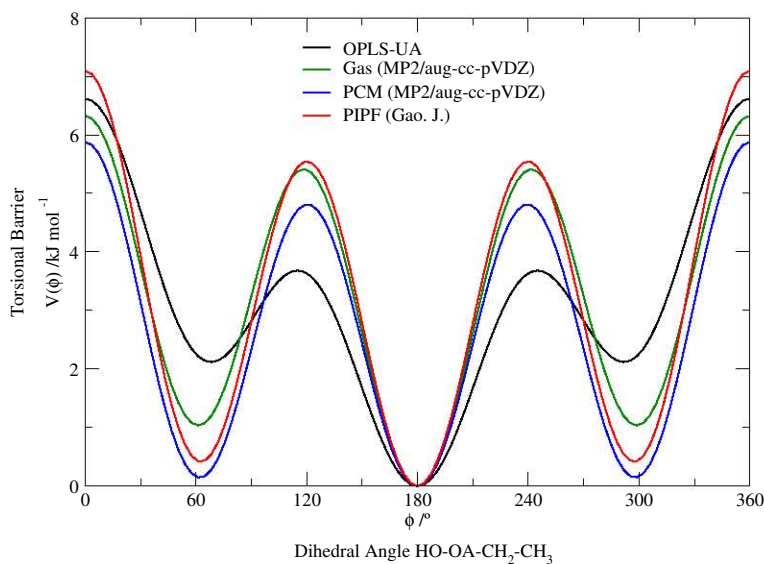


Figura 3.7: Energía potencial de la barrera de torsión para el ángulo diedro HO–OA–CH₂–CH₃, calculada al nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ en fase gas y en PCM. Se muestran las curvas de los modelos OPLS-UA y PIPF con fines comparativos.

un medio dieléctrico continuo que interacciona con la distribución de carga local (PCM). El primer caso es la aproximación usual para modelar las barreras de torsión y obtener la curva de energía $V(\phi)$, sin considerar los efectos del medio que rodea a cada molécula, además de ser computacionalmente más económico. El segundo caso incorpora los efectos de polarización en la densidad electrónica debida a un campo de reacción promedio, y por tanto, es un modelado más realista que requiere un esfuerzo adicional de cálculo, aunque éste toma un tiempo razonable en Gaussian09, con el nivel de teoría MP2-aug-cc-pVDZ.

La función $V(\phi)$ de EtOH-5P, en fase gas y en el medio continuo polarizable (PCM), se muestra en la Figura 3.7, además de las barreras de torsión que utilizan los modelos OPLS-UA y PIPF.⁷² Las curvas corresponden al ajuste por mínimos cuadrados para V , según la ecuación 3.2, a un conjunto de 40 valores de la energía de torsión del ángulo diedro HO–OA–CH₂–CH₃ del etanol, obtenidos como función del ángulo ϕ , con el nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ en Gaussian09. La función $V(\phi)$ con PCM es la que se escogió fi-

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

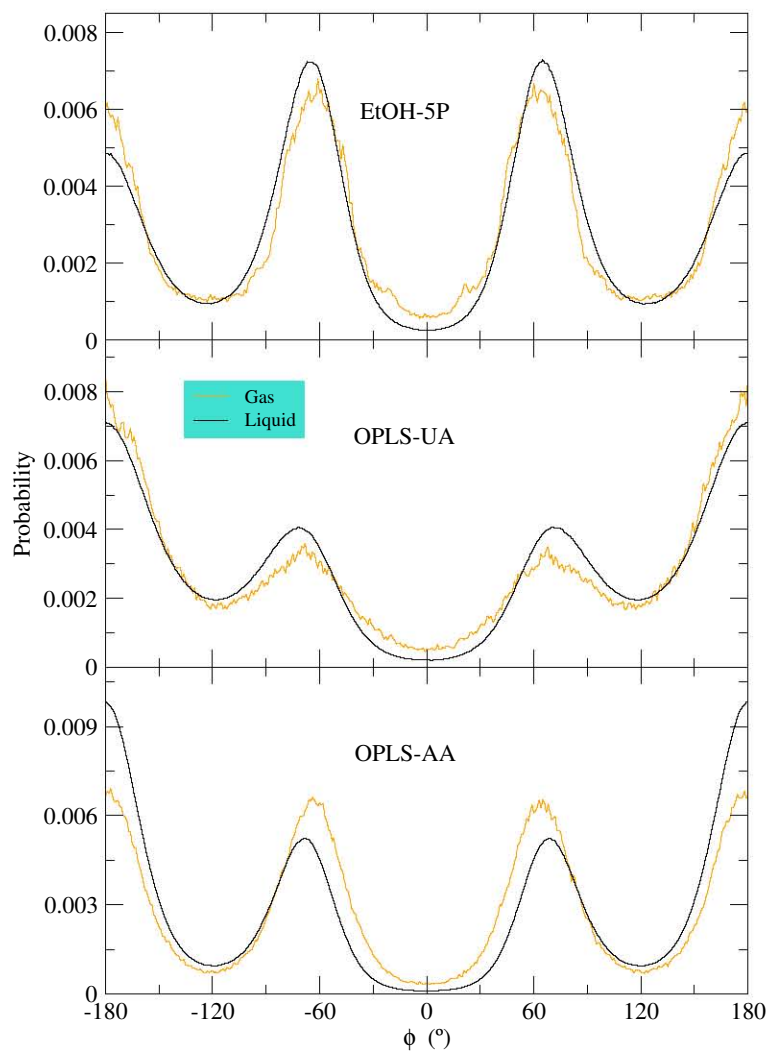


Figura 3.8: Distribución de probabilidades de ocupación para el ángulo diedro HO–OA–CH₂–CH₃ en la fase gas (línea dorada) y la fase líquida (línea negra), según los modelos EtOH-5P, OPLS-UA y OPLS-AA.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

nalmente para EtOH-5P y los parámetros correspondientes son los siguientes (en kJ/mol):

$$c_0 = 0.818; c_1 = -0.603; c_2 = 5.056; c_3 = 0.0 \quad (3.14)$$

En la Figura 3.7 se observa que los potenciales de torsión difieren entre sí, según el modelo al que correspondan, y si bien la posición de los mínimos y máximos prácticamente no cambia, los valores de $V(\phi)$ en estos puntos sí varían notablemente. Este hecho implica también diferencias en la distribución de las conformaciones del monómero de etanol, tanto en la fase gaseosa como en la simulación del líquido, pues, según el caso, se incrementa o disminuye el costo energético para ir de uno de los mínimos a cualquier otro. La distribución de probabilidades de ocupación para ϕ , en ambas fases, se muestra en la Figura 3.8. La principal diferencia con respecto a OPLS-UA y OPLS-AA, es que el nuevo modelo EtOH arroja una población de conformaciones tipo "trans" ($\phi \sim 65^\circ$ ó $\phi \sim -65^\circ$) mayor que las conformaciones de tipo "gauche" ($\phi \sim 180^\circ$ ó $\phi \sim -180^\circ$), mientras que en los otros modelos esta relación se invierte. Finalmente, la probabilidad de ocurrencia para las conformaciones de tipo "cis" ($\phi \sim 0^\circ$), en los tres modelos, es muy baja. En cuanto a la estructura del líquido, las funciones de distribución radial se presentan en la Figura 3.9; en esta última se comparan las predicciones de EtOH-5P con los modelos OPLS-UA y OPLS-AA; se observa que las posiciones de los mínimos y máximos son similares, aunque el nuevo modelo predice un líquido con más estructura en la primera capa de hidratación.

Las propiedades termodinámicas más relevantes se muestran en la Figura 3.5, y en general, se observa un acuerdo experimental razonable para los coeficientes de respuesta α_p , κ_T y el calor específico isobárico C_p . En el cálculo de la entalpía de vaporización, ΔH_{v-l} , ahora se incorpora la contribución energética del ángulo diedro HO-OA-CH₂-CH₃, tanto en el líquido como en la fase gas; por su parte, la corrección debida al costo energético de la polarización de una fase a otra es $E_{pol} = 4.365$ kJ/mol (ver ecuación 3.13), empleando los momento dipolares del monómero de etanol $\mu_{gas} = 1.441$ D,⁷³ $\mu_{mod} = 2.302$ D y la polarizabilidad $\alpha_{pol} = 5.112$ Å³.⁷⁴ El resultado final de EtOH-5P, $\Delta H_{v-l} = 43.69$ kJ/mol, es muy cercano al valor experimental, $\Delta H_{v-l} = 42.30$ kJ/mol, y nuevamente evidencia la importancia de considerar la corrección de polarización cuando se comparan los resultados del modelo con el experimento (ver ecuación 3.3).

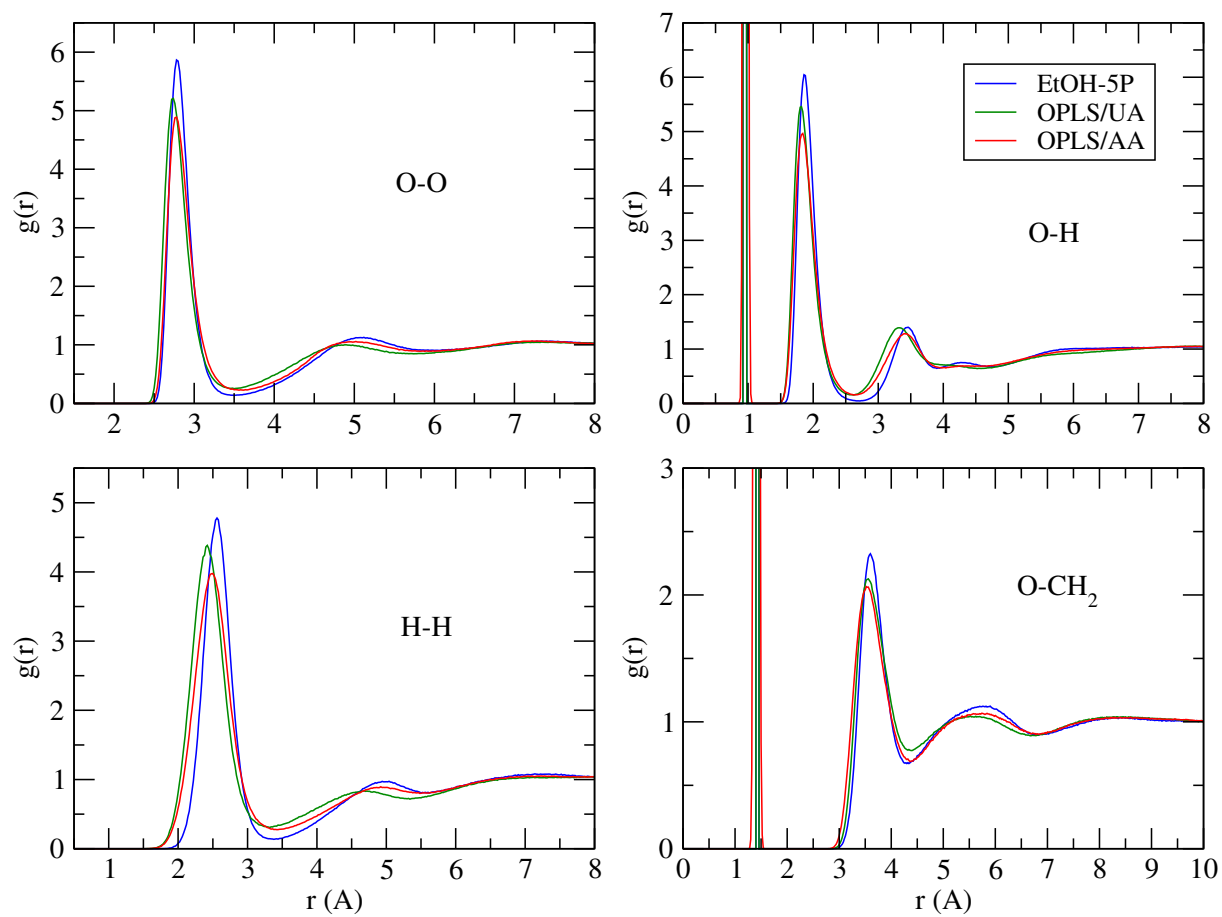


Figura 3.9: Funciones de distribución radial según los modelos EtOH-5P, OPLS-UA Y OPLS-AA.

Cuadro 3.5: Propiedades del etanol líquido según EtOH-5P y datos experimentales a 298.15 K ($p = 1$ bar). Aquí ρ denota la densidad, α_p la expansión térmica isobárica, κ_T la compresibilidad isotérmica, C_p el calor específico isobárico, ε la constante dieléctrica, ΔH_{v-l} la entalpía de vaporización (incluyendo la corrección de polarización), γ_s la tensión superficial y D_{EtOH} es el coeficiente de auto-difusión.

	ρ	α_p	κ_T	C_p	ε	ΔH_{v-l}	γ_s	D_{EtOH}
	/kg m ⁻³	/(kK) ⁻¹	/(TPa) ⁻¹	/J (mol K) ⁻¹		/kJ mol ⁻¹	mN m ⁻¹	cm ² s ⁻¹
Modelo	784.9	1.143	1091	110.11	20.42	43.69	21.53	0.891
Exp.	785.4 ⁷⁵	1.071 ⁷⁶	1153 ⁷⁵	112.36 ⁷⁷	24.36 ⁷⁸	42.30 ⁷⁹	21.82 ⁵⁹	1.16 ⁸⁰

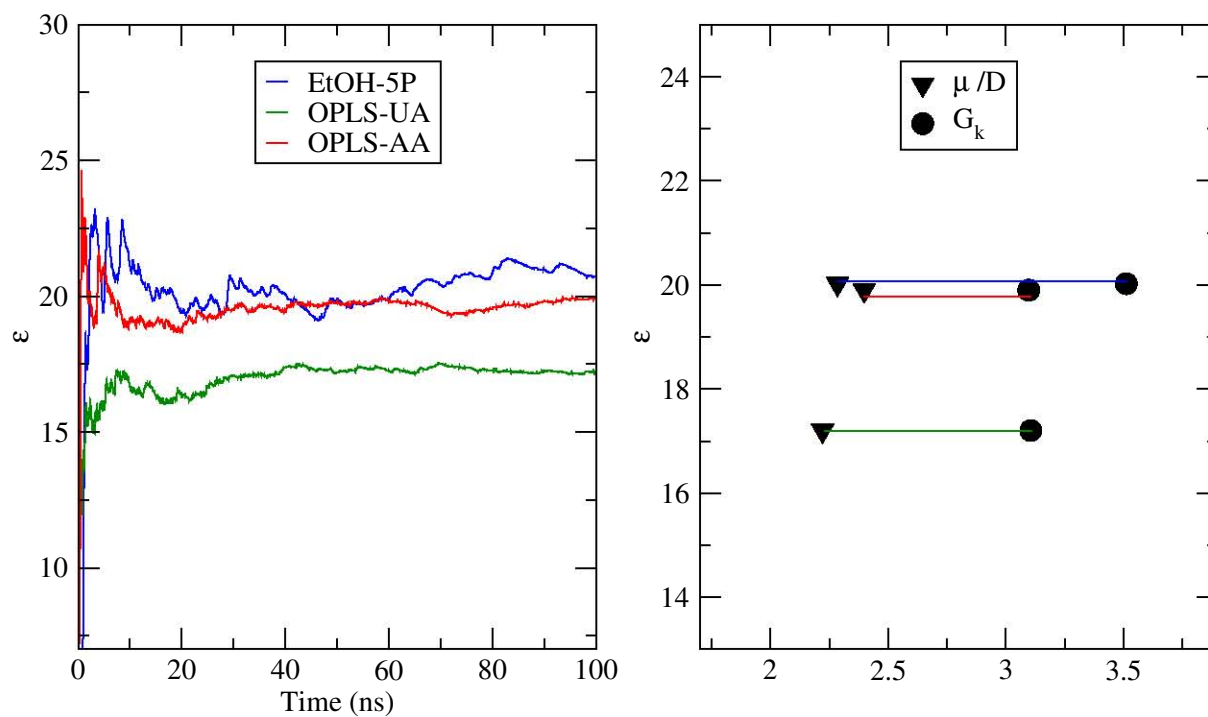


Figura 3.10: Cálculo de la constante dieléctrica como función del tiempo de simulación (izquierda) y comparación de los valores μ_{mod} y G_k (derecha), según los modelos EtOH-5P, OPLS-UA y OPLS-AA.

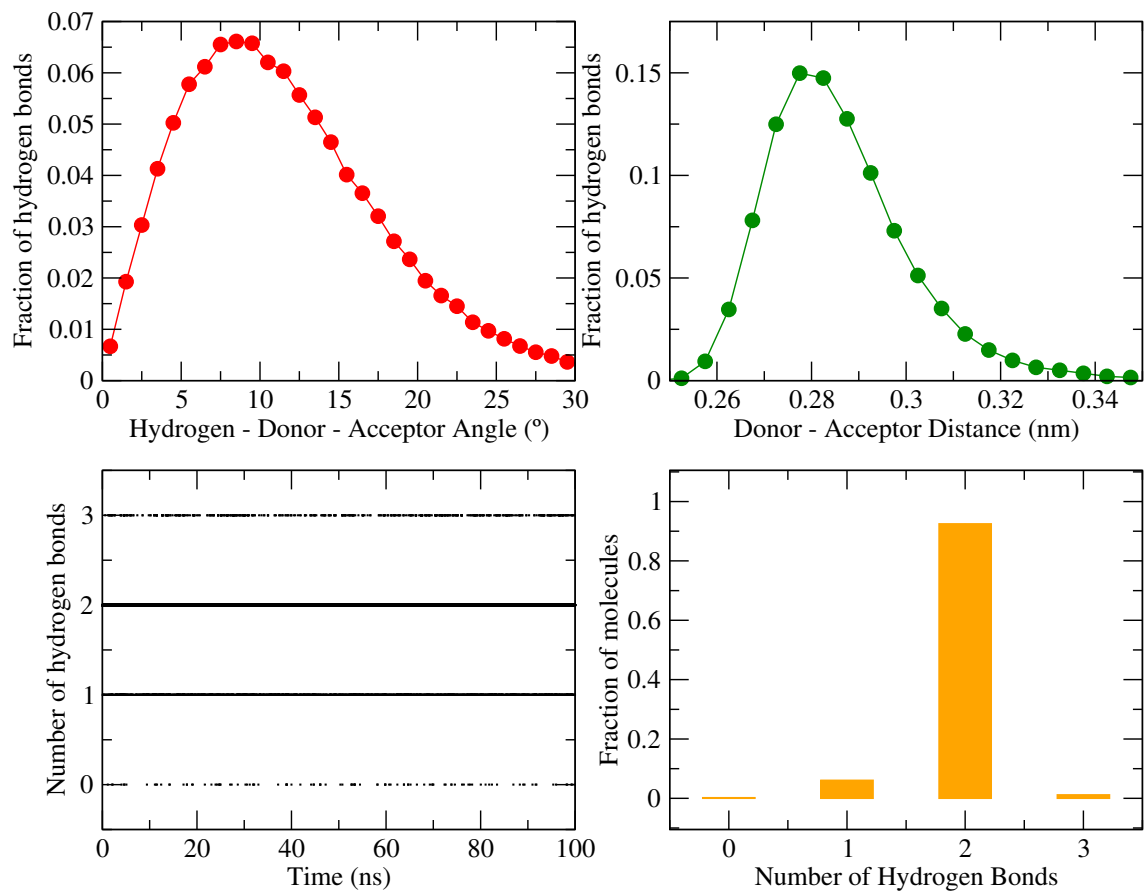


Figura 3.11: Análisis estadístico de los puentes de hidrógeno para el modelo EtOH-5P.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

Las gráficas de la constante dieléctrica y el factor de Kirkwood se muestran en la Figura 3.10, donde se observa que el valor de ε es mayor que en los modelos de referencia OPLS/UA y OPLS/AA, aunque todavía se halla por debajo del valor experimental $\varepsilon = 24.36$. De manera similar al caso del metanol, el factor de Kirkwood, G_k , en el nuevo modelo EtOH-5P también es mayor que en los potenciales previos, contribuyendo a incrementar la magnitud de la constante dieléctrica (ver ecuación 3.3). Por su parte, el análisis estadístico de los puentes de hidrógeno se muestra en la Figura 3.11. De manera similar al caso del metanol, la presencia de los grupos metilo y metileno en el etanol modifica el número de interacciones mediadas por los puentes hidrógenos en cada molécula, siendo éste $\langle n \rangle_{\text{NB}} = 1.948$. La distancia más probable de interacción entre el oxígeno donador y el oxígeno aceptor es de 0.268 nm, mientras que el ángulo más probable de la tripleta hidrógeno - oxígeno donador - oxígeno aceptor es 8.29° . Finalmente, se obtuvo que el coeficiente de auto-difusión $D_{\text{EtOH}} = 0.891 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ es menor que el dato experimental $D_{\text{EtOH}} = 1.16 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, aunque esta diferencia no es tan elevada como suele ocurrir en los modelos que poseen momentos dipolares efectivos grandes.

Además de las propiedades anteriores, también se realizó el cálculo de la densidad, temperatura y presión críticas del modelo EtOH-5P, con el propósito de comprender hasta qué punto el nuevo modelo reproduce los valores experimentales en las cercanías de la región crítica, aunque no fuese optimizado específicamente para estas condiciones termodinámicas. La información anterior es relevante, por ejemplo, en las aplicaciones tecnológicas que utilizan fluidos supercríticos, donde el etanol se emplea como auxiliar para incrementar la solubilidad de los componentes principales. En el Cuadro 3.6 se muestran la densidad del líquido, la densidad y la presión del vapor obtenidas con el modelo EtOH-5P, para diferentes temperaturas seleccionadas entre 300 K y 480 K. Los valores de la temperatura crítica, $T_c = 491.11 \text{ K}$, la densidad crítica, $\rho_c = 207.43 \text{ kg/m}^3$, y la presión crítica, $p_c = 24.53 \text{ bar}$, se obtuvieron mediante un ajuste por mínimos cuadrados de las expresiones 3.10, 3.11 y 3.12 para los respectivos parámetros. Los valores experimentales obtenidos por Bazaev, et. al.⁸¹ indican que $T_c = 514.71 \text{ K}$, $\rho_c = 273.21 \text{ kg/m}^3$ y $p_c = 62.68 \text{ bar}$, señalando además que los valores reportados en la literatura para T_c se hallan en tre 506 K y 521 K, ρ_c entre 228.3 kg/m³ y 286 kg/m³, mientras que p_c se ubica entre 61.309 bar y 65.6 bar, debido a

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

EtOH-5P				Experimental ⁸¹			
T /K	ρ_{liq} /kg m ⁻³	ρ_{vap} /kg m ⁻³	p_{vap} /bar	T /K	ρ_{liq} /kg m ⁻³	ρ_{vap} /kg m ⁻³	p_{vap} /bar
323	759.517	0.163	0.094	373.15	712.93	3.750	2.26
400	680.831	3.590	2.273	423.15	647.87	15.230	9.83
450	609.788	14.708	9.388	473.15	555.23	50.010	29.45
470	572.456	25.100	15.100	493.15	495.58	80.510	43.15
480	497.321	31.530	18.806	498.15	476.56	91.690	47.15

Punto crítico			
	T_c /K	ρ_c /kg m ⁻³	p_c /bar
EtOH-5P	491.11	207.43	24.53
Experimental ⁸¹	514.71	273.21	62.68

Cuadro 3.6: Densidades saturadas del líquido, ρ_{liq} , del vapor, ρ_{vap} , y la presión de vapor, p_{vap} , para el modelo EtOH-5P y los datos experimentales reportados en la literatura.⁸¹

que las incertidumbres experimentales no son despreciables y varían según el método empleado en la medición de las densidades saturadas y la presión de vapor. Es claro, entonces, el nuevo modelo EtOH-5P subestima considerablemente el punto crítico, con una presión de vapor mucho menor que en el experimento, y se debe, en gran medida, a que el momento dipolar del modelo es sensiblemente mayor que en otros modelos, por lo que se incrementa la magnitud de las interacciones atractivas en el líquido y el número de moléculas en la región de vapor disminuye. Este hecho es similar a lo que ocurre con MeOH-4P, y aunque no es del todo inesperado, sí es relevante tomarlo en consideración cuando se utilicen procedimientos de parametrización más robustos.

3.3. Modelo 1-PrOH-6P

En el nuevo modelo de 1-propanol, denotado 1-PrOH-6P, se conservan los parámetros de cargas parciales y Lennard-Jones del modelo EtOH-5P,

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

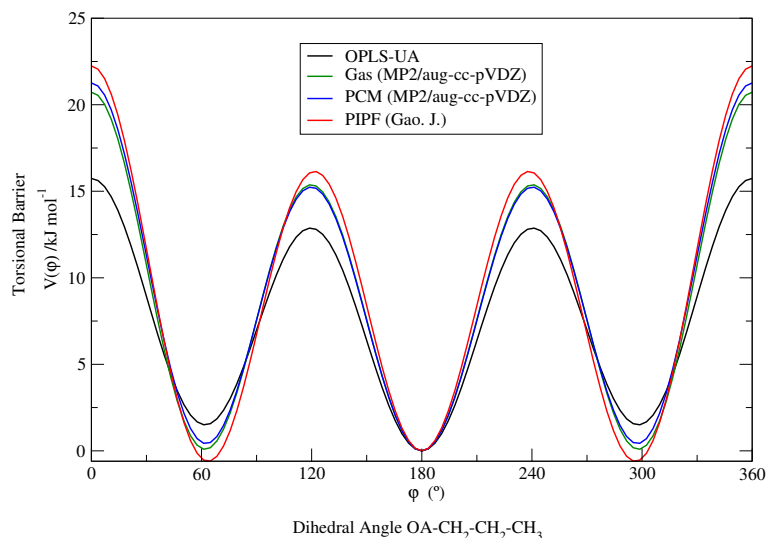


Figura 3.12: Energía potencial de la barrera de torsión para el ángulo diedro $\text{OA}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, calculada al nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ en fase gas y en PCM. Se muestran las curvas de los modelos OPLS-UA y PIPF con fines comparativos.

correspondientes a los grupos hidroxilo (OA y HO), metileno (CH_2) y metilo (CH_3), en las mismas posiciones atómicas, así como la función $V(\phi)$ de la barrera de torsión del ángulo $\text{HO}-\text{OA}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, que ahora corresponde al ángulo $\text{HO}-\text{OA}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ en el 1-propanol (HO y OA denotan el hidrógeno y oxígeno del grupo hidroxilo, respectivamente). De manera similar a EtOH-5P, se agrega únicamente el siguiente pseudo-átomo que ahora corresponde al grupo metilo terminal de la cadena alifática, con sus respectivos parámetros de carga, de Lennard-Jones y los del nuevo ángulo diedro $\text{OA}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. A partir del análisis de cargas parciales, también se asignó carga eléctrica cero, $q_{\text{CH}_3} = 0$, al nuevo grupo metilo y sus parámetros de Lennard-Jones se optimizaron para reproducir la tensión superficial y la densidad del líquido puro, a 298.15 K ($p = 1$ bar). Tal como se hizo en el modelo EtOH-5P, la barrera de torsión para el nuevo ángulo diedro $\text{OA}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ se calculó con el programa Gaussian09, mediante la optimización geométrica como función del ángulo de torsión ϕ . También se analizó el caso donde el monómero de 1-propanol se halla únicamente en

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

la fase gas, y por otro lado, cuando éste se halla en un medio dieléctrico continuo que interacciona con la distribución de carga local (PCM). La función $V(\varphi)$ de 1-PrOH-6P, en fase gas y en el medio continuo polarizable (PCM), se muestra en la Figura 3.12, además de las barreras de torsión que utilizan los modelos OPLS-UA y PIPF.⁷² Las curvas corresponden al ajuste por mínimos cuadrados para V , según la ecuación 3.2, a un conjunto de 40 valores de la energía de torsión del ángulo diedro OA-CH₂-CH₂-CH₃ del 1-propanol, obtenidos como función del ángulo φ , con el nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ en Gaussian09. La función $V(\varphi)$ con PCM es la que se escogió finalmente para 1-PrOH-6P y los parámetros correspondientes son los siguientes (en kJ/mol):

$$c_0 = 4.334; c_1 = -3.069; c_2 = 16.924; c_3 = -0.615 \quad (3.15)$$

En la Figura 3.12 se observa que los potenciales de torsión difieren entre sí, según el modelo al que correspondan, y si bien la posición de los mínimos y máximos prácticamente no cambia, los valores de $V(\varphi)$ en estos puntos sí varían notablemente. Este hecho implica también diferencias en la distribución de las conformaciones del monómero de 1-propanol, tanto en la fase gaseosa como en la simulación del líquido, pues, según el caso, se incrementa o disminuye el costo energético para ir de uno de los mínimos a cualquier otro. La distribución de probabilidades de ocupación para los ángulos ϕ y φ , en ambas fases, se muestran en la Figuran 3.13 y 3.14. En el caso del ángulo ϕ , al igual que en el modelo EtOH-5P, la principal diferencia con respecto a OPLS-UA y OPLS-AA, es que el nuevo modelo 1-PrOH-6P arroja una población de conformaciones tipo "trans" ($\phi \sim 65^\circ$ ó $\phi \sim -65^\circ$) mayor que las conformaciones de tipo "gauche" ($\phi \sim 180^\circ$ ó $\phi \sim -180^\circ$), mientras que en los otros modelos esta relación se invierte. La probabilidad de ocurrencia para las conformaciones de tipo "cis" ($\phi \sim 0^\circ$), en los tres modelos, también es muy baja.

Por su parte, la distribución de las probabilidades de ocupación para φ arroja que la población de conformaciones tipo "trans" ($\phi \sim 62^\circ$ ó $\phi \sim -62^\circ$) es menor que las conformaciones de tipo "gauche" ($\phi \sim 180^\circ$ ó $\phi \sim -180^\circ$), coincidiendo con la predicción de OPLS-UA, mientras que la curva de OPLS-AA indica que el número de conformaciones de ambos tipos es prácticamente igual. Por otra parte, las funciones de distribución radial se presentan en la Figura 3.15, donde se comparan las predicciones de 1-PrOH-6P con los mo-

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

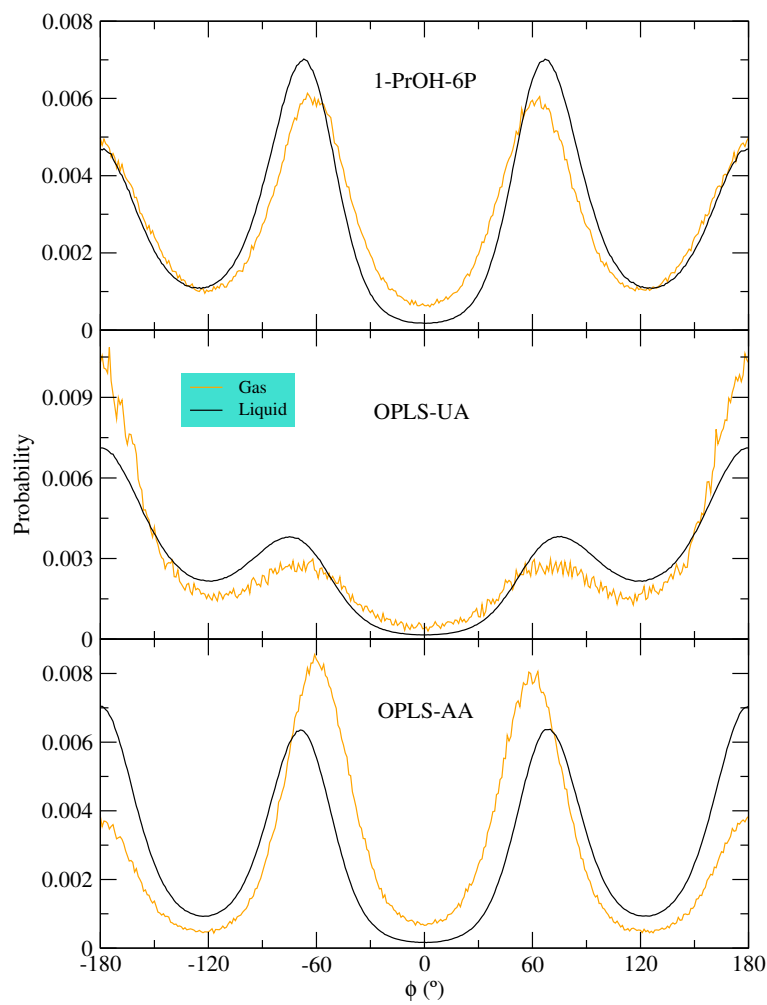


Figura 3.13: Distribución de probabilidades de ocupación para el ángulo diedro $\text{HO}-\text{OA}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ en la fase gas (línea dorada) y la fase líquida (línea negra), según los modelos 1-PrOH-6P, OPLS-UA y OPLS-AA.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

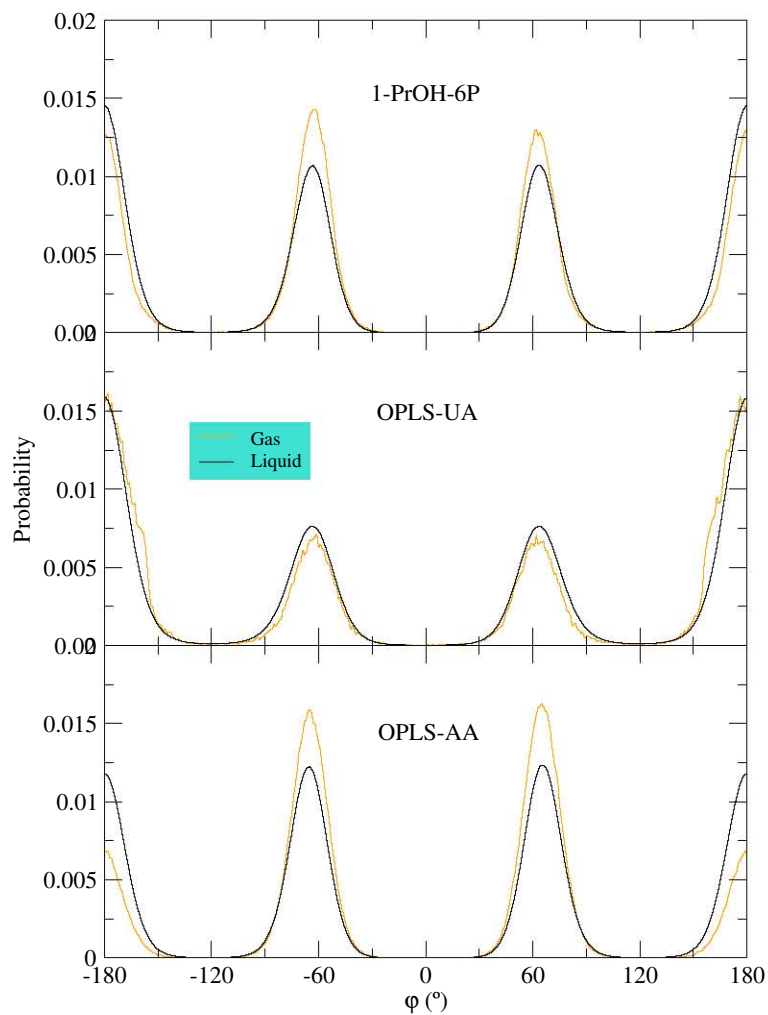


Figura 3.14: Distribución de probabilidades de ocupación para el ángulo diedro $OA-CH_2-CH_2-CH_3$ en la fase gas (línea dorada) y la fase líquida (línea negra), según los modelos 1-PrOH-6P, OPLS-UA y OPLS-AA.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

delos OPLS/UA y OPLS/AA. Se observa que las posiciones de los mínimos y máximos se desplazan ligeramente de las anteriores y que el nuevo modelo también predice un líquido con más estructura en la primera capa de hidratación. Las propiedades termodinámicas de 1-PrOH-6P se muestran en la Figura 3.5, y en general, se observa un buen acuerdo experimental para los coeficientes de respuesta α_p , κ_T y el calor específico isobárico C_p . En el cálculo de la entalpía de vaporización, ΔH_{v-l} , se incorpora la contribución energética de los ángulos diedros HO-OA-CH₂-CH₂ y OA-CH₂-CH₂-CH₃, tanto en el líquido como en la fase gas; por su parte, la corrección debida al costo energético de la polarización de una fase a otra es $E_{pol} = 2.552$ kJ/mol (ver ecuación 3.13), empleando los momentos dipolares del monómero de etanol $\mu_{gas} = 1.550$ D,⁷³ $\mu_{mod} = 2.302$ D y la polarizabilidad $\alpha_{pol} = 6.670$ Å³.⁸² El resultado final de 1-PrOH-6P, $\Delta H_{v-l} = 49.53$ kJ/mol, es cercano al valor experimental, $\Delta H_{v-l} = 47.80$ kJ/mol, y al igual que en el modelo EtOH-5P, se evidencia la importancia de considerar la corrección de polarización cuando se comparan los resultados del modelo con el experimento (ver ecuación 3.3).

Las gráficas correspondientes a la constante dieléctrica y el factor de Kirkwood se muestran en la Figura 3.16, donde se observa que el valor de ϵ también es mejor que en los modelos de referencia OPLS/UA y OPLS/AA, aunque todavía se halla por debajo del valor experimental $\epsilon = 20.68$, como también ocurre en MeOH-4P y EtOH-5P. El factor de Kirkwood, G_k , en el nuevo modelo 1-PrOH-6P también es mayor que en los potenciales previos, contribuyendo a incrementar la magnitud de la constante dieléctrica (ver ecuación 3.3). Por otra parte, el análisis estadístico de los puentes de hidrógeno se muestra en la Figura 3.11. De manera similar al caso del metanol, la presencia de los grupos metilo y metileno en el etanol modifica el número de interacciones mediadas por los puentes hidrógenos en cada molécula, siendo éste $\langle n \rangle_{NB} = 1.933$. La distancia más probable de interacción entre el oxígeno donador y el oxígeno aceptor es de 0.276 nm, mientras que el ángulo más probable de la tripleta hidrógeno - oxígeno donador - oxígeno aceptor es 8.13°. Finalmente, se obtuvo que el coeficiente de auto-difusión $D_{EtOH} = 0.392$ cm² s⁻¹ es menor que el dato experimental $D_{EtOH} = 0.590$ cm² s⁻¹. En el Cuadro 3.8 se muestran la densidad del líquido, la densidad y la presión del vapor obtenidas con el modelo 1-PrOH-6P, para diferentes temperaturas seleccionadas entre 300 K y 480 K. Los valores de la temperatura crítica, $T_c = 489.95$ K, la densidad crítica, $\rho_c = 205.8$ kg/m³, y la presión

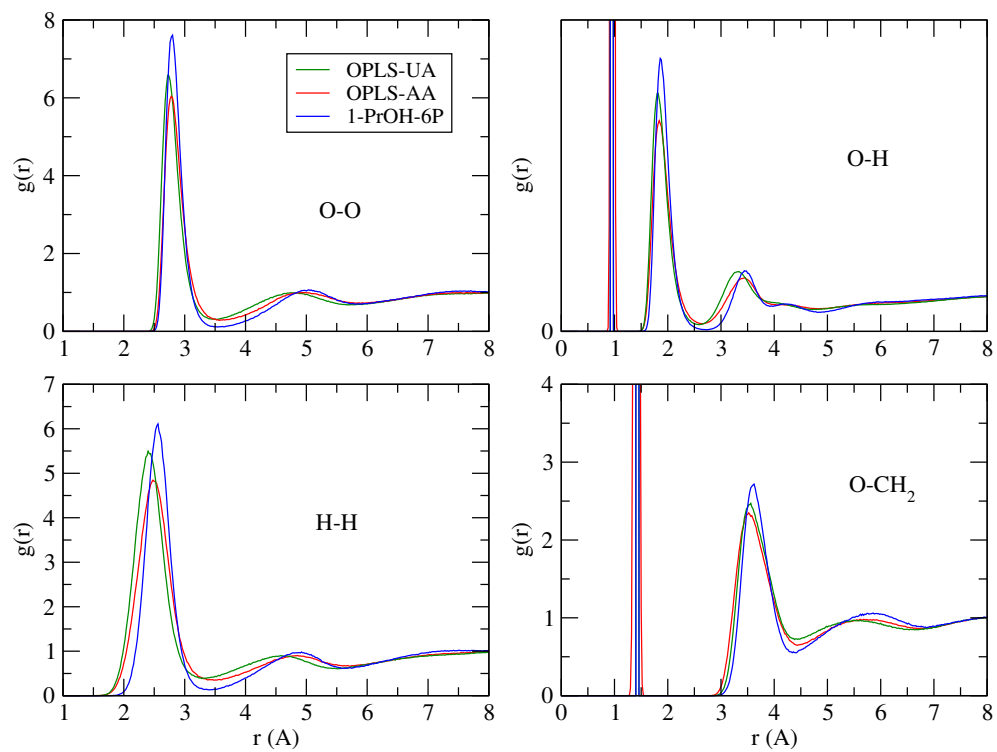


Figura 3.15: Funciones de distribución radial según los modelos 1-PrOH-6P, OPLS-UA Y OPLS-AA.

Cuadro 3.7: Propiedades del 1-propanol líquido según 1-PrOH-6P y datos experimentales a 298.15 K ($p = 1$ bar). Aquí ρ denota la densidad, α_p la expansión térmica isobárica, κ_T la compresibilidad isotérmica, C_p el calor específico isobárico, ε la constante dieléctrica, ΔH_{v-l} la entalpía de vaporización (incluyendo la corrección de polarización), γ_s la tensión superficial y D_{1-PrOH} es el coeficiente de auto-difusión.

Modelo	ρ /kg m ⁻³	α_p /(kK) ⁻¹	κ_T /(TPa) ⁻¹	C_p /J (mol K) ⁻¹	ε	ΔH_{v-l} /kJ mol ⁻¹	γ_s mN m ⁻¹	D_{1-PrOH} 10 ⁹ /cm ² s ⁻¹
1-PrOH -6P	801.6	0.977	1065	146.13	17.26	49.53	23.45	0.392
Exp.	799.1 ⁷⁵	0.982 ⁸³	1006 ⁷⁵	143.96 ⁸⁴	20.68 ⁸⁵	47.80	23.28 ⁵⁹	0.590 ⁸⁰

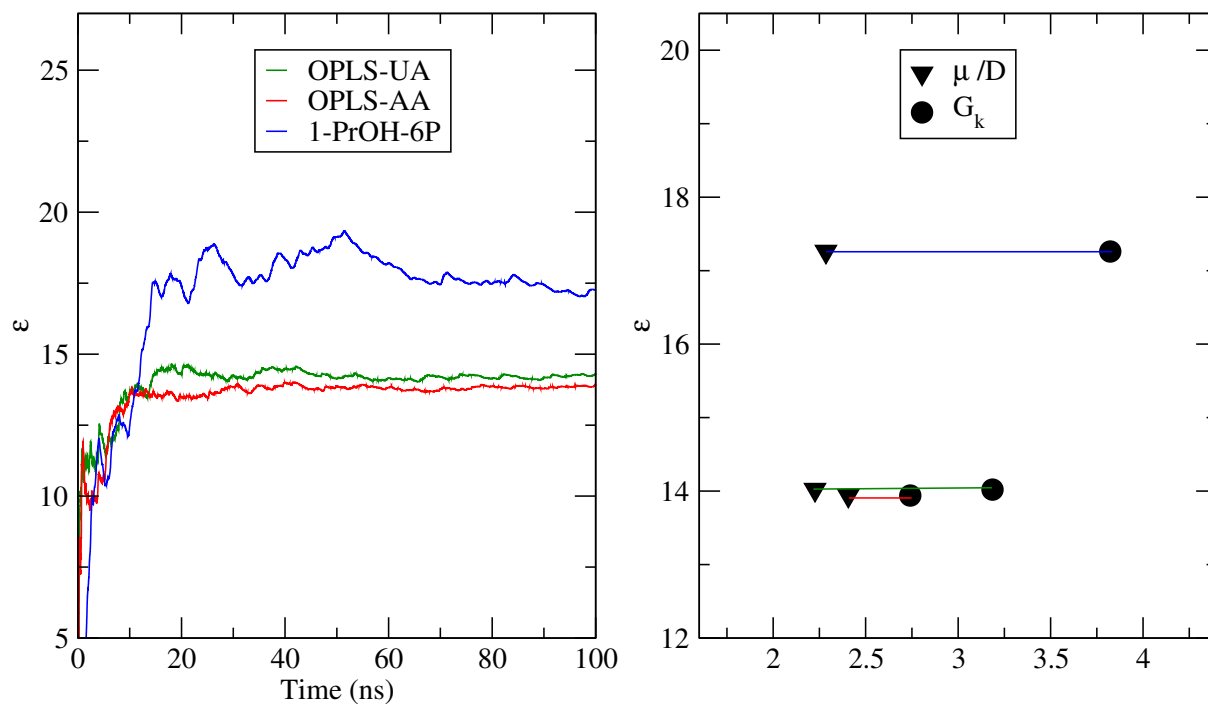


Figura 3.16: Cálculo de la constante dieléctrica como función del tiempo de simulación (izquierda) y comparación de los valores μ_{mod} y G_k (derecha), según los modelos 1-PrOH-6P, OPLS-UA y OPLS-AA.

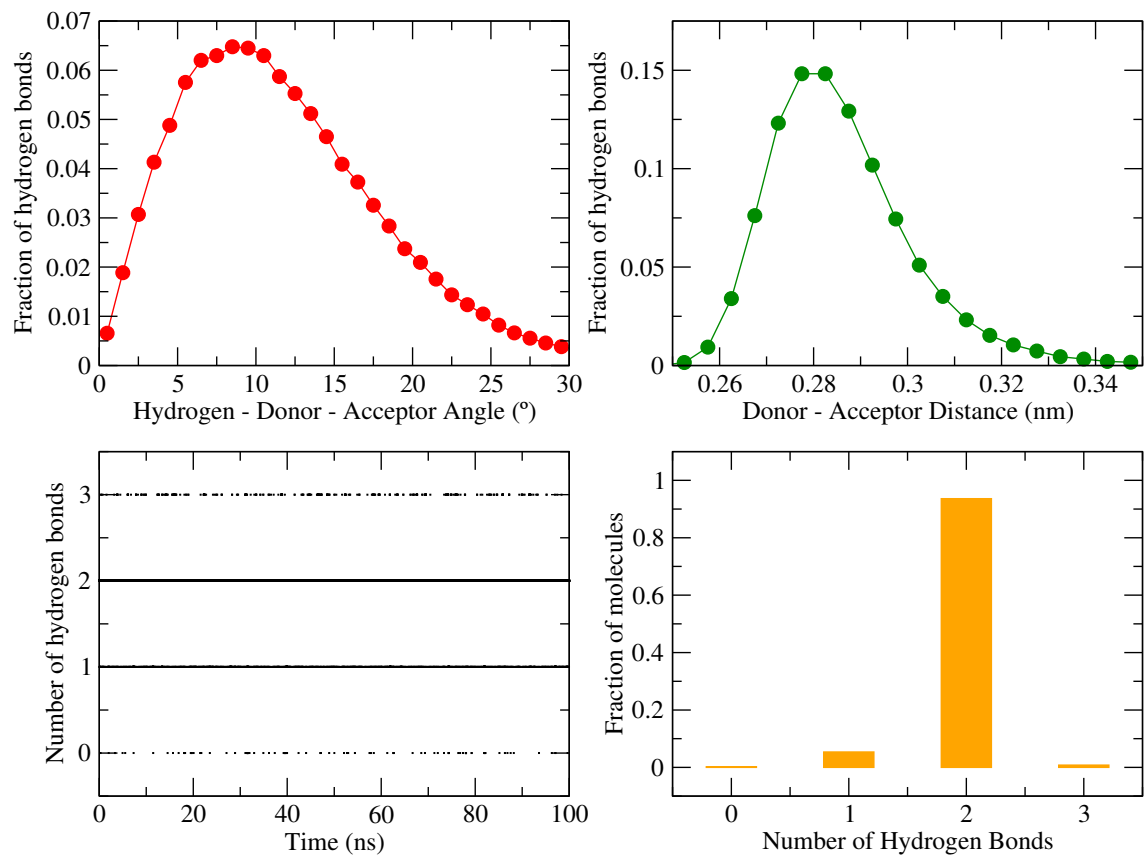


Figura 3.17: Análisis estadístico de los puentes de hidrógeno para el modelo 1-PrOH-6P.

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

crítica, $p_c = 22.71$ bar, se obtuvieron mediante un ajuste por mínimos cuadrados de las expresiones 3.10, 3.11 y 3.12 para los respectivos parámetros. Los valores experimentales reportados por Abdulagatov, et. al.⁸⁶ indican que $T_c = 536.85$ K, $\rho_c = 273.22$ kg/m³ y $p_c = 52.80$ bar. Se concluye que el nuevo modelo 1-PrOH-6P también subestima considerablemente el punto crítico, con una presión de vapor mucho menor que en el experimento, y al igual que en MeOH-4P y EtOH-5P, esto se debe al hecho de que el momento dipolar de 1-PrOH-6P es mayor que en otros modelos, por lo que se incrementa la magnitud de las interacciones atractivas en el líquido y el número de moléculas en la región de vapor se reduce.

3.4. Discusión

Se diseñaron tres nuevos potenciales para el metanol, etanol y 1-propanol, denotados MeOH-4P, EtOH-5P y 1-PrOH-6P, y que fueron ajustados para reproducir la constante dieléctrica del líquido puro ϵ , la tensión superficial γ_s y la densidad del líquido ρ bajo temperatura y presión ambientales. La adición de un cuarto sitio de interacción en la geometría del monómero demostró ser una técnica simple para reproducir la constante dieléctrica experimental y, al mismo tiempo, mantiene una buena descripción de las propiedades ρ , α_p , κ_T , C_p , ΔH_{v-l} , γ_s en condiciones ambientales, así como en las propiedades críticas de la coexistencia líquido-vapor. Los coeficientes de difusión en los líquidos puros son mejores, en comparación a los potenciales existentes que también reproducen ϵ , aunque aún subestiman los valores experimentales. Los parámetros de Lennard-Jones para el grupo hidroxilo se conservaron idénticos a sus contrapartes en TIP4P-FB y TIP4P/ ϵ (agua). Los nuevos potenciales serán útiles en estudios de miscibilidad donde la constante dieléctrica es relevante, y también podrían aplicarse al estudio de fases sólidas y sólido-líquido, para obtener una evaluación exhaustiva de sus capacidades. Desafortunadamente, los nuevos potenciales subestiman apreciablemente los valores de los puntos críticos, aunque debe tomarse en cuenta que no fueron específicamente diseñados para aquellas condiciones termodinámicas.

Se demostró que la correlación de las orientaciones relativas de los dipolos moleculares, descritas por el factor de Kirkwood G_k , desempeñan un papel relevante en la descripción apropiada de la constante dieléctrica. Este resultado apoya conclusiones similares de Guillot⁸⁷ para modelos de agua no

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

1-PrOH-6P			
T	ρ_{liq}	ρ_{vap}	p_{vap}
/K	/kg m ⁻³	/kg m ⁻³	/bar
298	799.380	0.021	0.034
323	779.023	0.103	0.068
400	708.816	2.894	1.557
450	640.917	12.857	6.977
470	592.759	21.077	11.258
480	507.716	26.842	14.071

Experimental ⁸⁶					
T	ρ_{liq}	p_{vap}	T	ρ_{vap}	p_{vap}
/K	/kg m ⁻³	/bar	/K	/kg m ⁻³	/bar
427.75	658.12	6.9	462.15	25.82	13.74
457.15	611.97	12.4	473.15	33.89	17.18
474.35	580.99	17.7	479.15	39.92	19.38
491.35	545.28	24.9	498.15	61.72	27.49
508.55	500.37	33.4	522.15	111.39	41.10

Punto crítico			
	T_c	ρ_c	p_c
	/K	/kg m ⁻³	/bar
1-PrOH-6P	489.95	205.28	22.71
Experimental ⁸⁶	536.85	273.22	52.80

Cuadro 3.8: Densidades saturadas del líquido, ρ_{liq} , del vapor, ρ_{vap} , y la presión de vapor, p_{vap} , para el modelo 1-PrOH-6P y los datos experimentales reportados en la literatura.⁸⁶

3 Fase líquida de metanol, etanol y 1-propanol

polarizables. Los valores adecuados de G_k de OPLS/2016, MeOH-4P, EtOH-5P y 1-PrOH-6P son consecuencia de su parametrización que involucra la fase líquida y la coexistencia líquido-vapor. Debe notarse que sus cargas parciales difieren significativamente de las obtenidas a partir de cálculos cuánticos (tanto en la fase gaseosa como en el modelo de polarizable continuo), que proporcionan valores pequeños de G_k en la fase líquida. A partir de estas observaciones, conjeturamos que, en el caso del agua, el buen desempeño de TIP4P-FB y TIP4P/ ϵ (ambos comparten prácticamente los mismos parámetros) se debe, principalmente, a los valores apropiados de G_k proporcionados por sus robustos procedimientos de ajuste. Consideramos que el mejor desempeño de los modelos también se debe a la descripción de cuatro sitios del grupo hidroxilo, que permite la transferencia de los parámetros de oxígeno LJ del modelo de agua TIP4P-FB. Nuestros resultados apoyan la hipótesis de que los modelos puntuales de alcoholes primarios con cargas parciales obtenidas únicamente a partir de cálculos cuánticos no pueden describir la dinámica de orientaciones relativas en el líquido, las cuales deben tener un papel más relevante en la parametrización de los modelos. Sugerimos que los esfuerzos de mejora se concentren en una mejor descripción del factor Kirkwood, e incluso esto considerar distribuciones de carga extendida⁸⁸ para un modelado realista de nubes electrónicas y los efectos de traslape.

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

En este capítulo se investigan las propiedades termodinámicas de las mezclas binarias agua-metanol, agua-etanol y agua-1-propanol, empleando los potenciales TIP4P-FB (agua) y MeOH-4P (metanol), EtOH-5P (etanol) y 1-PrOH-6P (1-propanol). En las mezclas de varios componentes, las propiedades termodinámicas de exceso cuantifican el comportamiento no ideal de los sistemas bajo estudio y representan una prueba importante para evaluar la transferibilidad de los modelos que se han optimizado individualmente para cada componente. En los modelos no polarizables, la ausencia de la respuesta electrostática local conduce a limitaciones inherentes en la descripción de las fuerzas intermoleculares; en consecuencia la capacidad descriptiva y predictiva del modelo bajo consideración se verá comprometida cuando se estudien sistemas que comprenden más de una especie molecular. Como se mencionó en la introducción de este trabajo, las disoluciones acuosas de los alcoholes primarios han sido objeto de intenso estudio teórico y experimental; en particular, las simulaciones numéricas han proporcionado información valiosa y útil a nivel molecular. Sin embargo, los resultados obtenidos también evidencian limitaciones de los potenciales utilizados para reproducir la constante dieléctrica y las funciones de exceso de volúmenes y entalpías.

La metodología más común para simular mezclas multicomponente consiste en seleccionar, para cada especie molecular, un potencial analítico que se ha optimizado para reproducir cierto conjunto de propiedades de la fase líquida. Por otro lado, las interacciones electrostáticas entre las moléculas de componentes distintos se describen con la ley de Coulomb, sin cambio alguno, mientras que las fuerzas de dispersión se modelan con potenciales de Lennard-Jones, cuyos parámetros se obtienen mediante las bien conocidas re-

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

glas de combinación geométrica y/o de Lorentz-Berthelot. Esta ha sido una aproximación empírica que no proviene de algún formalismo o teoría rigurosos, y puede proponerse, incluso, una forma funcional distinta para obtener los parámetros. En este sentido, Moučka and Nezbeda⁸⁹ analizaron los efectos de pequeñas desviaciones a la regla de Lorentz-Berthelot que se aplica a las interacciones entre moléculas de distinto tipo. Los autores calcularon varias propiedades de interés en las mezclas de agua y metanol, empleando los potenciales OPLS-UA⁹⁰ (metanol) y TIP4P⁹¹ (agua), manteniendo intacta la regla de combinación para los líquidos puros; esta estrategia condujo a una mejoría cualitativa de los valores del exceso de entalpía de mezclado, ΔH_{mix} y un buen acuerdo del exceso de volumen de mezclado, ΔV_{mix} , con el experimento. Con estos antecedentes, en este capítulo se investigó si la optimización de las interacciones de LJ entre el agua y cada alcohol puede mejorar la descripción de las propiedades físicas de las mezclas. Para ello se aplicó una regla de combinación modificada, donde los parámetros $\varepsilon_{a-b}^{\text{mix}}$ y $\sigma_{a-b}^{\text{mix}}$ se optimizaron empleando ρ y ΔH_{mix} como cantidades objetivo a $p = 1$ y $T = 298.15$. Esto se hizo mediante un escalamiento lineal de la regla de combinación entre el oxígeno del agua ($O_{\text{H}_2\text{O}}$) y los (pseudo)-átomos de oxígeno (O_{MeOH}), metilo (CH_3) y metileno (CH_2) del alcohol.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{a-b}^{\text{mix}} &= \lambda_1 \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b}; & \sigma_{a-b}^{\text{mix}} &= \lambda_2 \sqrt{\sigma_a \sigma_b}; \\ a &\in \{O_{\text{H}_2\text{O}}\}, & b &\in \{O_{\text{MeOH}}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\}\end{aligned}\tag{4.1}$$

Los parámetros LJ entre las moléculas de mismo tipo (agua-agua ó alcohol-alcohol) se mantuvieron sin cambio. Los valores de λ_1 y λ_2 se obtuvieron mediante varias simulaciones de la mezclas binarias, utilizando los modelos de agua TIP4P-FB y TIP4P/ ε . Debe mencionarse que, si bien el ajuste de la densidad de mezcla es relativamente directo, la reproducción del exceso de entalpía de mezclado experimental, en todo el rango de la composición, resultó ser más complicada; en este caso, el criterio principal para la optimización fue no exceder el valor experimental mínimo para esta propiedad. Los parámetros finales reflejan un compromiso entre la reproducción precisa de las cantidades objetivo seleccionadas y la sensibilidad de las demás al ajuste de los parámetros; por esta razón, se consideró aceptable una desviación máxima del 5% del valor experimental para cada propiedad objetivo. Las mezclas con mayor dilución se modelaron al colocar una sola molécula

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

de alcohol (agua) en el correspondiente solvente de agua (alcohol), y la difusividad de cada molécula se obtuvo para cada fracción molar del alcohol considerado. Los efectos del tamaño del sistema que afectan los valores de los coeficientes de difusión se incorporaron según el procedimiento reportado por Yeh and Hummer.⁴¹ El exceso de entalpía ΔH_{mix} y el exceso de volumen ΔV_{mix} de mezclado se calcularon mediante la diferencia de cada propiedad respecto al caso de la mezcla ideal

$$\Delta V_{\text{mix}} = V_{\text{pure}} - (1 - X_A)V_{\text{H}_2\text{O}} - X_A V_A \quad (4.2)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = H_{\text{pure}} - (1 - X_A)H_{\text{H}_2\text{O}} - X_A H_A \quad (4.3)$$

donde la entalpía del líquido puro H_{pure} se estimó por el valor $U + pV$, siendo U la energía potencial del sistema.

4.1. Mezclas H₂O + MeOH

Los valores de los parámetros de la mezcla H₂O+MeOH-4P son los siguientes:

$$\lambda_1 = 0.915; \quad \lambda_2 = 0.996 \quad (4.4)$$

La figura 4.1 muestra los cálculos de ρ , ε , ΔV_{mix} y ΔH_{mix} , en función de la fracción molar de metanol, con los potenciales TIP4P-FB (agua) + MeOH-4P (metanol). Los resultados se obtuvieron con simulaciones que utilizaron la regla geométrica (círculos sin rellenar) y la regla modificada (círculos completos) para las interacciones de LJ, con los valores de $\lambda_1 = 0.915$ and $\lambda_2 = 0.996$ de la ecuación 4.1 (se obtuvieron los mismos valores λ cuando se usó el modelo de agua TIP4P / ε). Todas las propiedades calculadas fueron sensibles, en diversos grados, cuando se aplicó la regla modificada: la densidad de mezcla mejoró en el intervalo $0.2 < X_{\text{MeOH}} < 0.9$, y se observa una ligera sobreestimación para concentraciones ricas en agua ($X_{\text{MeOH}} < 0.2$); la constante dieléctrica mostró muy buen acuerdo con el experimento, y también produjo una pendiente correcta de la curva de ε como función de la temperatura. Curiosamente, este par de modelos describe erróneamente el comportamiento de ΔV_{mix} y ΔH_{mix} cuando se aplica la regla geométrica, y en el caso del exceso de entalpía, se predice un mezclado endotérmico,

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

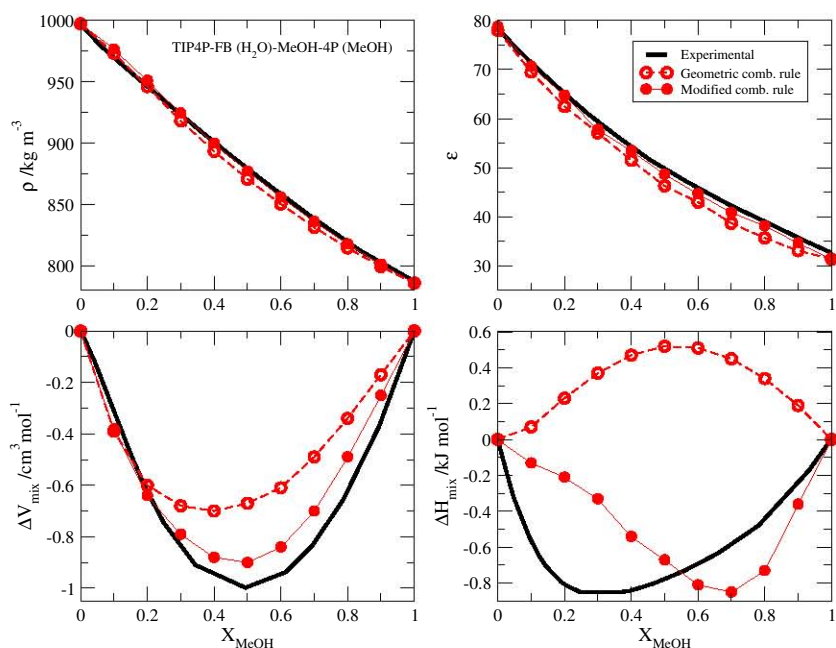


Figura 4.1: Valores de ρ , ϵ , ΔV_{mix} y ΔH_{mix} para la mezcla agua-metanol como función de la concentración molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y 1 bar, según los modelos TIP4P-FB (agua) y MeOH-4P (metanol). Las reglas de combinación geométrica (círculos sin relleno) y modificada (círculos rellenos) se implementaron para las interacciones LJ entre agua y metanol. Los datos experimentales provienen de las Refs. [54,92–94](#)

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

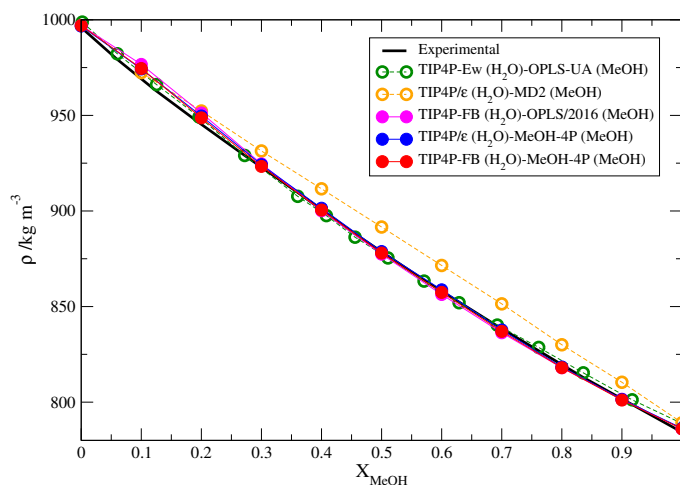


Figura 4.2: ρ como función de la fracción molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y $p = 1$ bar. Las reglas de combinación geométrica (círculos huecos) y modificadas (círculos llenos) se implementaron para las interacciones LJ entre agua y metanol. Los datos de los modelos distintos a MeOH-4P, OPLS/2016, TIP4P/ ϵ y MD2 se obtuvieron de las Refs. ^{25,26}

contrario a lo que se observa experimentalmente. Después de implementar la regla modificada, la curva de exceso de volumen se halló sensiblemente más cerca del experimento y se recuperó la tendencia negativa del exceso de entalpía; sin embargo, el acuerdo cuantitativo para esta propiedad todavía fue insatisfactorio. Un análisis idéntico aplicado a las mezclas descritas por TIP4P-FB y OPLS/2016 arrojó resultados similares.

Se realizó un análisis comparativo reuniendo varias simulaciones de agua-metanol ^{25,26} que utilizan la regla de combinación geométrica: TIP4P-Ew + OPLS-UA y MD2 + TIP4P/ ϵ , y aquellas simulaciones con la regla de combinación modificada: TIP4P-FB + MeOH-4P, TIP4P/ ϵ + MeOH-4P, y TIP4P-FB + OPLS/2016. Encontramos que ρ , como se muestra en la Fig. 4.2, se describe mejor mediante MeOH-4P, OPLS-UA y OPLS/2016, que comparten valores ligeramente sobreestimados para bajas concentraciones de metanol ($X_{\text{MeOH}} < \approx 0.3$). Es evidente que las reglas de combinación modificadas están detrás de la buena reproducción de esta propiedad por estos modelos. Los valores de ϵ de MD2 y MeOH-4P tienen una excelente

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

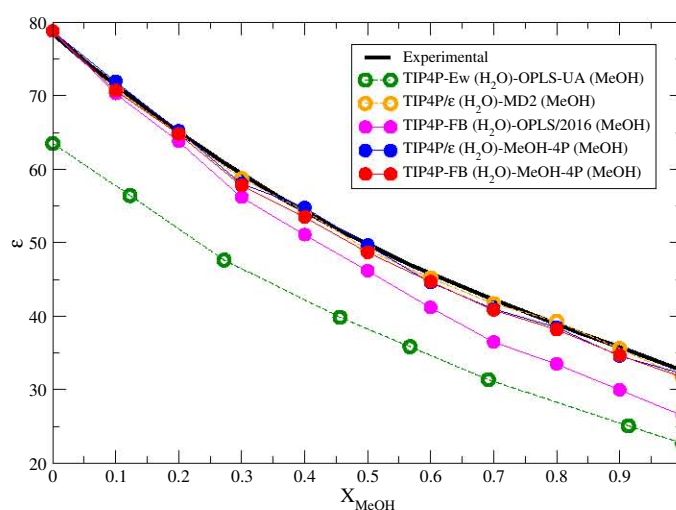


Figura 4.3: ε como función de la fracción molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y 1 bar. Las reglas de combinación geométricas (círculos sin relleno) y modificadas (círculos completos) se implementaron para las interacciones cruzadas de LJ entre el agua y el metanol. Los datos para otros modelos que no sean MeOH-4P, OPLS/2016, TIP4P / ε y MD2 provienen de Refs..^{25,26}

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

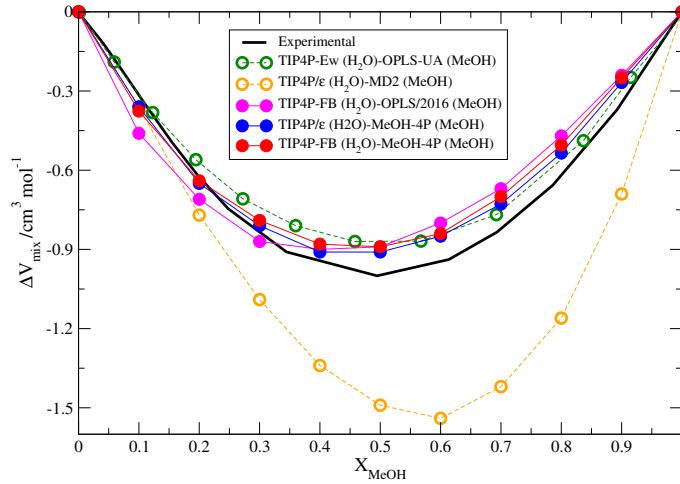


Figura 4.4: ΔV_{mix} como función de la fracción molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y 1 bar. Las reglas de combinación geométricas (círculos sin relleno) y modificadas (círculos completos) se implementaron para las interacciones cruzadas de LJ entre el agua y el metanol. Los datos para otros modelos que no sean MeOH-4P, OPLS/2016, TIP4P / ϵ y MD2 provienen de Refs.^{25,26}

concordancia con el experimento en todo el rango de composición, como se puede observar en la Fig. 4.3, lo que demuestra que la reproducción individual de ϵ , para cada componente, es muy relevante en las simulaciones de las mezclas. Para esta propiedad, se encontró una sensibilidad mínima al aplicar la regla LJ modificada.

En la Fig. 4.4 se muestra que el exceso de volumen de mezclado ΔV_{mix} predicho por MeOH-4P tiene un buen acuerdo experimental para $X_{\text{MeOH}} < \approx 0.3$, aunque los valores para concentraciones mayores están sobreestimados, como también ocurre en el modelo OPLS-UA. El mínimo del exceso de volumen se desplaza hacia $X_{\text{MeOH}} \approx 0.4$ respecto al valor experimental $X_{\text{MeOH}} = 0.5$. Se observa claramente que la densidad exagerada de MD2 conduce a volúmenes menores de la caja de simulación y arroja entonces una curva altamente subestimada para esta propiedad. En el caso contrario, el potencial OPLS-UA proporciona una curva ligeramente sobreestimada. Mientras que MeOH-4P funciona bien en la región con alta concentración de agua, OPLS-UA lo hace para mezclas ricas en metanol; ambos modelos

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

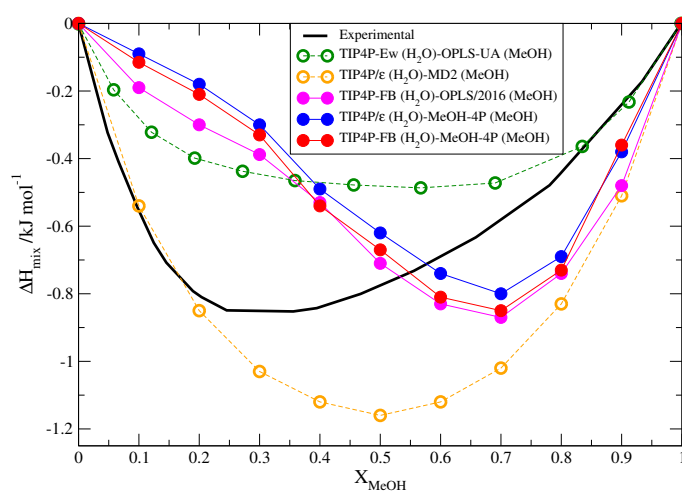


Figura 4.5: ΔH_{mix} como función de la fracción molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y 1 bar. Las reglas de combinación geométricas (círculos sin relleno) y modificadas (círculos completos) se implementaron para las interacciones cruzadas de LJ entre el agua y el metanol. Los datos para otros modelos que no sean MeOH-4P, OPLS/2016, TIP4P / ϵ y MD2 provienen de las Refs.^{25,26}

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

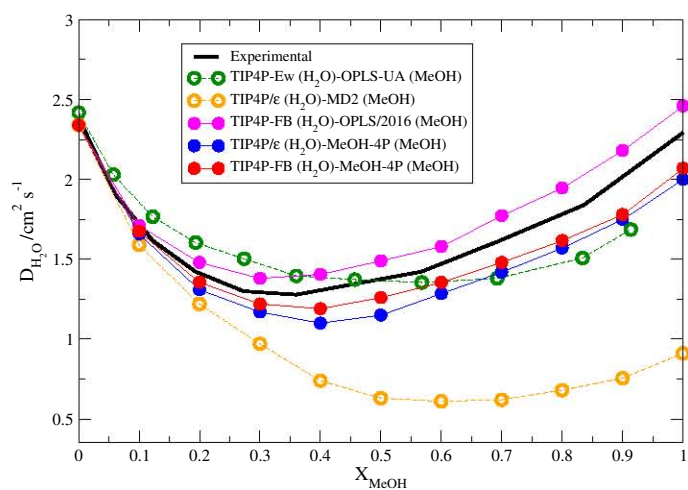


Figura 4.6: $D_{\text{H}_2\text{O}}$ como función de la fracción molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y 1 bar. Las reglas de combinación geométricas (círculos sin relleno) y modificadas (círculos completos) se implementaron para las interacciones cruzadas de LJ entre el agua y el metanol. Los datos para otros modelos que no sean MeOH-4P, OPLS / 2016, TIP4P / ϵ y MD2 provienen de las Refs. ^{25,26} y los datos experimentales se tomaron de la Ref. ⁹⁵

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

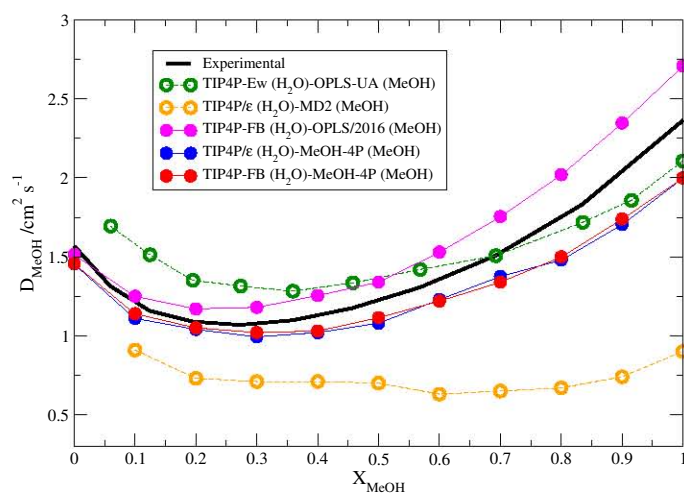


Figura 4.7: D_{MeOH} como función de la fracción molar de metanol X_{MeOH} , a 298.15 K y 1 bar. Las reglas de combinación geométricas (círculos sin relleno) y modificadas (círculos completos) se implementaron para las interacciones cruzadas de LJ entre el agua y el metanol. Los datos para otros modelos que no sean MeOH-4P, OPLS / 2016, TIP4P / ϵ y MD2 provienen de las Refs.^{25,26} y los datos experimentales de la Ref.⁹⁵

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

se desvían de manera similar respecto al experimento en las regiones problemáticas, por lo que se puede concluir que ambos tienen un rendimiento similar y éste es mejor que OPLS/2016. Por otro lado, se encontró que el exceso de entalpía de mezclado, ΔH_{mix} , es difícil de reproducir cuantitativamente y ningún potencial es capaz de predecir el mínimo experimental alrededor de $X_{MeOH} \approx 0.27$. La figura 4.5 muestra que cada par de potenciales con la regla de LJ modificada produce valores mínimos que se desplazan hacia concentraciones más altas de metanol (alrededor de $X_{MeOH} \approx 0.7$), con el mérito de que ninguno de estos valores excede el orden de magnitud experimental. Estas características son similares a las reportadas por Moučka et. al.,⁸⁹ quienes propusieron originalmente el escalaamiento de la regla de Lorentz-Berthelot para las interacciones entre el agua y el metanol. Debe notarse, sin embargo, que TIP4P-Ew (agua) y OPLS-AA (metanol) proporcionan una curva razonable para ΔH_{mix} sin ninguna alteración de las reglas de combinación.

Por otra parte, las interacciones de Lennard-Jones entre moléculas del mismo tipo son las mismas que en la fase líquida; éstas se mantuvieron porque el conjunto de parámetros de la mezcla debe aproximarse al de cada modelo en el líquido puro, conforme la fracción molar tiende a la concentración total de agua ó metanol. Si bien es posible conservar la simpleza y transferibilidad de los parámetros, es claro que las interacciones entre moléculas del mismo tipo se ven afectadas por las moléculas del segundo componente, siendo esto más importante a medida que su concentración en la mezcla aumenta. La dependencia de la fracción molar de los coeficientes de difusión del metanol (agua) también se calculó, como se muestra en la Fig. 4.6 y Fig. 4.7. Los valores de D_{H_2O} para MeOH-4P (OPLS/2016) están cerca del experimento en regiones con alta concentración de agua, hasta que $X_{MeOH} \approx 0.3$, mientras que fracciones más altas de metanol muestran una difusión más lenta (rápida) que el experimento, respectivamente; sin embargo, es evidente una mejora cuantitativa, debido a la regla de combinación modificada, con respecto a OPLS/UA y MD2. Consideraciones similares se aplican a la curva de los coeficientes de metanol D_{MeOH} ; en mezclas ricas en agua, los valores de MeOH-4P y OPLS/2016 están cerca del experimento, principalmente debido al hecho de que TIP4P-FB y TIP4P/ ϵ reproducen el valor experimental de D_{H_2O} en agua pura. Como se puede esperar de la intuición física, las mezclas con fracciones crecientes de metanol se desvían del experimento a medida que

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

se aproximan a sus valores a plena concentración. Concluimos que MeOH-4P y OPLS/2016 proporcionan una mejor descripción de la difusión molecular, para cada componente de la mezcla, que los modelos anteriores.

4.2. Mezclas H₂O + EtOH

Los valores de los parámetros de la mezcla H₂O + EtOH-5P son los siguientes:

$$\lambda_1 = 0.914; \quad \lambda_2 = 0.995 \quad (4.5)$$

En la Figura 4.8 se muestran la curva de la densidad ρ , constante dieléctrica ϵ , exceso de volumen ΔV_{mix} y exceso de entalpía ΔH_{mix} , como función de composición molar del etanol, a $p = 1$ bar y $T = 298.15K$. Se observa que la reproducción de la densidad del líquido es satisfactoria en el intervalo completo de composición. La constante dieléctrica presenta muy buen acuerdo para concentraciones bajas del alcohol; la diferencia entre el modelo y el experimento se hace más pronunciada conforme se incrementa la cantidad de etanol, aunque no lo hace de manera drástica. Puede afirmarse, entonces, que la reproducción de ϵ es razonable y es consecuencia del hecho que los modelos TIP4P-FB y EtOH-5P se ajustaron también para reproducir la constante dieléctrica en cada componente puro. Por otra parte, el mínimo del exceso de volumen se halla ligeramente desplazado hacia concentraciones mayores, aunque el acuerdo experimental es bueno; sin embargo, el mínimo de l exceso de entalpía se desplaza bruscamente hacia una concentración mayor en el modelo, mostrando la gran sensibilidad de esta propiedad ante pequeños cambios de la regla de combinación (en este caso, es el escalamiento lineal). El análisis estadístico de los puentes de hidrógeno se muestra en la Figura 4.9 y el Cuadro 4.1; se observa que ahora es posible cuantificar las interacciones entre el agua y el metanol (y viceversa). En los cuatro casos, las curvas presentan un crecimiento (decrecimiento) monótono y continuo. Es interesante notar que el número de puentes de hidrógeno entre el agua y etanol a $X_{MeOH} = 0.9$ es 3.34, mientras que la cantidad de puentes de hidrógeno cuando el etanol se halla rodeado de aguas, a $X_{MeOH} = 0.1$, es 2.12, una característica que no es evidente a priori.

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

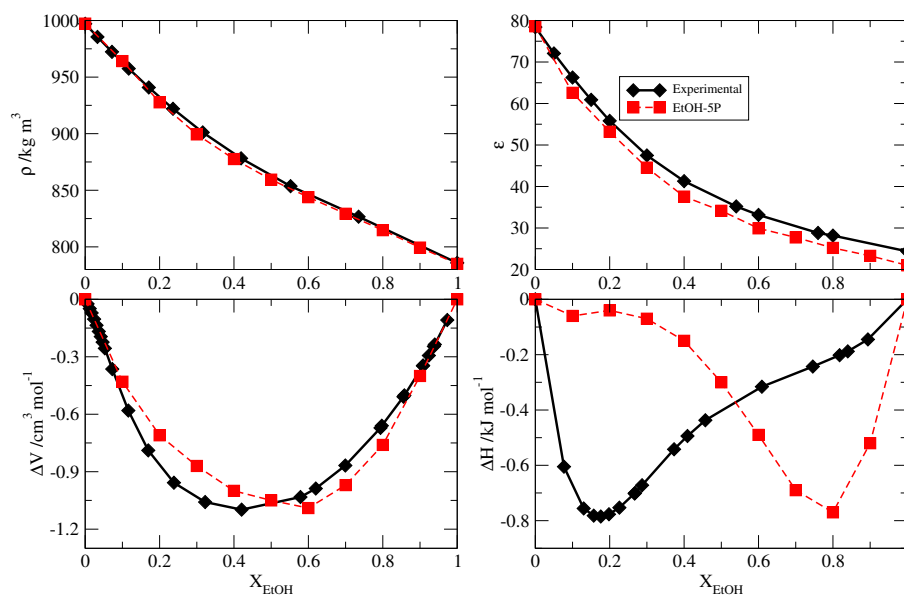


Figura 4.8: Valores de la densidad ρ , constante dieléctrica ϵ , exceso de volumen ΔV_{mix} y exceso de entalpía ΔH_{mix} , como función de composición molar del etanol, a $p = 1$ bary $T = 298.15K$. El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB y EtOH-5P.

4.3. Mezclas $H_2O + 1-PrOH$

Los valores de los parámetros de la mezcla $H_2O + 1-PrOH-6P$ son los siguientes:

$$\lambda_1 = 0.917; \quad \lambda_2 = 0.994 \quad (4.6)$$

En la Figura 4.10 se muestran la curva de la densidad ρ , constante dieléctrica ϵ , exceso de volumen ΔV_{mix} y exceso de entalpía ΔH_{mix} , como función de composición molar del 1-propanol, a $p = 1$ bar y $T = 298.15K$. De manera similar al modelo EtOH-5P, se observa que la reproducción de la densidad del líquido es satisfactoria en el intervalo completo de composición. La constante dieléctrica también presenta muy buen acuerdo para concentraciones bajas del alcohol; la diferencia entre el modelo y el experimento se hace más pronunciada conforme se incrementa la cantidad de 1-propanol,

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

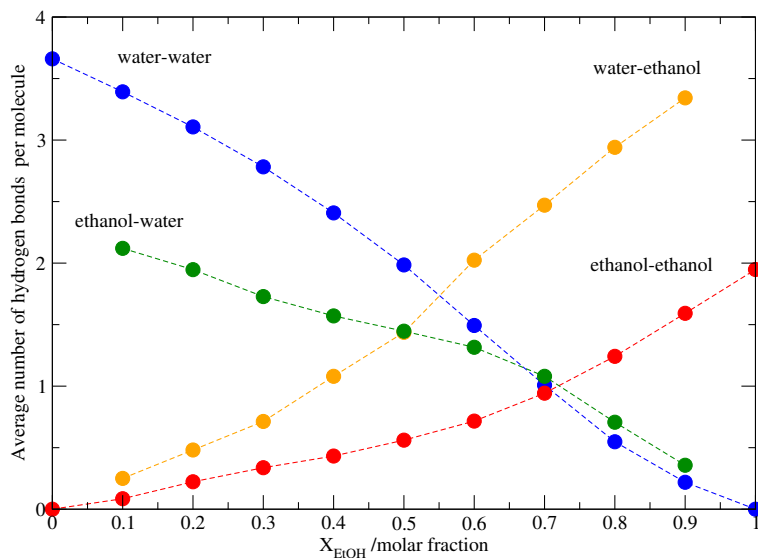


Figura 4.9: Número promedio de puentes de hidrógeno por molécula, $\langle n \rangle_{HB}$, como función de la fracción molar de etanol, a $T = 298$ K y $p = 1$ bar. El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB y EtOH-5P.

Cuadro 4.1: $\langle n \rangle_{HB}$ por molécula para el sistema agua + etanol de la Fig. 4.9

X_{EtOH}	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	$\text{EtOH}-\text{EtOH}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$	$\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$
0.0	3.660			
0.1	3.392	0.085	0.250	2.120
0.2	3.107	0.223	0.481	1.947
0.3	2.782	0.337	0.713	1.728
0.4	2.408	0.432	1.080	1.571
0.5	1.985	0.561	1.437	1.447
0.6	1.493	0.716	2.024	1.316
0.7	1.008	0.943	2.471	1.08
0.8	0.548	1.242	2.941	0.707
0.9	0.219	1.592	3.343	0.357
1.0		1.948		

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

aunque no lo hace de manera importante. Puede afirmarse, entonces, que la reproducción de ϵ es razonable y es consecuencia del hecho que los modelos TIP4P-FB y 1-PrOH-6P se ajustaron también para reproducir la constante dieléctrica en cada componente puro. El mínimo del exceso de volumen también se halla ligeramente desplazado hacia concentraciones mayores, aunque el acuerdo experimental continúa siendo bueno; por otro lado, a diferencia de EtOH-5P y MeOH-4P, el modelo 1-PrOH-6P no puede reproducir la tendencia experimental de la curva de exceso de entalpía, pues ésta consiste de una parte exotérmica muy pequeña a bajas concentraciones, y después una región endotérmica a concentraciones mayores de alcohol. El análisis estadístico de los puentes de hidrógeno se muestra en la Figura 4.9 y el Cuadro 4.1; se observa que ahora es posible cuantificar las interacciones entre el agua y el metanol (y viceversa). De manera similar a lo que ocurre con EtOH-5P, en los cuatro casos, las curvas presentan un crecimiento (decrecimiento) monótono y continuo. El número de puentes de hidrógeno entre el agua y 1-propanol a $X_{MeOH} = 0.9$ es 3.257, mientras que la cantidad de puentes de hidrógeno cuando el etanol se halla rodeado de aguas, a $X_{MeOH} = 0.1$, es 1.988.

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

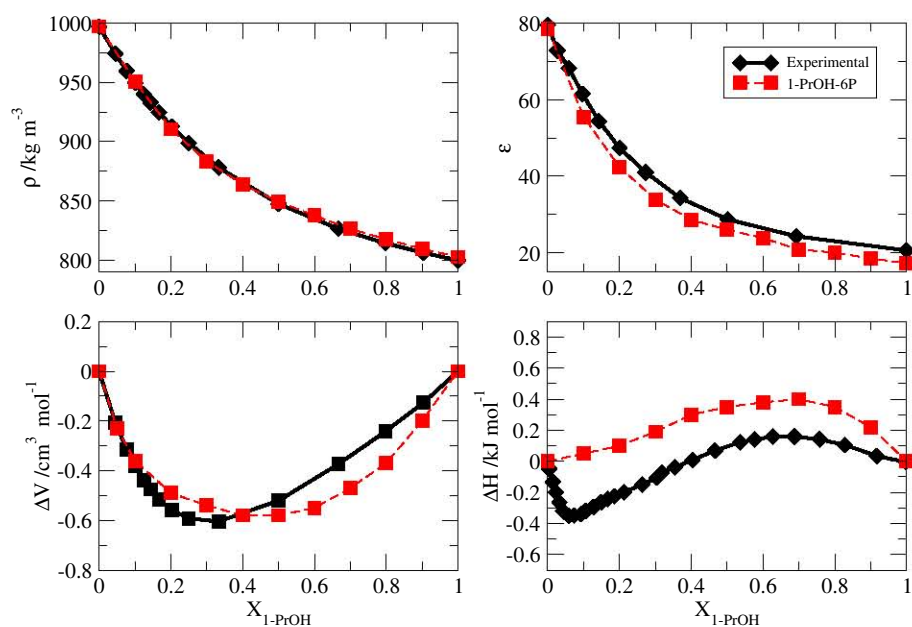


Figura 4.10: Valores de la densidad ρ , constante dieléctrica ϵ , exceso de volumen ΔV_{mix} y exceso de entalpía ΔH_{mix} , como función de composición molar del etanol, a $p = 1 \text{ bar}$ y $T = 298.15 \text{ K}$. El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB y EtOH-5P.

4.4. Discusión

En mezclas líquidas de agua y alcoholes, los potenciales MeOH-4P, EtOH-5P, 1-PrOH-6P y TIP4P-FB son apropiados para describir la densidad, la constante dieléctrica y el exceso de volumen de mezcla como función de la fracción molar, implementando la regla de combinación modificada para las interacciones cruzadas de Lennard-Jones. Sin embargo, la predicción del exceso de entalpías de las mezclas no es satisfactoria respecto al experimento. Finalmente, la limitación más importante de los modelos analizados se basa en el hecho de que las interacciones entre las moléculas de cada componente se calculan de manera idéntica en líquidos puros y mezclas; esta característica es poco realista e indudablemente afecta las propiedades energéticas, particu-

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

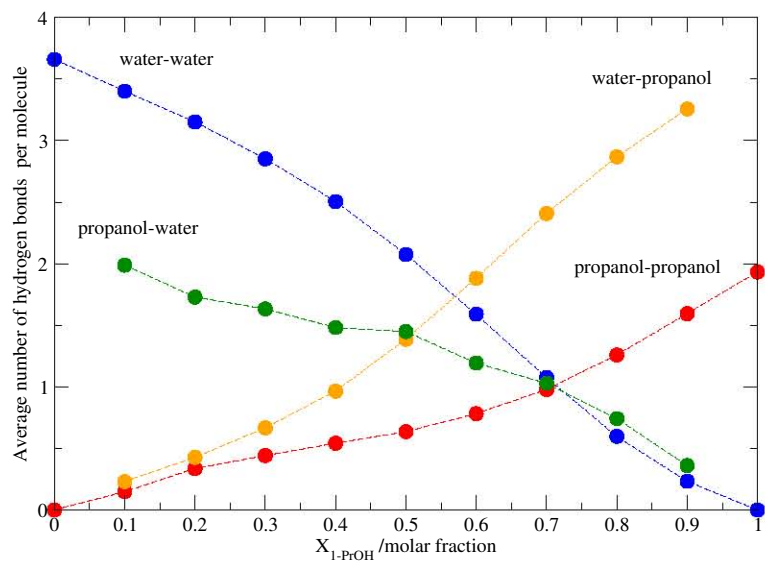


Figura 4.11: Número promedio de puentes de hidrógeno por molécula, $\langle n \rangle_{HB}$, como función de la fracción molar de etanol, a $T = 298$ K y $p = 1$ bar. El sistema agua + propanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB y 1-PrOH-6P.

Cuadro 4.2: $\langle n \rangle_{HB}$ por molécula para el sistema agua + 1-propanol de la Fig. 4.11

X_{EtOH}	H_2O-H_2O	1-PrOH-1-PrOH	$H_2O-1-PrOH$	1-PrOH- H_2O
0.0	3.660			
0.1	3.402	0.148	0.231	1.988
0.2	3.152	0.336	0.427	1.729
0.3	2.852	0.442	0.667	1.633
0.4	2.505	0.542	0.965	1.481
0.5	2.075	0.636	1.386	1.449
0.6	1.590	0.782	1.882	1.194
0.7	1.076	0.979	2.408	1.029
0.8	0.598	1.259	2.868	0.742
0.9	0.233	1.594	3.257	0.361
1.0		1.933		

4 Fase líquida de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

larmente en el exceso de entalpías de mezclado. Un estudio más sistemático de las reglas de combinación de LJ en mezclas, el uso aún no explorado de las cargas extendidas para mejorar las correlaciones de orientación en la mezcla y la introducción de polarizabilidad explícita, podría proporcionar una mejor descripción.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

El estudio de las propiedades interfaciales de los líquidos es un tema de gran interés debido a su importancia en diversos fenómenos biológicos, ambientales y en aplicaciones industriales.^{96,97} Debido a la asimetría intrínseca de la interfaz y al hecho de que ésta ocurre prácticamente en dos dimensiones, las moléculas en esta región poseen características distintas de aquellas que se localizan en el seno del líquido. Para comprender mejor estos fenómenos es imprescindible obtener una imagen molecular detallada de la estructura y dinámica de la interfaz.

Las interfaces líquido-vapor de los alcoholes primarios y sus disoluciones acuosas han sido objeto de varios estudios experimentales y teóricos. Por un lado, las mediciones de tensión superficial⁵⁹ han evidenciado el carácter tensoactivo de las moléculas de alcohol y permitido el cálculo de varias propiedades termodinámicas de la superficie.^{98,99} Con el desarrollo de las espectroscopías vibracionales de suma de frecuencias (SFG-VS),¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ de generación del segundo armónico (SHG-VS)^{102,105} y la reflectometría de neutrones¹⁰⁶ se han superado las dificultades de los métodos tradicionales de emisión, absorción o dispersión Raman para distinguir entre las señales ópticas originadas en la interfaz y aquellas que provienen del bulto del líquido. Estas técnicas experimentales han arrojado información valiosa sobre la distribución y orientación de las moléculas de alcohol en la interfaz líquido-vapor, sugiriendo que los grupos alifáticos se proyectan hacia la región de vapor y que este orden molecular es mayor a bajas concentraciones del alcohol. Las simulaciones con dinámica molecular clásica se han utilizado para estudiar las interfaces líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol¹⁰⁷⁻¹¹⁰ y etanol,¹¹¹⁻¹¹³ que mostraron la adsorción preferencial de las moléculas de

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

metanol en dicha región, en el intervalo completo de composición molar.

En la literatura existente se identificaron tres elementos metodológicos que influyen en los resultados de las simulaciones numéricas, y en consecuencia, también afectan las conclusiones obtenidas de su análisis. En primer lugar, los tiempos de simulación que se han utilizado son relativamente cortos, pues abarcan escalas de picosegundos o escasos nanosegundos y pueden conducir a oscilaciones espurias en los perfiles de densidad, siendo esto consecuencia de un número insuficiente de configuraciones del sistema cuando se calculan los promedios temporales. Por otra parte, no se han considerado los efectos de tamaño finito que exhiben las interfaces con áreas pequeñas,¹¹⁴ lo que aunado a un tratamiento inadecuado de las fuerzas de dispersión pueden conducir a valores de tensión superficial erróneos. Finalmente, los trabajos previos se han dedicado al estudio de las disoluciones acuosas de metanol y etanol en concentraciones bajas e intermedias, y además, se han empleado potenciales optimizados para reproducir únicamente propiedades de la fase líquida para cada uno de los componentes.

En este capítulo se emplean los potenciales TIP4P-FB, MeOH-4P, EtOH-5P y 1-PrOH-6P para estudiar la estructura de la interfaz en el equilibrio líquido-vapor, a 298 K para los sistemas agua + metanol, agua + etanol y agua +1-propanol como función de la fracción molar de cada alcohol, en el intervalo completo de composición. Se obtuvieron la curvas de tensión superficial, los perfiles de densidad de masa parciales y totales, densidad numérica de (pseudo-)átomos y el potencial electrostático, a lo largo de la interfaz, se calculó a partir de la densidad de carga eléctrica mediante una integral de trayectoria rectilínea:

$$V(z) - V(-\infty) = - \int_{-\infty}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} \rho(z'') dz'' / \epsilon_0 \quad (5.1)$$

donde la posición de referencia $z = -\infty$ se halla suficientemente lejos del bulto del líquido, de tal manera que el campo eléctrico ahí es cero. En la simulaciones de este capítulo el punto de referencia para el cálculo del potencial se localiza en el extremo izquierdo de las cajas de simulación.

Las propiedades de coexistencia líquido-vapor se calcularon en el ensamble NVT empleando, al menos, $N = 2250$ moléculas y la temperatura varió entre 250 K y 500 K. Las interfaces se construyeron al colocar una porción de líquido en el centro de un paralelepípedo cuya longitud en el eje

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

z satisface la relación $L_z/3 = L_x = L_y$, siendo L_x y L_y las dimensiones del líquido en los ejes x y y (ver Fig. 5.1). Los valores mínimos que se consideraron para cada mezcla corresponden a $L_x = L_y = 5$ nm y la dirección del eje z es normal a la interfaz líquido-vapor. El método PME se utilizó en el cálculo electrostático de largo alcance, con un tamaño de malla en el espacio recíproco de 0.12 nm (ejes x y y), 0.3 nm (eje z) y una tolerancia de 10^{-5} para la contribución del espacio real. Se utilizó un radio de corte de 2.6 nm para los términos de Lennard-Jones y la parte real de la interacción electrostática. Las correcciones a la energía y la presión debidas al truncamiento de las interacciones de Lennard-Jones no se aplicaron en este caso.⁵ Las longitudes de enlace y ángulos flexurales se mantuvieron constantes con el algoritmo LINCS, y el acoplamiento térmico con el termostato de Nosé-Hoover ($\tau_t = 1.0$ ps). Todas las simulaciones de este capítulo se realizaron con el programa GROMACS 2018, que emplea métodos de aceleración de cálculo mediante la paralelización heterogénea de hardware (CPU-Intel + GPU-Nvidia).

5.1. Mezclas binarias

En la Figura 5.1 se muestran tres imágenes instantáneas del sistema agua + metanol en el equilibrio de la fase líquido-vapor, para las concentraciones de metanol $X_{\text{MeOH}} = 0.1$, $X_{\text{MeOH}} = 0.5$ y $X_{\text{MeOH}} = 0.9$. Se observa claramente que el alcohol actúa como un surfactante y tiende a excluirse de la fase líquida, adsorbiéndose en la interfaz y este efecto es más pronunciado a bajas concentraciones del alcohol; los casos de las mezclas agua + etanol y agua + 1-propanol proporcionan configuraciones similares y todas ellas se obtuvieron mediante las simulaciones numéricas con los potenciales TIP4P-FB, EtOH-5P y 1-PrOH-6P. Sin embargo, estas imágenes son puramente ilustrativas y un análisis serio requiere los perfiles de densidad de masa y numérico de los grupos atómicos que componen al sistema. Por otra parte, es de mucho interés evaluar la capacidad de los nuevos modelos en la reproducción de los valores de la tensión superficial, γ_s , como función de la fracción molar del alcohol y en el intervalo completo de composición; estas curvas no se han reportado en la literatura, pues los trabajos previos se han concentrado en sistemas a bajas concentraciones de alcohol^{108,112} y únicamente para el metanol y etanol.

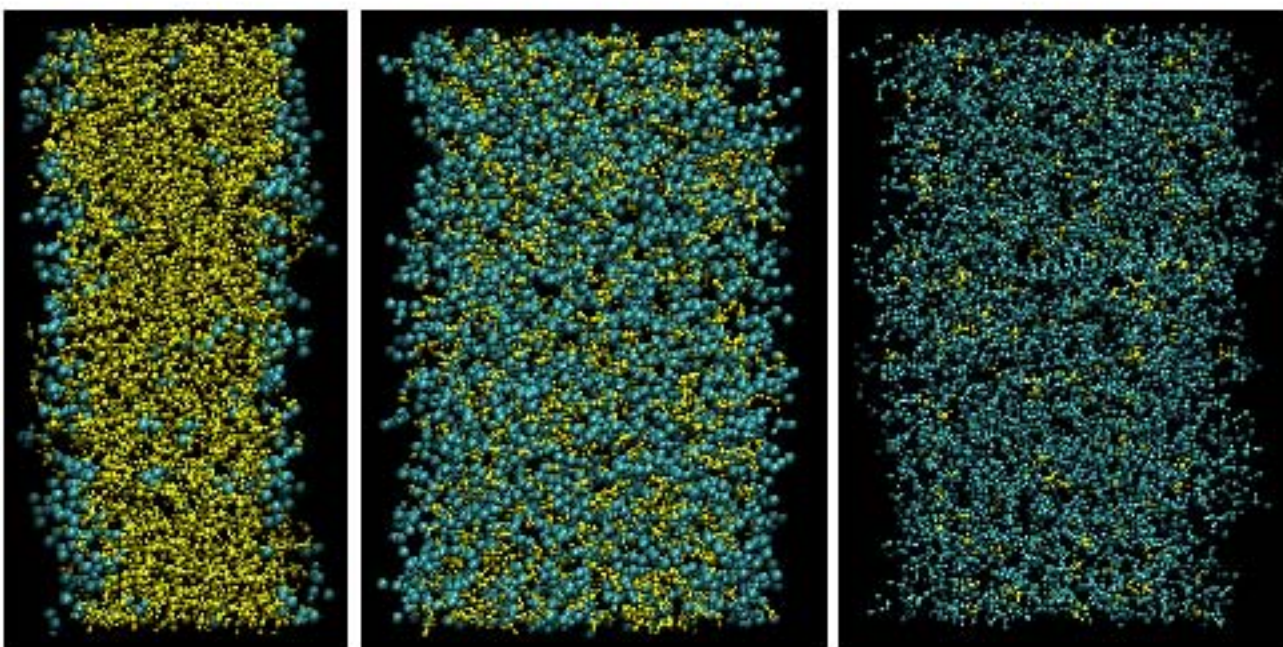


Figura 5.1: Representación con esferas y varillas del sistema agua + metanol para (izquierda) $X_{\text{MeOH}} = 0.1$, (centro) $X_{\text{MeOH}} = 0.5$ y (derecha) $X_{\text{MeOH}} = 0.9$. Se ha exagerado el tamaño del metanol (color azul) para facilitar la visualización. Las cajas de simulación se extienden perpendicularmente a las interfaces, en donde existe la fase gaseosa y se aplican condiciones de frontera periódicas. El sistema agua + metanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB y MeOH-4P.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

En las Figuras 5.2, 5.8 y 5.17 se exhiben las curvas de tensión superficial como función de la fracción molar de cada alcohol. En el sistema agua + metanol, se observa un muy buen acuerdo experimental en todo el intervalo de composición molar, mientras que en los casos agua + etanol y agua + 1-propanol, la región de bajas concentraciones muestra una mayor diferencia con los valores experimentales y ésta se incrementa conforme aumenta el tamaño de la cadena alifática del alcohol. Es interesante mencionar que, hasta el momento, tampoco se había reportado la evaluación completa del modelo OPLS-AA para tensión superficial en estas disoluciones acuosas. Es claro que los modelos MeOH-4P, EtOH-5P, 1-PrOH-5P y TIP4P-FB¹ son mejores en la descripción de la tensión superficial de estas disoluciones acuosas, a diferencia del potencial OPLS-AA, el cual sobreestima (subestima) al experimento en altas (bajas) concentraciones del alcohol. Además, los valores reportados antes para distintos valores de γ_s , con OPLS-AA, son menores a los obtenidos en este trabajo, mostrando una vez más que el tratamiento adecuado de las interacciones de Lennard-Jones y Coulomb, con radios de corte grandes (al menos 2.6 nm en este trabajo) y áreas interfaciales grandes (al menos 25 nm³ en este trabajo), son muy importantes para el cálculo correcto de la tensión superficial.

Los perfiles de densidad de masa totales y parciales se presentan en las Figuras 5.3, 5.9, 5.18, donde se observa la composición del sistema de cada disolución acuosa, como función de la fracción molar del alcohol. Es muy claro que los alcoholes se adsorben en la interfaz líquido-vapor y conforme la concentración aumenta, este líquido "encierra" al agua dentro de la disolución; además, en los tres casos se aprecia que cuando $X_{\text{alcohol}} \geq 0.5$, la densidad parcial del agua exhibe máximos en los extremos que indican cierta adsorción del agua en esos puntos (ver líneas rojas en las gráficas anteriores). Por otro lado, las orientaciones de los grupos alquilo con respecto a la interfaz se caracterizan con las densidades numéricas parciales por grupos y con los histogramas del ángulo que forman las colas hidrofóbicas y la dirección perpendicular a la interfaz. En las Figuras 5.4, 5.5, 5.6 (agua + metanol), 5.10, 5.11, 5.12 (agua + etanol), y 5.19, 5.20, 5.21 (agua + 1-propanol) se observa

¹Los parámetros del modelo TIP4P/ ϵ ¹⁰ son prácticamente los mismos que TIP4P-FB, aunque ambos se obtuvieron mediante procedimientos distintos. Los resultados obtenidos en las simulaciones de este capítulo no se modificaron cuando se aplicó el primer modelo en lugar del segundo.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

con mucha claridad que los grupos alquilos, CH_2 y CH_3 , se proyectan ordenadamente hacia la región de vapor. Este hecho se confirma con los histogramas para la frecuencia de ocurrencia del ángulo θ entre las colas hidrofóbicas y la dirección normal a la interfaz, que se muestran en las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16, en el caso del etanol, para tres concentraciones distintas del alcohol: $X_{\text{EtOH}} = 0.1$, $X_{\text{EtOH}} = 0.5$ y $X_{\text{EtOH}} = 0.9$. Las gráficas muestran la ocurrencia como función de $\cos \theta$, que facilita el cálculo durante el análisis de la trayectoria y puede mapearse biyectivamente al valor del ángulo considerado. Se observa entonces que, en todos los casos, la mayoría de los grupos alquilos se proyectan perpendicularmente a la interfaz ($\theta \sim 90^\circ$), aunque conforme aumenta la concentración, la distribución de ángulos también se extiende para incluir orientaciones paralelas ($\theta \sim 0^\circ$) y antiparalelas ($\theta \sim -90^\circ$) a la interfaz. Consideraciones similares se aplican a los sistemas agua + metanol y agua + 1-propanol simulados con los potenciales MeOH-4P y 1-PrOH-6P.

Un método adicional para comprobar la orientación de los grupos hidrofóbicos consiste en obtener los potenciales electrostáticos en la dirección perpendicular a la interfaz. Si tomamos como hipótesis de trabajo, *a priori*, que el ángulo entre las colas de hidrocarburos y la normal a la interfaz es 90° , y que además conocemos la distribución de cargas electrostáticas de cada molécula por construcción (el oxígeno tiene carga negativa y el hidrógeno carga positiva), entonces se puede afirmar que, en el equilibrio termodinámico, las interfaces del sistema consisten de dipolos eléctricos alineados perpendicularmente a la interfaz; en tanto, la densidad de carga en la porción de líquido debe ser nula, pues en esta región las orientaciones angulares se distribuyen uniformemente. La disolución acuosa puede visualizarse, entonces, como un sistema que consta de un condensador de placas paralelas en cada interfaz y carga eléctrica nula en todas las demás regiones del espacio. La densidad de carga, campo eléctrico y potencial electrostático (calculado con la ecuación 5.1) obtenidos para cada tipo de mezcla se muestran en las Figuras 5.7, 5.13 y 5.22, y coinciden con los resultados esperados para el sistema modelo de condensadores: la densidad de carga positiva y negativa se localiza en las interfaces de forma alternada y paralela a éstas, mientras que el potencial es linealmente creciente (decreciente); en las demás regiones del espacio la densidad de carga es nula y el potencial es constante. Se aprecia también que la magnitud de los potenciales electrostáticos disminuyen conforme aumenta la concentración de alcohol; esta observación sustenta el hecho de que en altas

concentraciones de metanol, etanol ó propanol, el número de colas hidrofóbicas orientadas en dirección paralela o antiparalela a la interfaz aumenta, por lo tanto, la cantidad neta de dipolos eléctricos también disminuye, afectando la densidad de carga hacia valores más pequeños.

Com un ejercicio adicional, se incluyen en este capítulo los resultados de las simulaciones de coexistencia líquido-vapor para el sistema ternario agua + metanol + etanol, modelados también con los potenciales MeOH-4P, EtOH-5P y 1-PrOH-6P en tres distintas concentraciones, como se muestra en la Figura 5.23. Los resultados de las densidades numéricas parciales son similares a los de las mezclas binarias en cuanto a la distribución espacial y orientación angular de las colas hidrofóbicas. Consideraciones similares aplican a los potenciales electrostáticos mostrados en la Figura 5.24.

5.2. Discusión

Se caracterizó la estructura de las interfaces líquido-vapor de los sistemas agua + metanol, agua + etanol y agua + 1-propanol, en el intervalo completo de composición molar; e incluso, de casos específicos de mezclas ternarias agua + metanol + etanol. Se demostró que el tratamiento adecuado de las interacciones de Coulomb y Lennard-Jones, con radios de corte mayores o iguales a 2.6 nm es fundamental para obtener valores consistentes y correctos de la tensión superficial, además de sistemas con áreas interfaciales grandes para evitar, en gran medida, los efectos de tamaño finito. Además, tiempos largos de simulación, alrededor de 30 ns, permite obtener una estadística adecuada para observar detalladamente el efecto de adsorción de los alcoholes en la interfaz y caracterizar, incluso, las orientaciones de las colas hidrofóbicas en la misma. Esto último se realizó mediante los perfiles de densidad de masa y numéricos para los grupos moleculares de interés, además del cálculo del potencial electrostático a lo largo de la interfaz líquido-vapor.

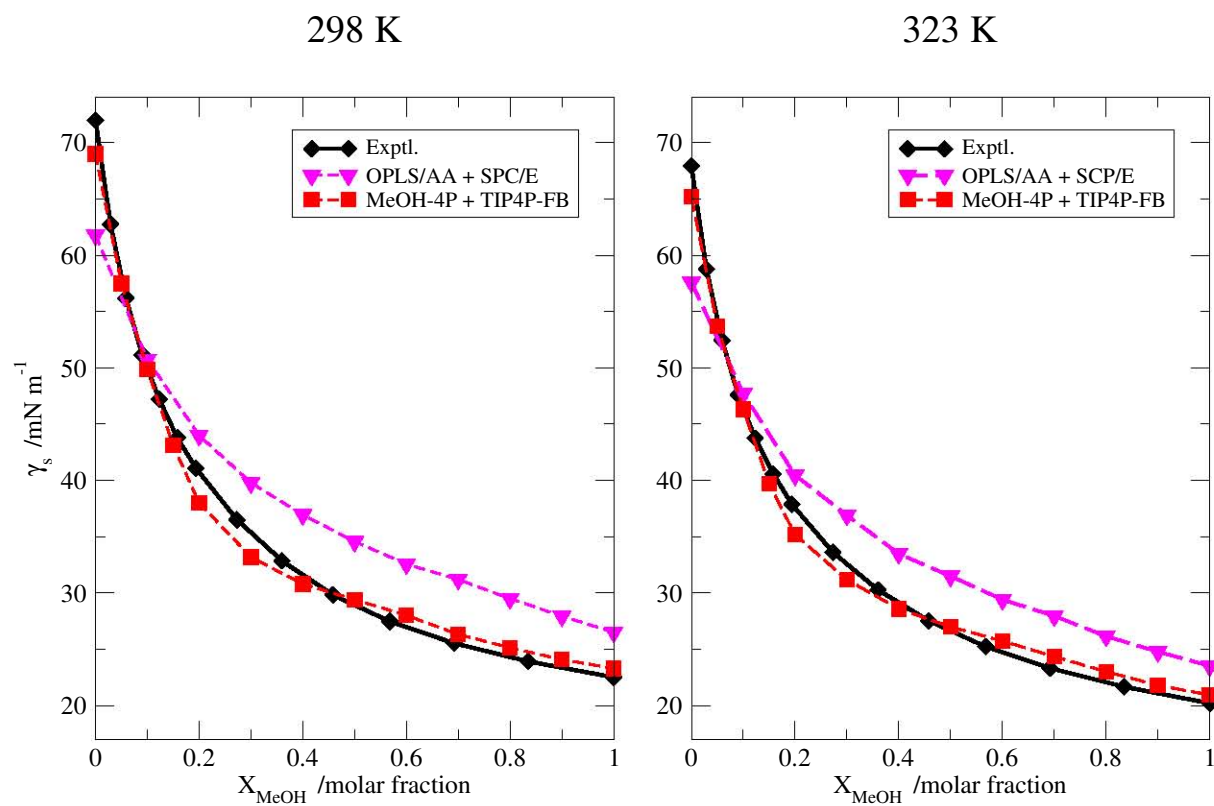


Figura 5.2: Tensión superficial, γ_s , como función de la fracción molar de metanol, X_{MeOH} . Se muestran las curvas correspondientes al equilibrio líquido-vapor de las mezclas agua + metanol, según los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P y SPC-E + OPLS-AA.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

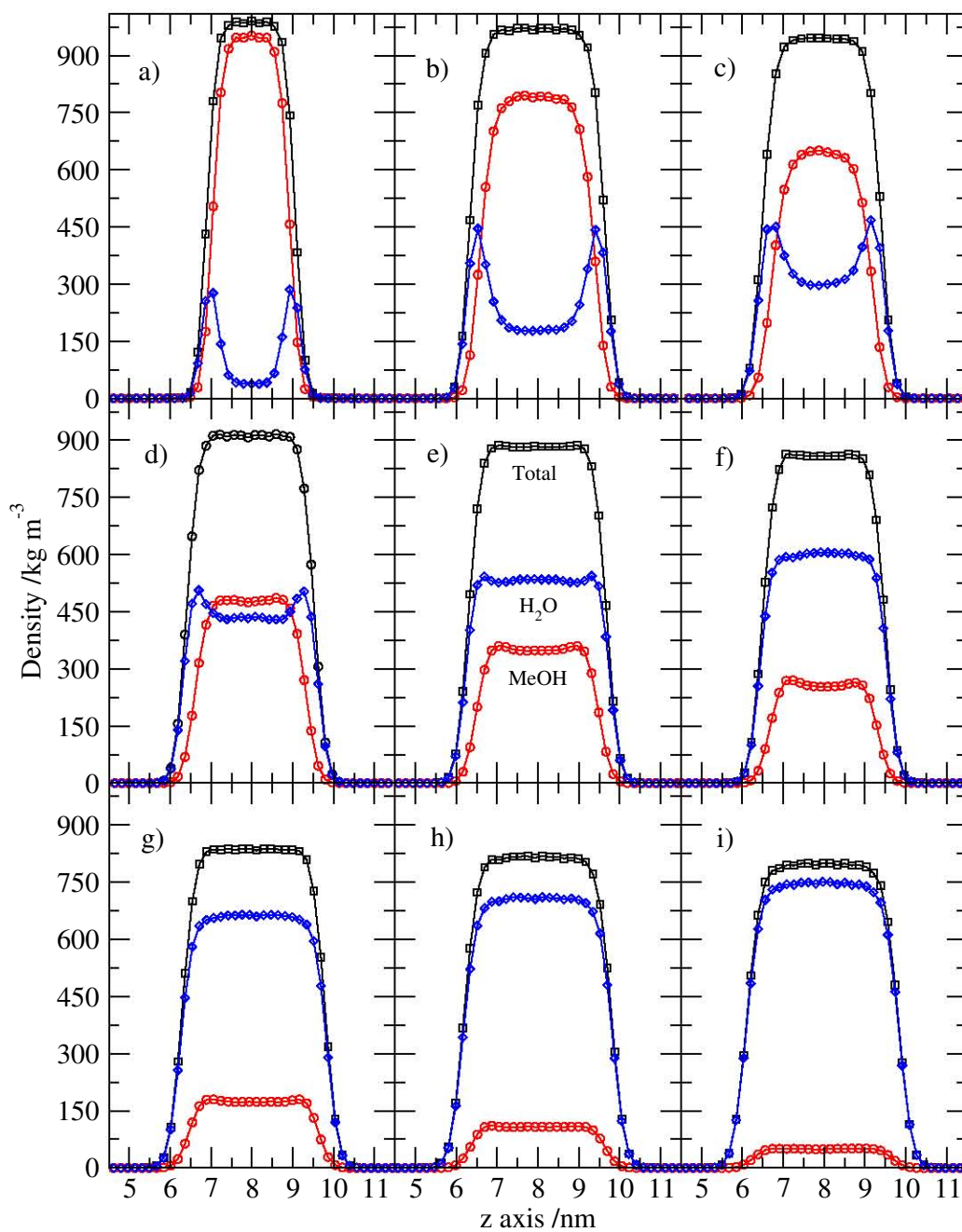


Figura 5.3: Densidades de masa parciales (H_2O , MeOH) y totales como función de la fracción molar de metanol, X_{MeOH} , con los valores: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4, e) 0.5, f) 0.6, g) 0.7, h) 0.8 e i) 0.9. El sistema agua + metanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P.

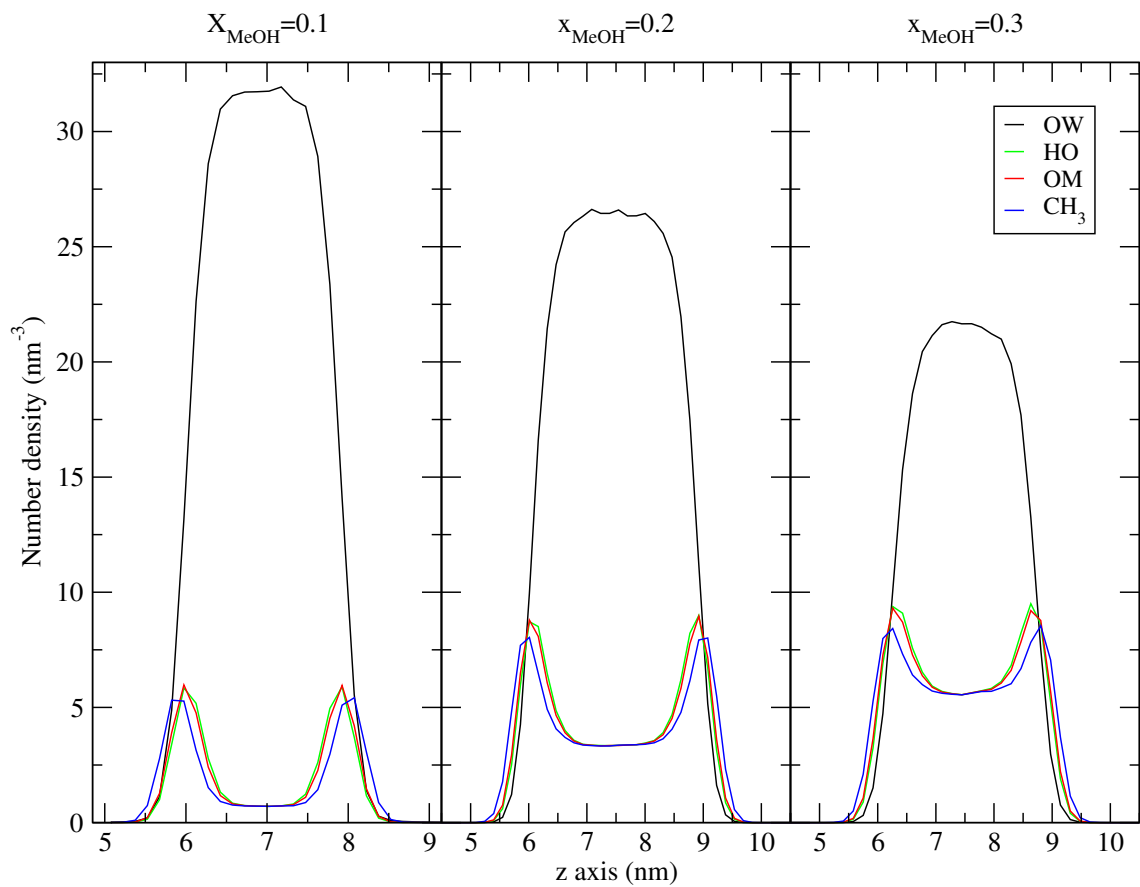


Figura 5.4: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, OA y CH_3 como función de la fracción molar de metanol, X_{MeOH} . El sistema agua + metanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P.

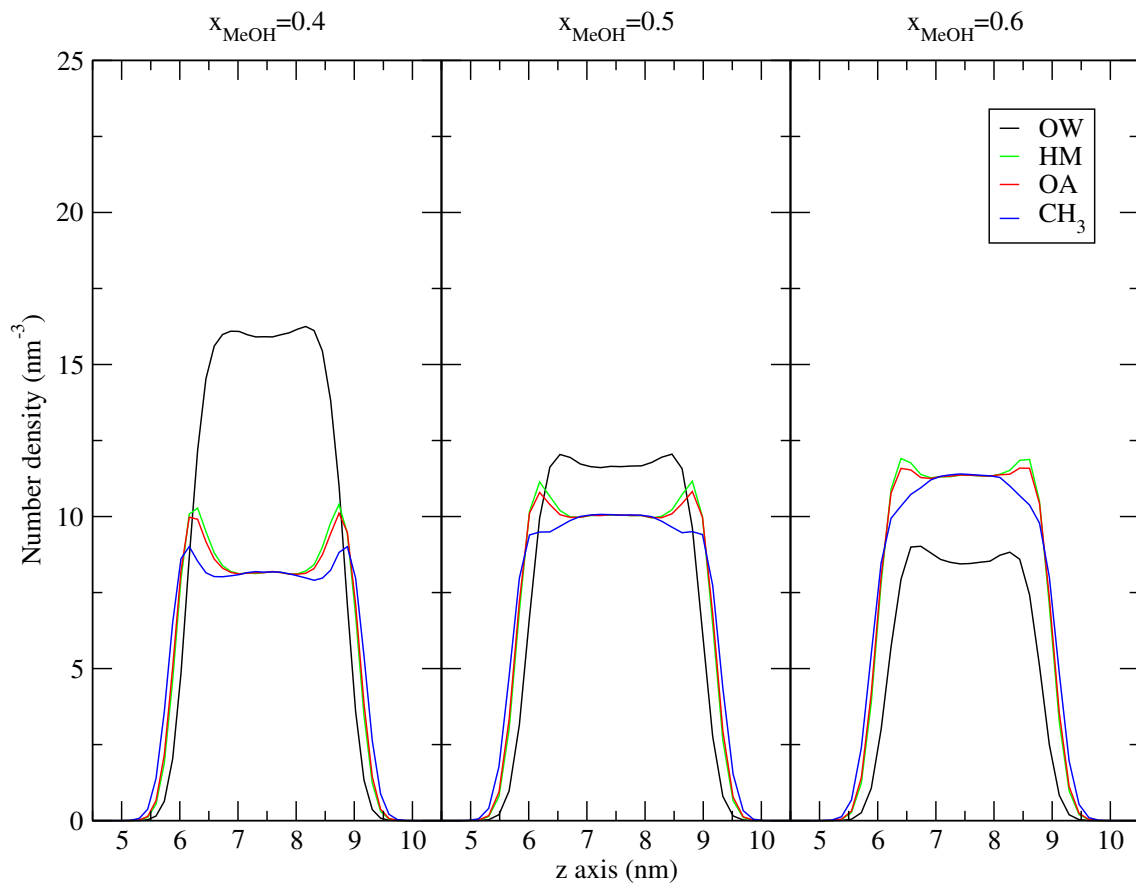


Figura 5.5: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, OA y CH_3 como función de la fracción molar de metanol, X_{MeOH} . El sistema agua + metanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P.

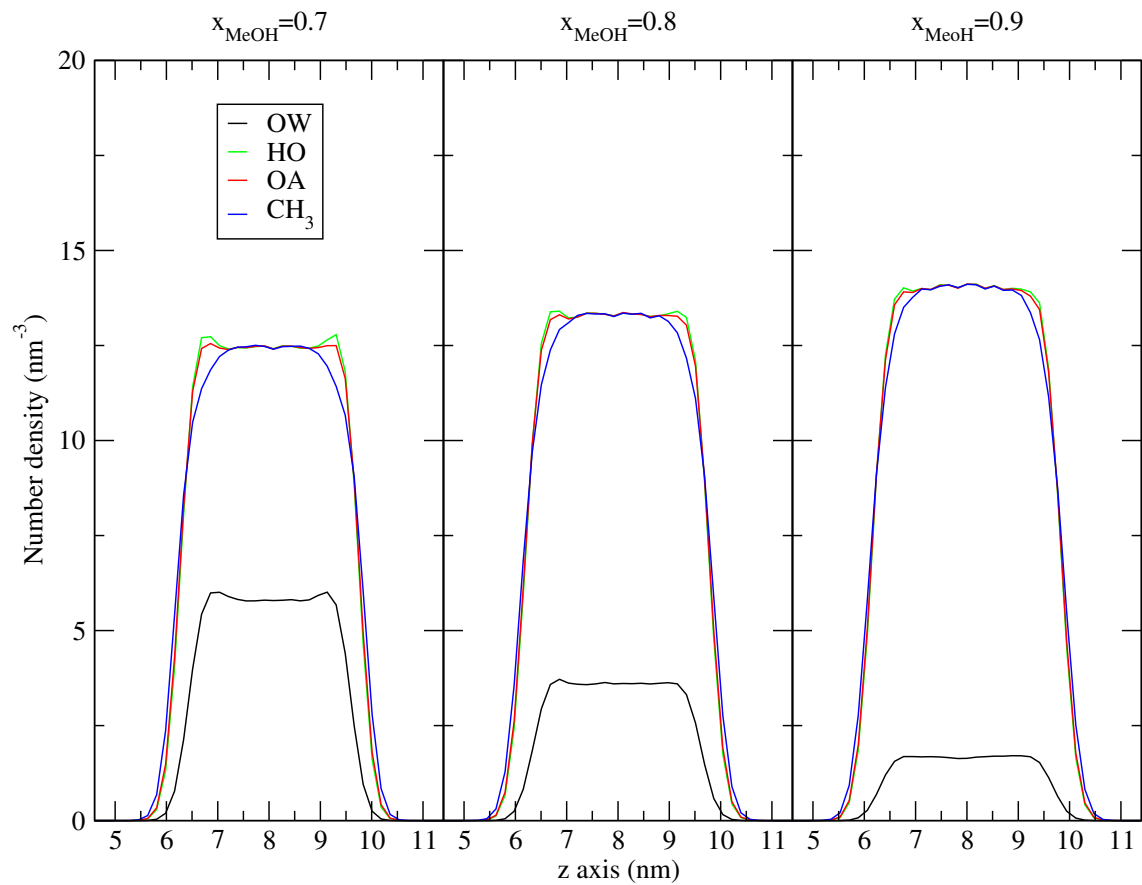


Figura 5.6: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, OA y CH_3 como función de la fracción molar de metanol, X_{MeOH} . El sistema agua + metanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

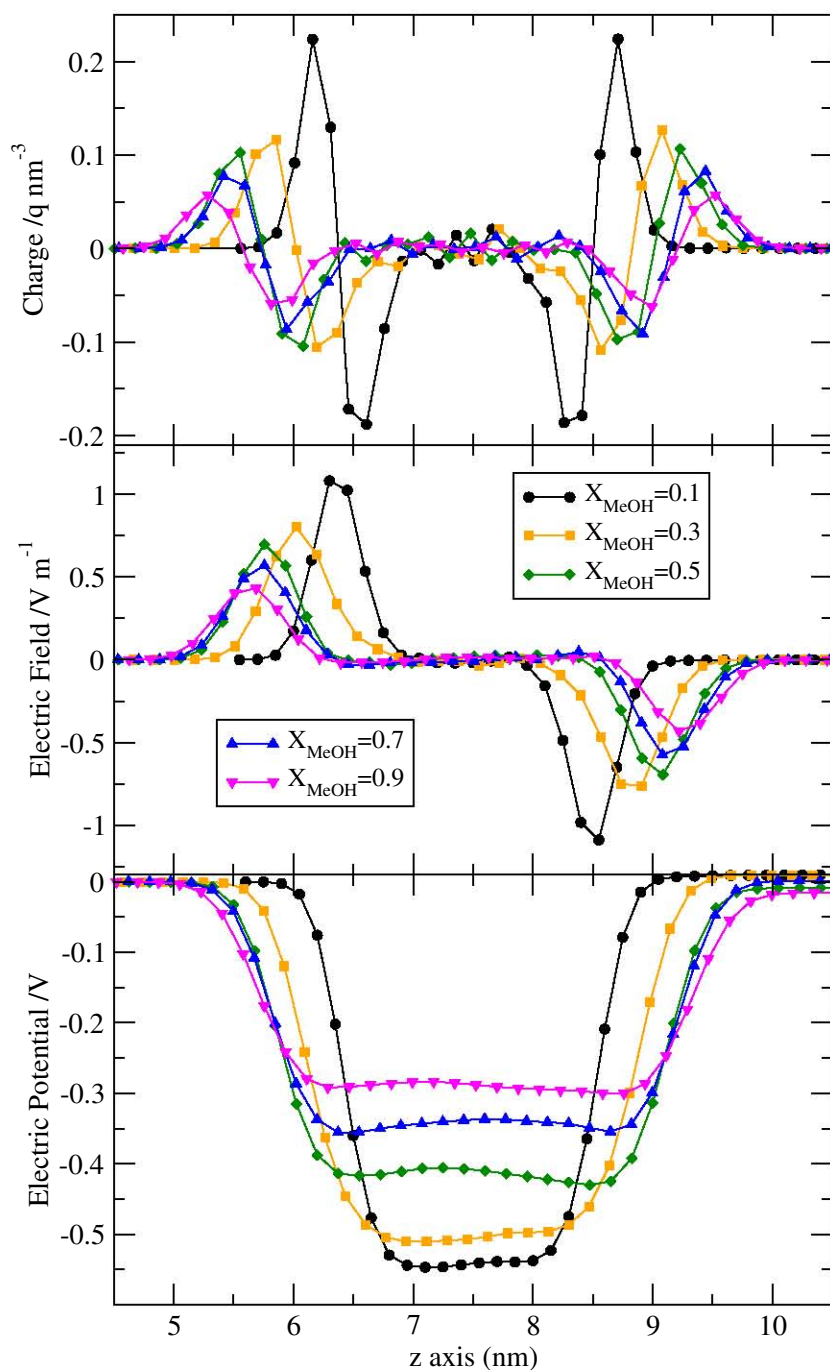


Figura 5.7: Densidad de carga eléctrica, campo eléctrico y potencial eléctrico como función de la posición en el eje z (perpendicular a la interfaz). El sistema agua + metanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P.

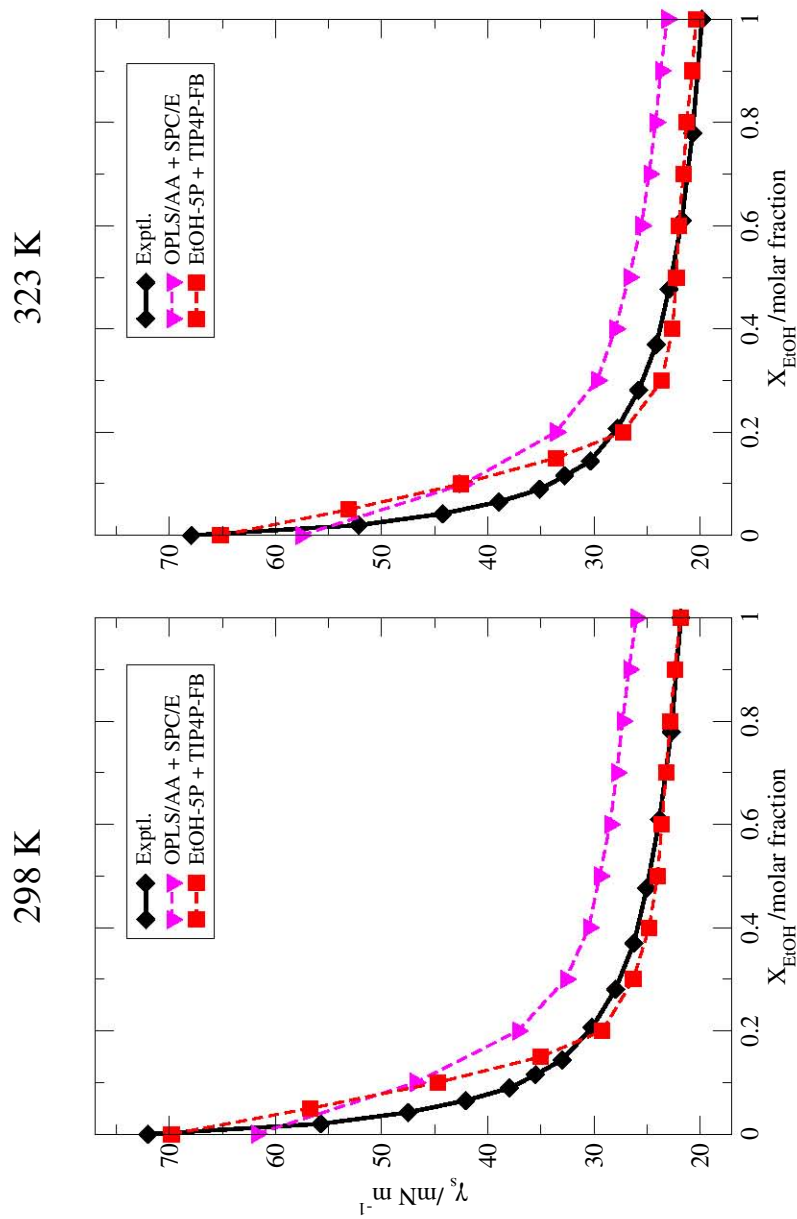


Figura 5.8: Tensión superficial, γ_s , de las mezclas agua + etanol como función de la fracción molar de etanol, X_{EtOH} . Se muestran las curvas correspondientes al equilibrio líquido-vapor, según los potenciales TIP4P-FB + EtOH-5P y SPC-E + OPLS-AA.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

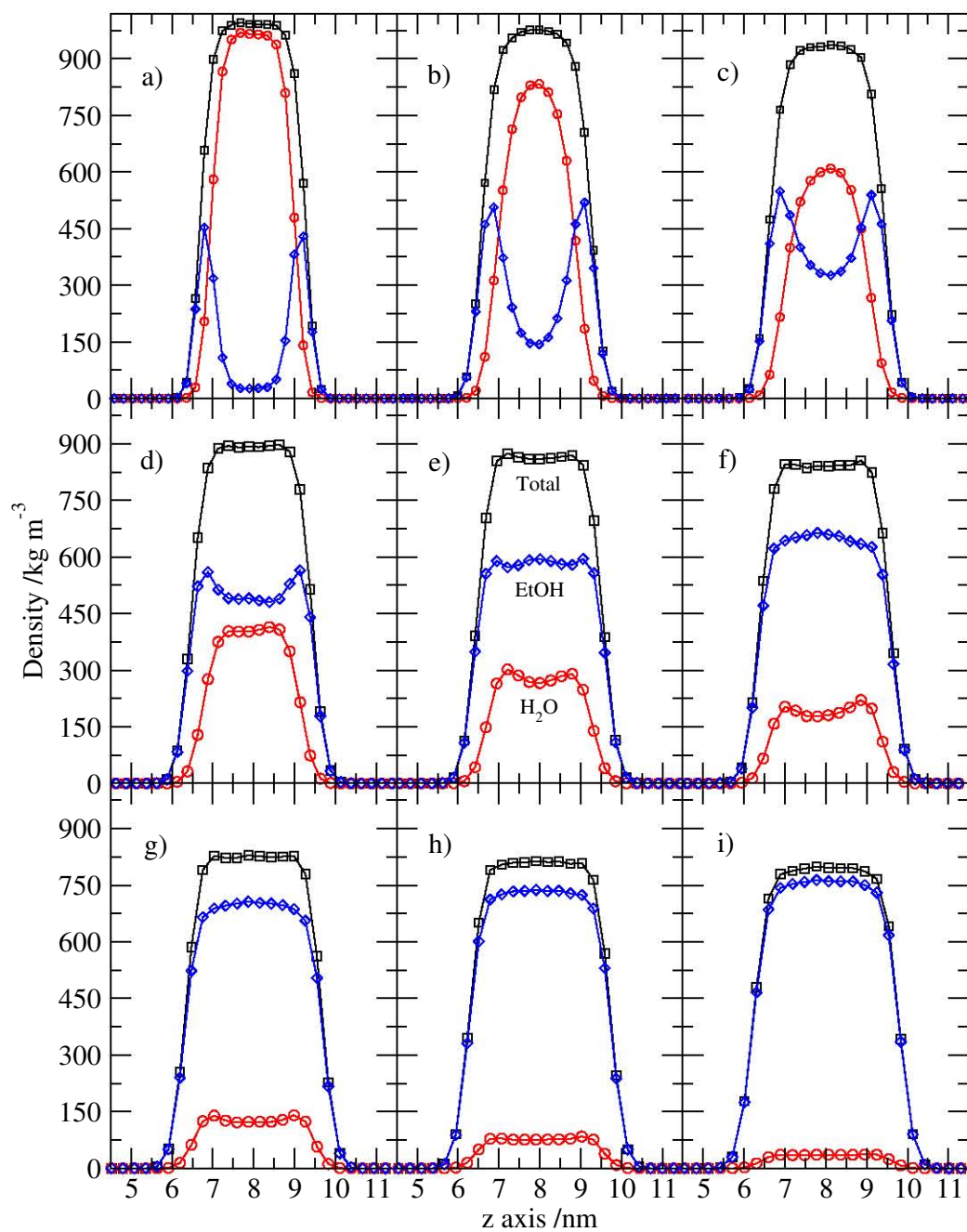


Figura 5.9: Densidades de masa parciales (H_2O , EtOH) y totales como función de la fracción molar del etanol, X_{EtOH} , con los valores: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4, e) 0.5, f) 0.6, g) 0.7, h) 0.8 e i) 0.9. El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + EtOH-5P.

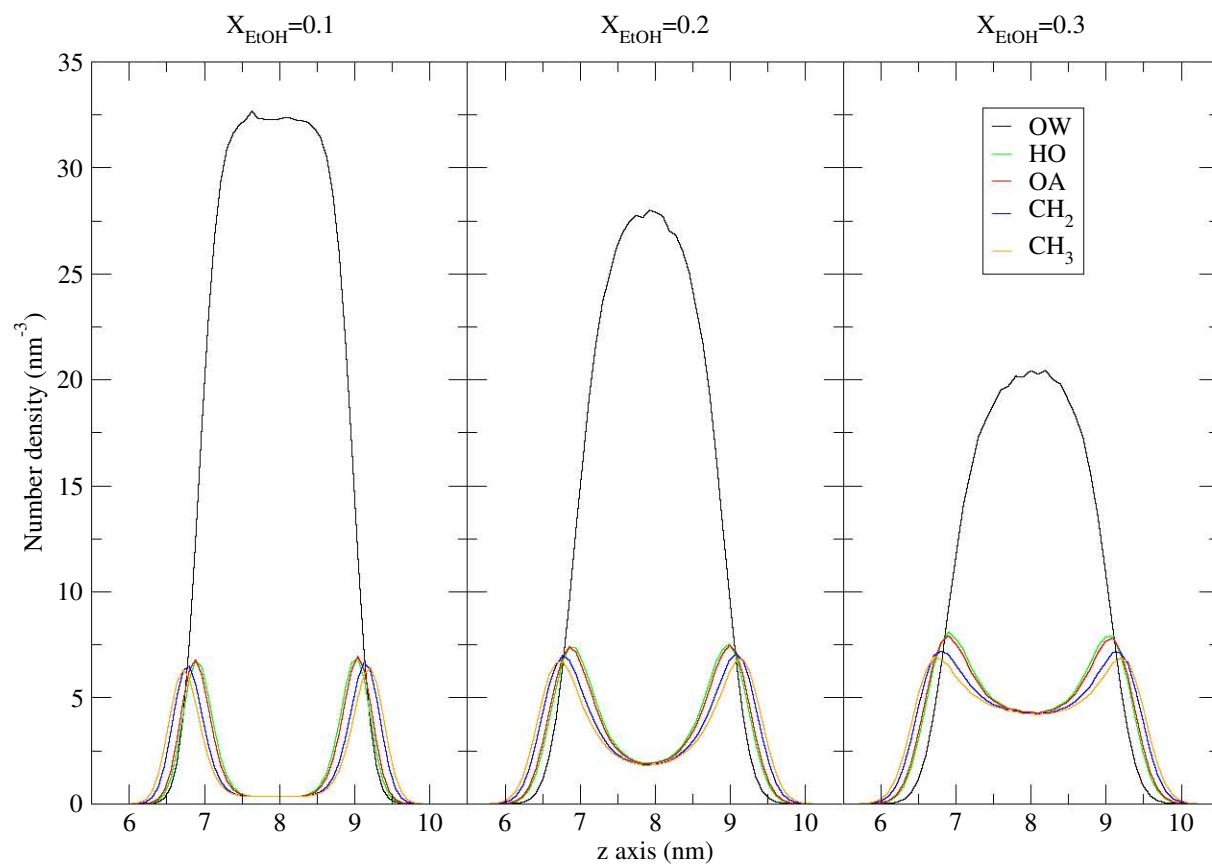


Figura 5.10: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH₂ y CH₃ como función de la fracción molar del etanol, X_{EtOH} . El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + EtOH-5P.

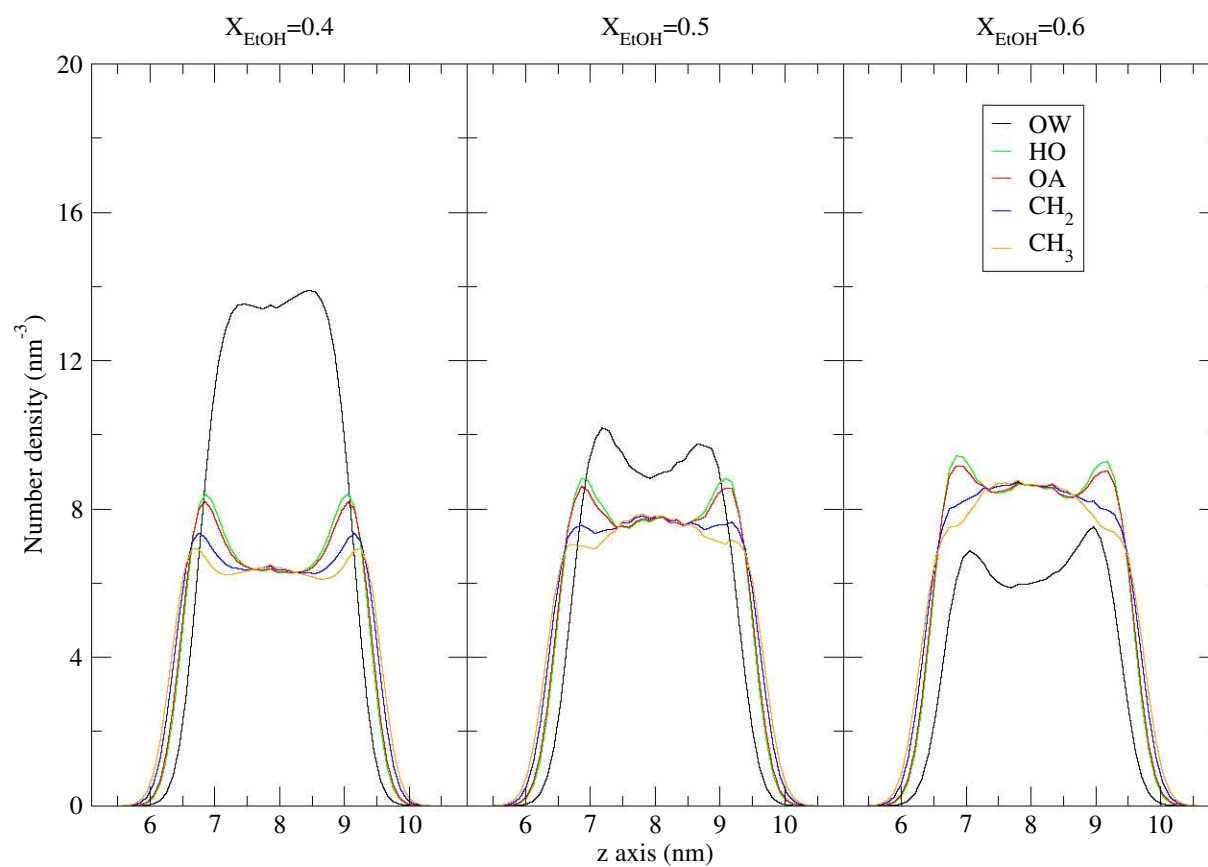


Figura 5.11: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH_2 y CH_3 como función de la fracción molar del etanol, X_{EtOH} . El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + EtOH-5P.

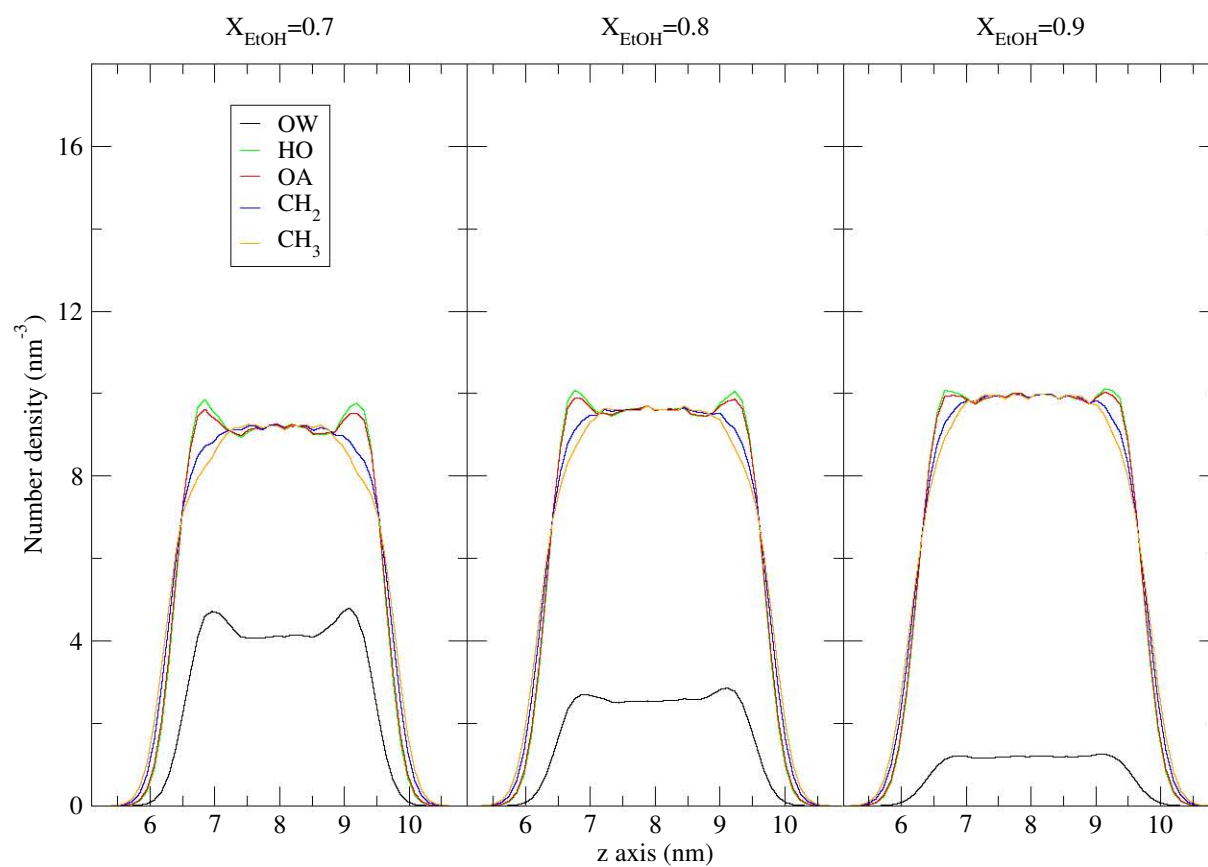


Figura 5.12: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH_2 y CH_3 como función de la fracción molar del etanol, X_{EtOH} . El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + EtOH-5P.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

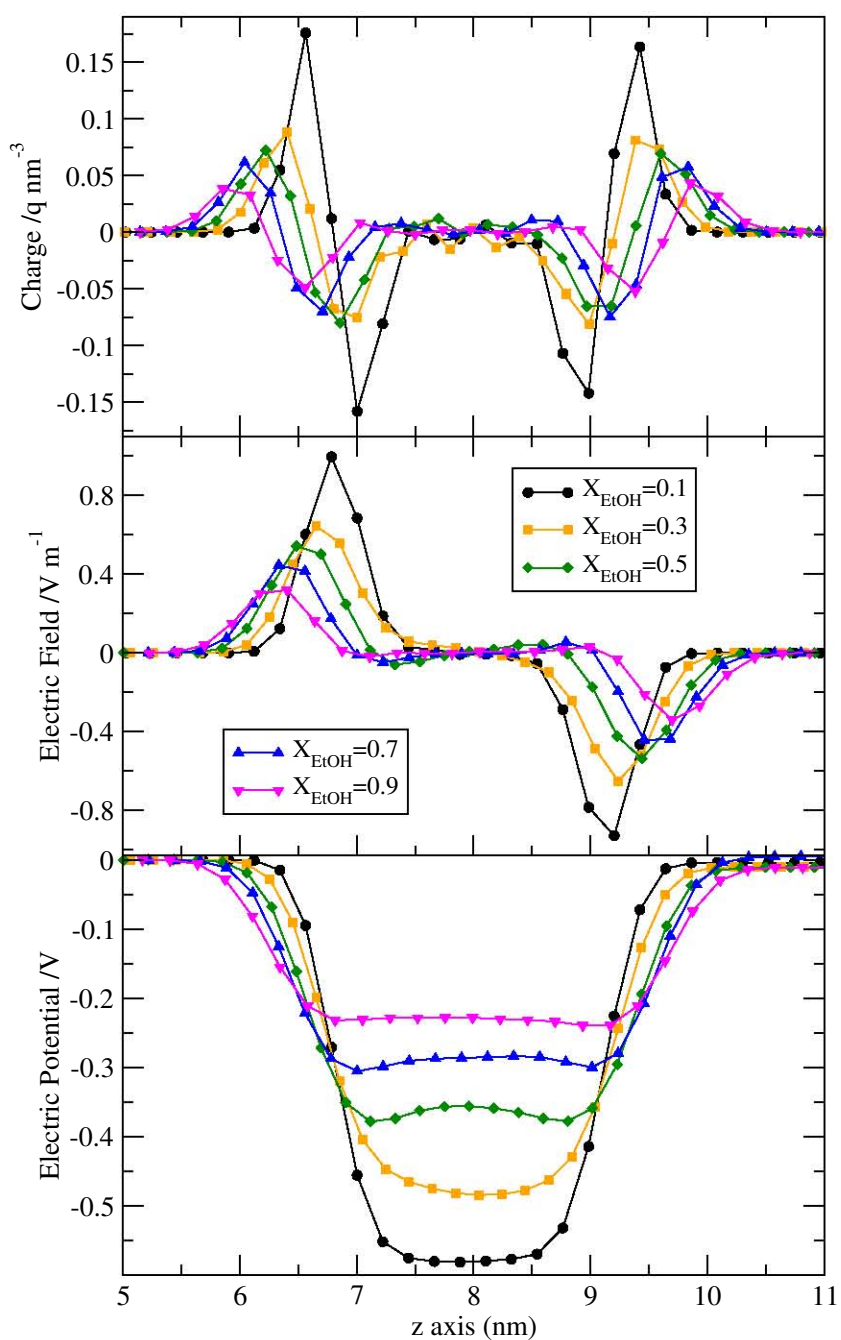


Figura 5.13: Densidad de carga eléctrica, campo eléctrico y potencial eléctrico como función de la posición en el eje z (perpendicular a la interfaz). El sistema agua + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + EtOH-5P.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

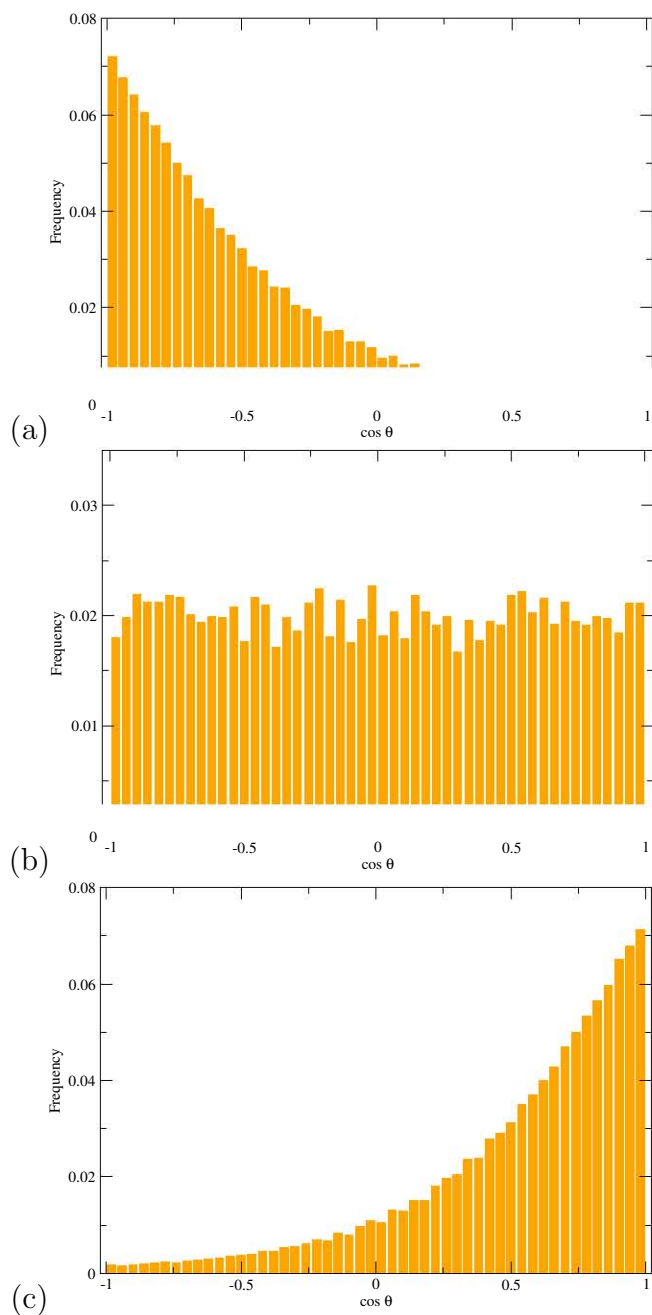


Figura 5.14: Histograma de la frecuencia de ocurrencia del ángulo θ entre la cola hidrofóbia y la dirección normal a la interfaz, para las regiones: (a) interfaz izquierda, (b) líquido, (c) interfaz derecha de la coexistencia líquido-vapor para el sistema agua + etanol. La concentración es $X_{\text{EtOH}} = 0.1$.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

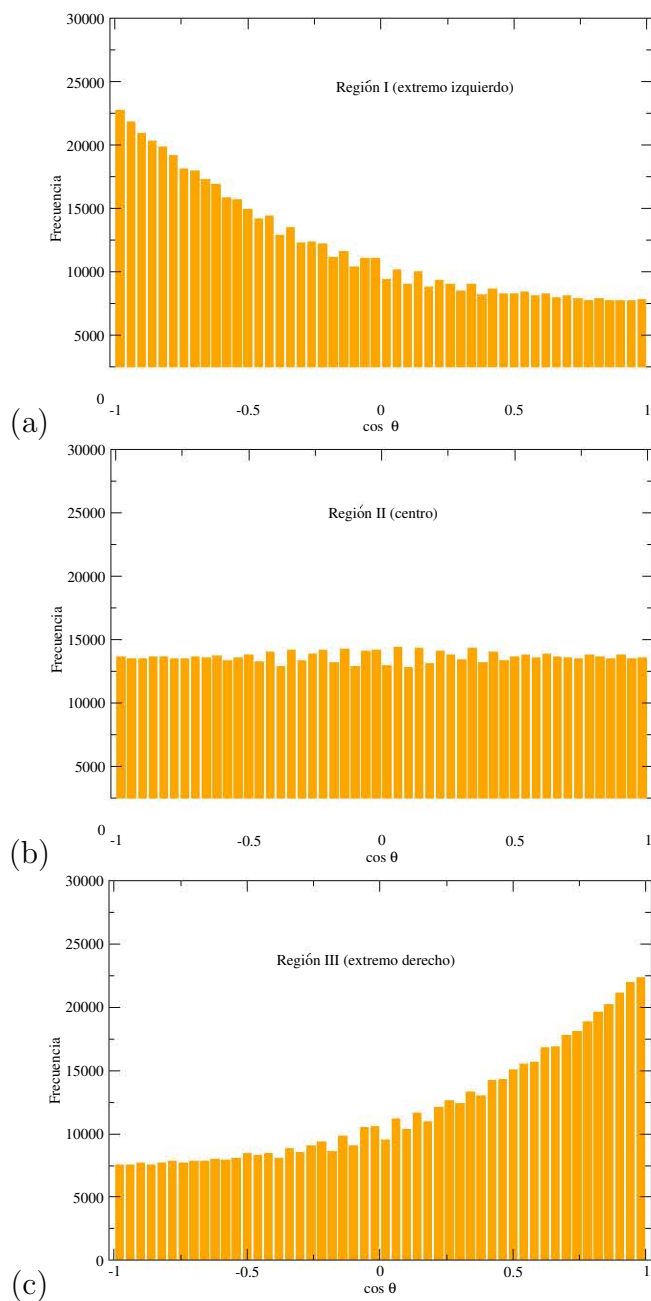


Figura 5.15: Histograma de la frecuencia de ocurrencia del ángulo θ entre la cola hidrofóbica y la dirección normal a la interfaz, para las regiones: (a) interfaz izquierda, (b) líquido, (c) interfaz derecha de la coexistencia líquido-vapor para el sistema agua + etanol. La concentración es $X_{\text{EtOH}} = 0.5$.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

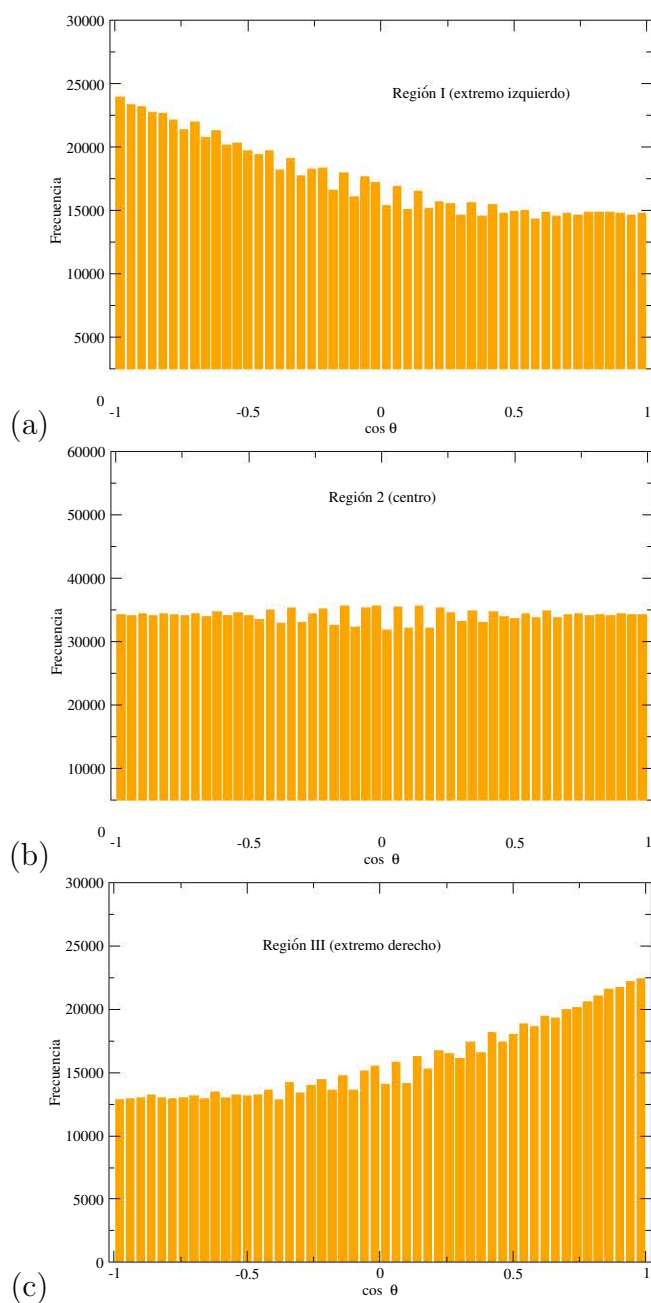


Figura 5.16: Histograma de la frecuencia de ocurrencia del ángulo θ entre la cola hidrofóbica y la dirección normal a la interfaz, para las regiones: (a) interfaz izquierda, (b) líquido, (c) interfaz derecha de la coexistencia líquido-vapor para el sistema agua + etanol. La concentración es $X_{\text{EtOH}} = 0.9$.

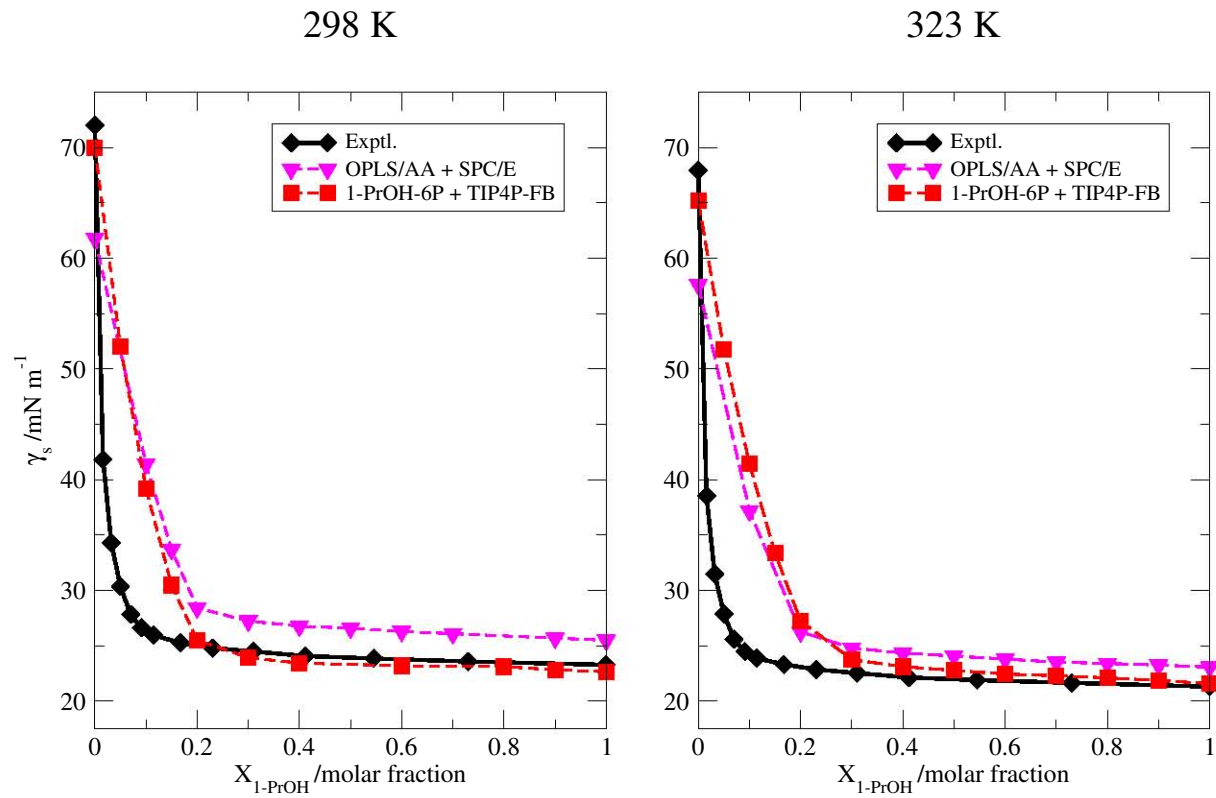


Figura 5.17: Tensión superficial, γ_s , de las mezclas agua + 1-propanol como función de la fracción molar de 1-propanol, $X_{1-\text{PrOH}}$. Se muestran las curvas correspondientes al equilibrio líquido-vapor, según los potenciales TIP4P-FB + 1-PrOH-6P y SPC-E + OPLS-AA.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

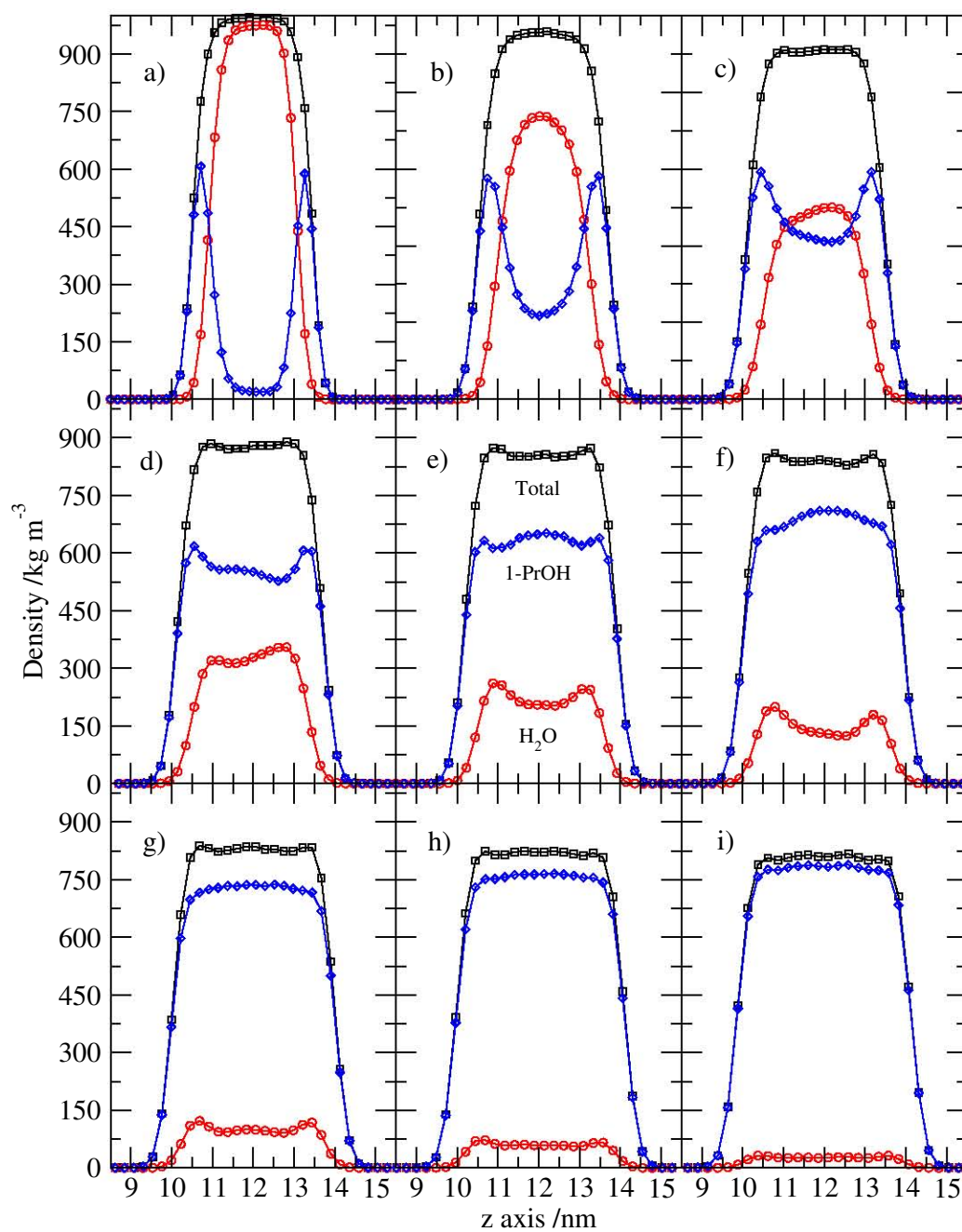


Figura 5.18: Densidades de masa parciales (H₂O, 1-PrOH) y totales como función de la fracción molar de 1-propanol, $X_{1\text{-PrOH}}$, con los valores: a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4, e) 0.5, f) 0.6, g) 0.7, h) 0.8 e i) 0.9. El sistema agua + 1-propanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + 1-PrOH-6P.

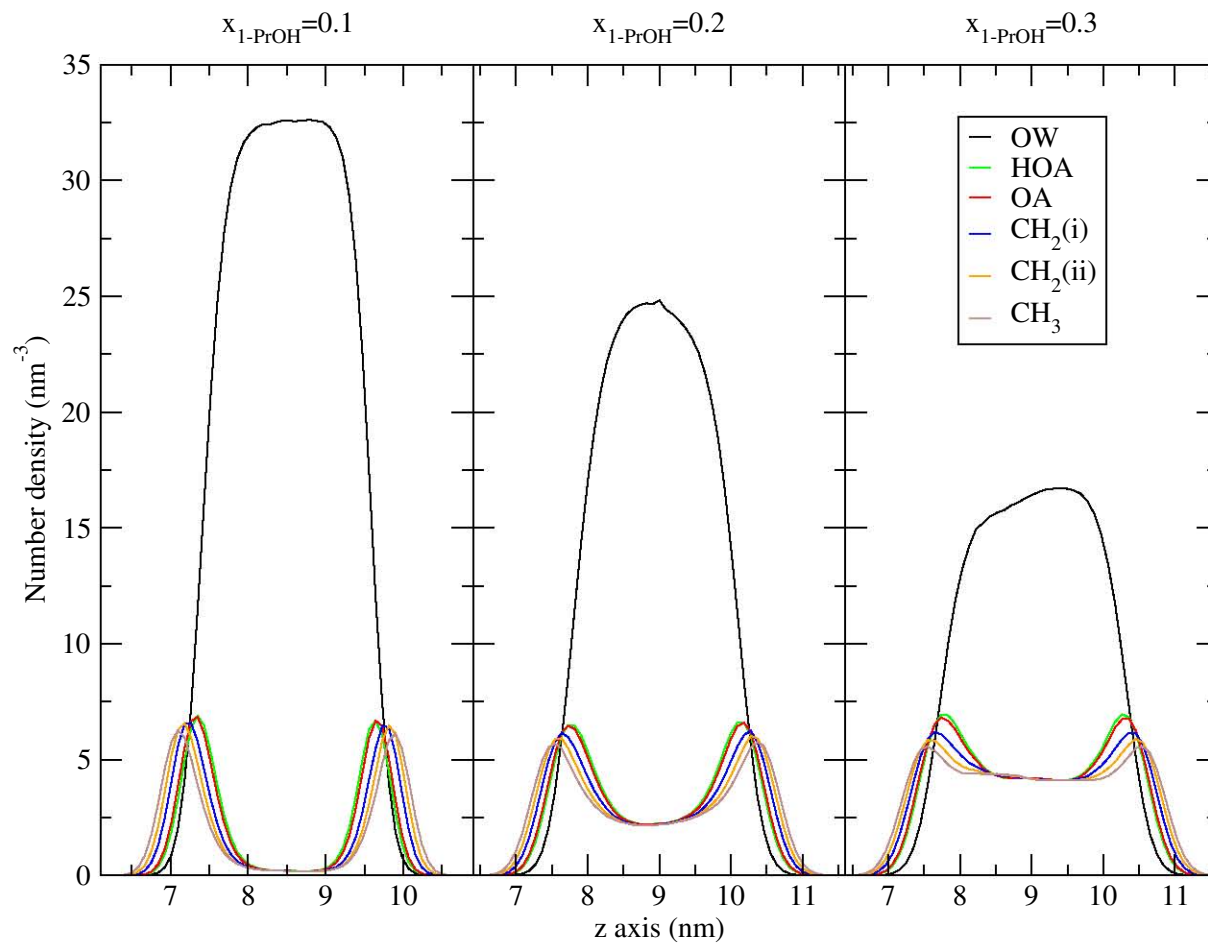


Figura 5.19: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH_2 y CH_3 como función de la fracción molar de 1-propanol, $X_{1\text{-PrOH}}$. El sistema agua + 1-propanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + 1-PrOH-6P.

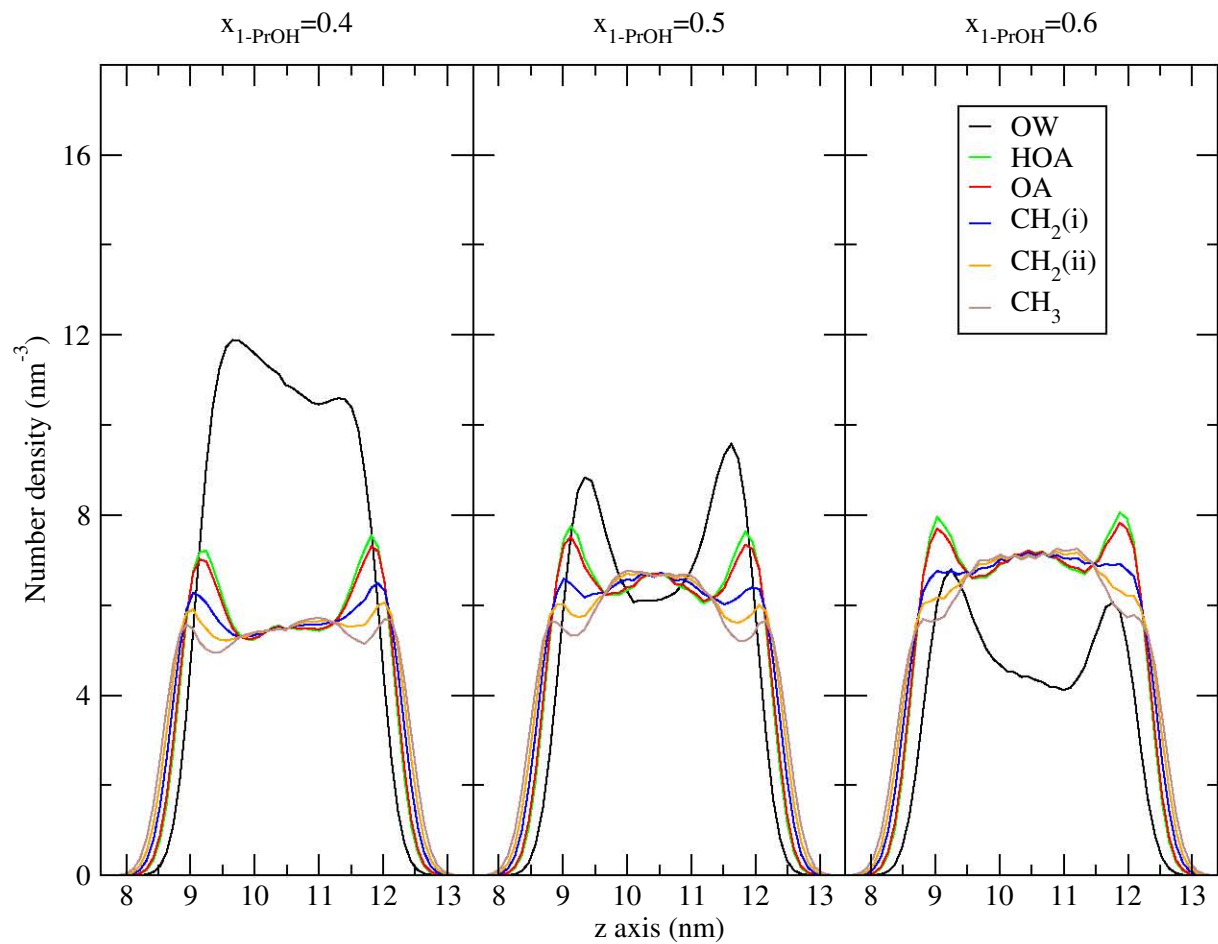


Figura 5.20: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH_2 y CH_3 como función de la fracción molar de 1-propanol, $X_{1-\text{PrOH}}$. El sistema agua + 1-propanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + 1-PrOH-6P.

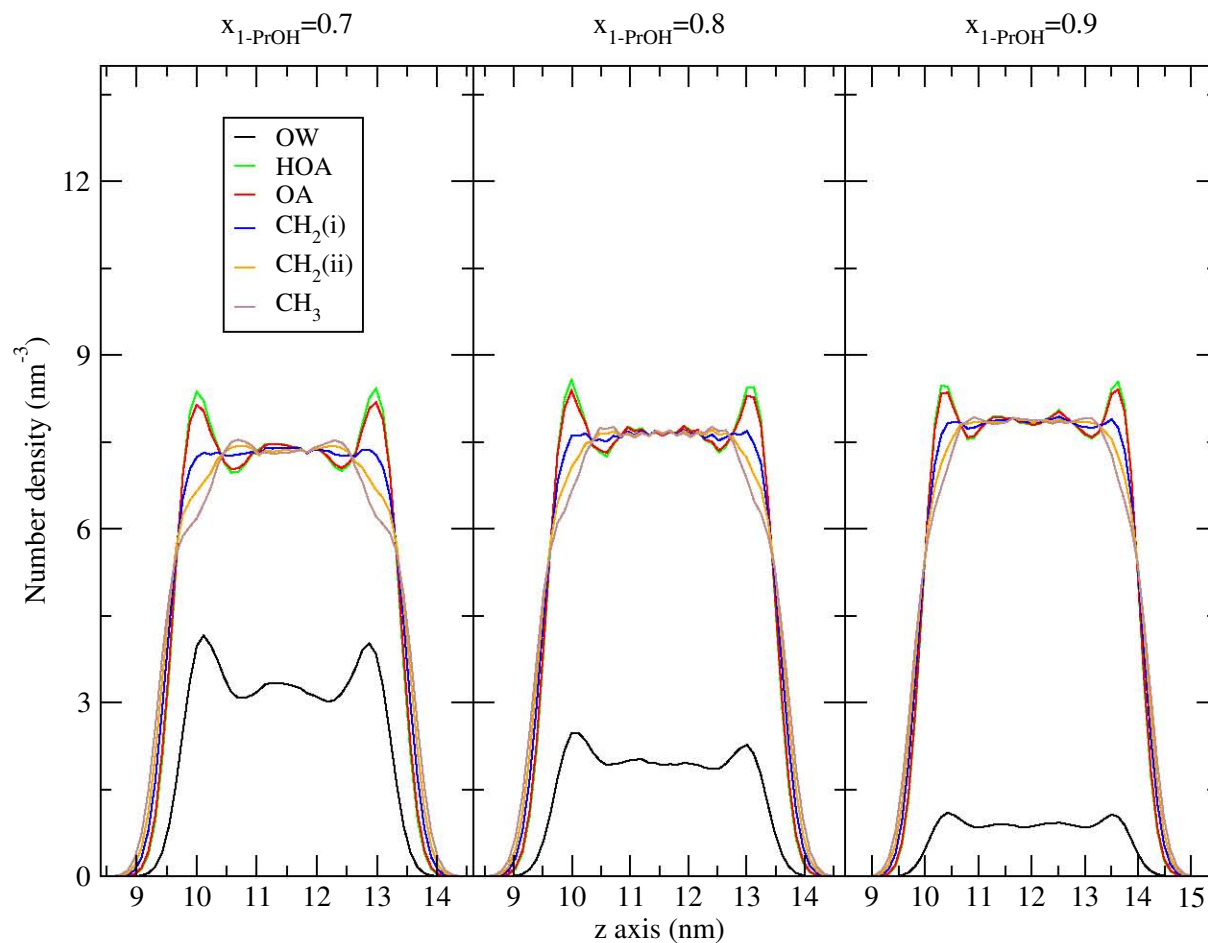


Figura 5.21: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH_2 y CH_3 como función de la fracción molar de 1-propanol, $X_{1\text{-PrOH}}$. El sistema agua + 1-propanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + 1-PrOH-6P.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

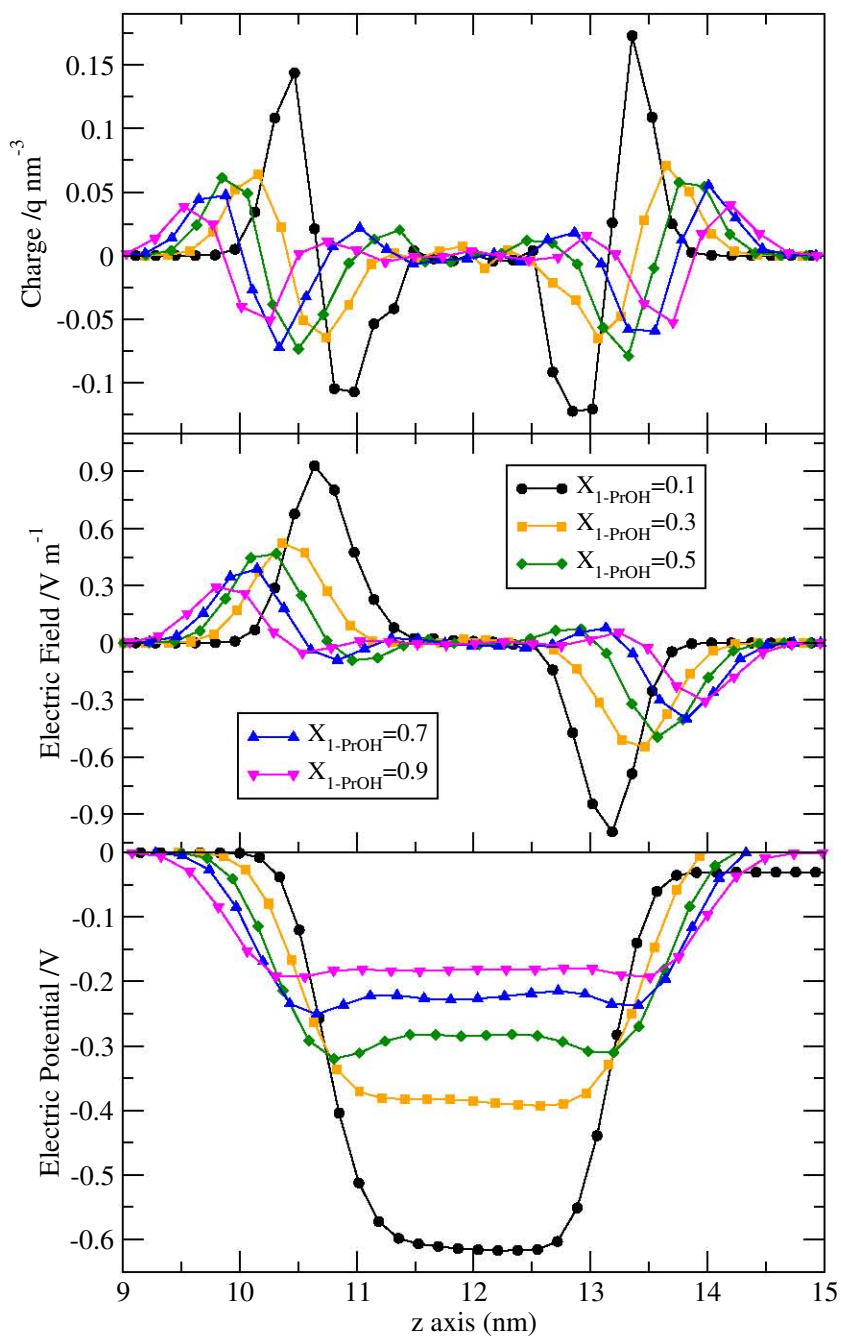


Figura 5.22: Densidad de carga eléctrica, campo eléctrico y potencial eléctrico como función de la posición en el eje z (perpendicular a la interfaz). El sistema agua + 1-propanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + 1-PrOH-6P.

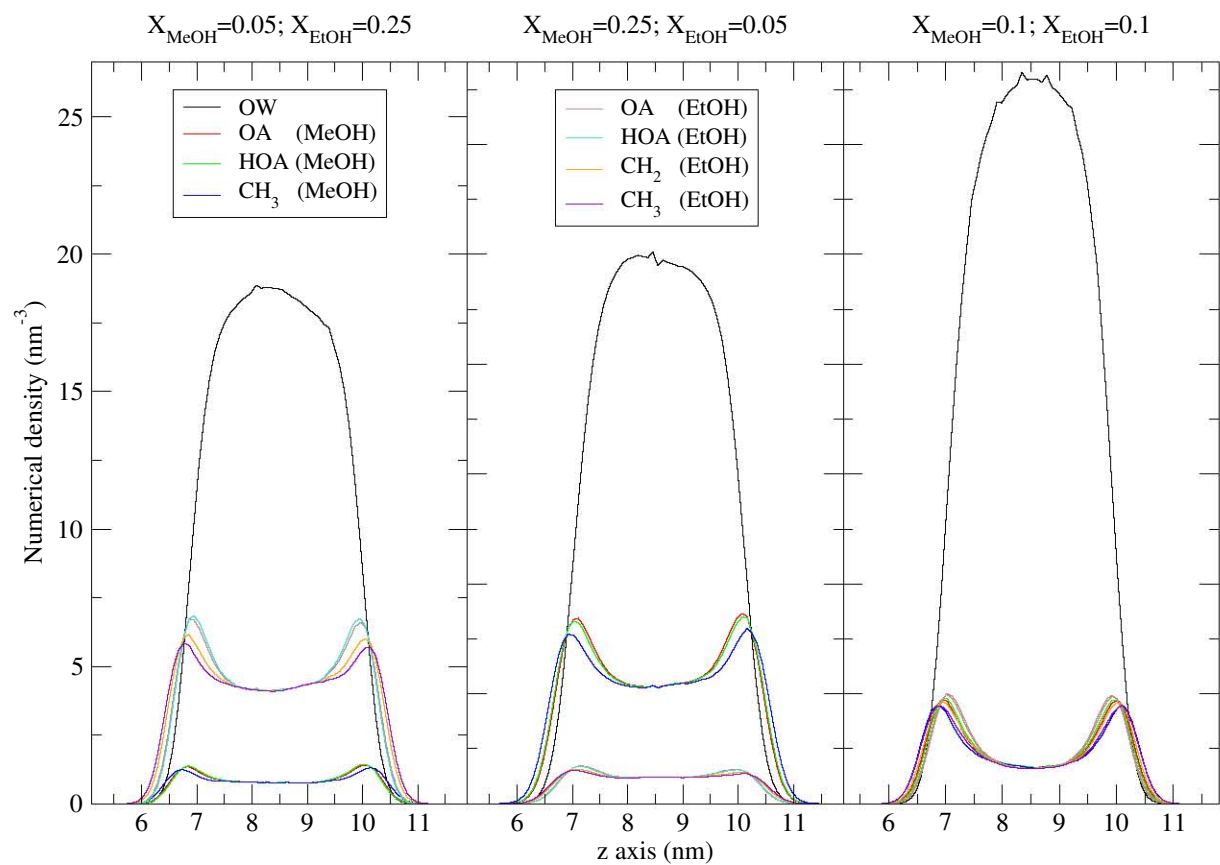


Figura 5.23: Densidades numéricas parciales de los grupos OW, HOA, OA, CH₂ y CH₃ como función de la fracción molar de metanol y etanol, X_{MeOH} , X_{EtOH} . El sistema agua + metanol + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P + EtOH-5P.

5 Coexistencia líquido-vapor de las disoluciones acuosas de metanol, etanol y 1-propanol

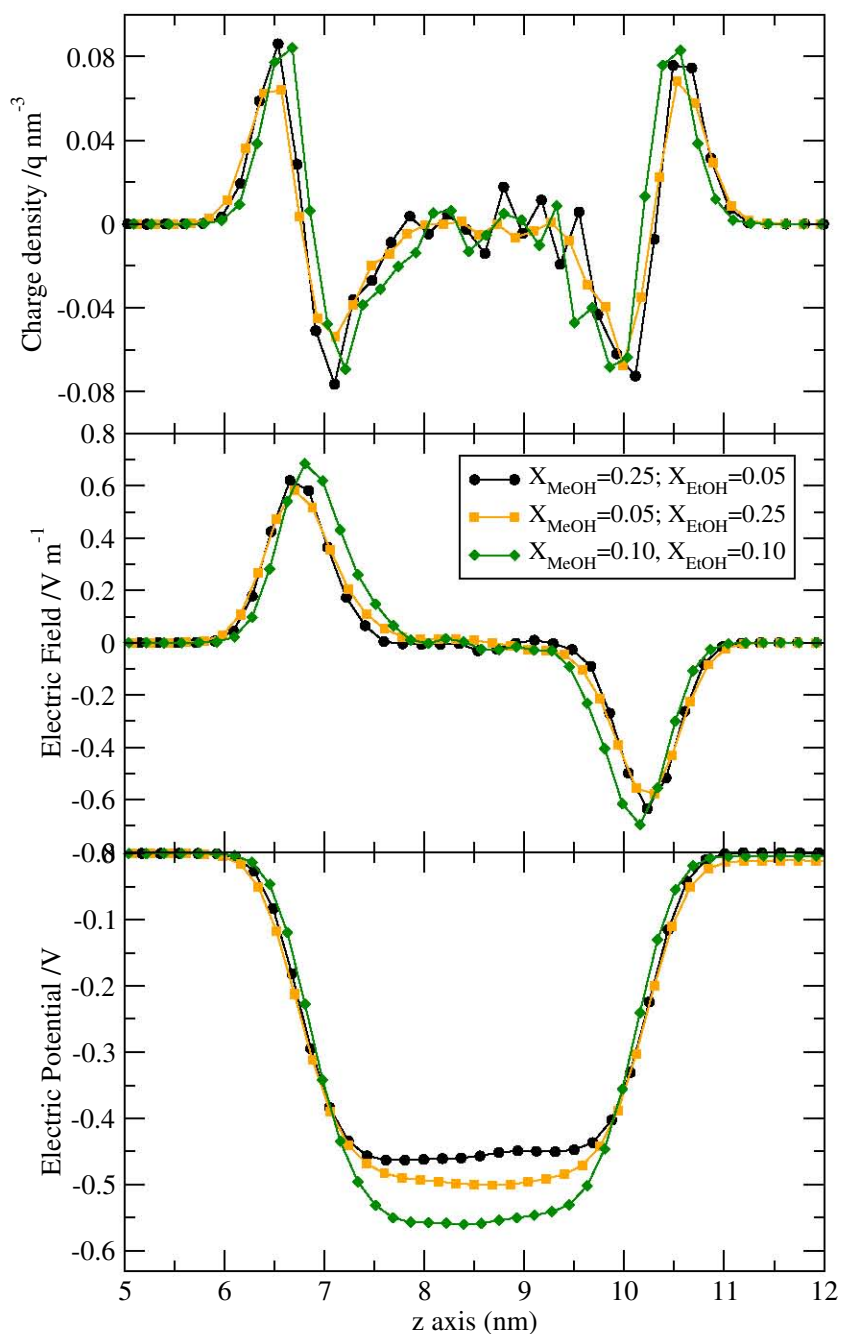


Figura 5.24: Densidad de carga eléctrica, campo eléctrico y potencial eléctrico como función de la posición en el eje z (perpendicular a la interfaz). El sistema agua + metanol + etanol se modeló con los potenciales TIP4P-FB + MeOH-4P + EtOH-5P.

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

El efecto anticongelante del metanol tiene un papel relevante en varios fenómenos naturales. En la industria del petróleo, este alcohol se emplea para inhibir la formación de hidratos de metano¹¹⁵ en los ductos que transportan hidrocarburos, evitando su bloqueo ó ruptura y la consecuente interrupción del suministro. Trabajos recientes también evidencian su acción catalizadora, en bajas concentraciones, para la formación de los hidratos de gas a partir de mezclas con hielo Ih.^{116,117} Por otra parte, se considera que el metanol es fundamental en la formación del océano líquido bajo la superficie congelada de Titán¹¹⁸ y/o de las atmósferas que contienen cantidades significativas de metano en otros cuerpos planetarios. Es importante, entonces, obtener una imagen certera de los mecanismos moleculares que conducen a dichos fenómenos.

Esta tarea es compleja y para avanzar en ella es conveniente abordar, en primer término, el estudio del efecto anticongelante en sistemas que comprenden únicamente disoluciones acuosas de metanol y el hielo Ih. En este sentido, las técnicas de la dinámica molecular clásica son más que apropiadas pues los esfuerzos experimentales aún enfrentan limitaciones importantes para determinar con precisión la dinámica espacial y temporal de los eventos de nucleación, los cuales pueden ocurrir en las escalas de nanosegundos y nanómetros.^{119,120} En este capítulo se presenta un modelo de la coexistencia sólido-líquido entre el hielo Ih y una mezcla de agua líquida y metanol a dilución infinita de éste, con el objetivo de comprobar si los modelos TIP4P-FB (agua) y MeOH-4P (metanol) reproducen el corrimiento de la temperatura de fusión experimental del hielo Ih, 273 K, hacia valores menores. También se obtuvieron los perfiles de densidad y las funciones de distribución radial

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

para discutir las diferencias respecto al caso de la fase líquida.

Siguiendo la metodología del Capítulo 5 para el análisis de la coexistencia líquido-vapor, en esta sección se utilizó la coexistencia directa entre el cristal de hielo y la mezcla, pues además de proporcionar los valores de la temperatura de fusión, este método también proporciona información valiosa sobre la dinámica de crecimiento del cristal. Todas las simulaciones se realizaron en el ensamble NpT ($p = 1$ bar en todos los casos), condiciones de frontera periódicas y un total de $N = 870$ moléculas. Se utilizó un radio de corte de 1.1 nm para los términos de Lennard-Jones y la parte real de las interacciones electrostáticas, mientras que el método Particle Mesh Ewald (PME)³⁶ se aplicó al cálculo electrostático de largo alcance, con un tamaño de malla de 0.12 nm en el espacio recíproco, una interpolación de 4^{to} orden y una tolerancia de 10^{-5} para la contribución del espacio real. También se consideraron las correcciones a la energía y la presión debidas al truncamiento de las interacciones de Lennard-Jones.⁴⁷ Las longitudes de enlace y ángulos flexurales se mantuvieron constantes con el algoritmo LINCS;³² el control de la presión se realizó con el barostato de Berendsen ($\tau_p = 0.8$ ps) y el acoplamiento térmico con el termostato de Nosé-Hoover ($\tau_t = 1.0$ ps).

Para este propósito se construyó una caja de simulación rectangular dividida en dos partes; la primera contiene un arreglo de 435 moléculas de hielo Ih¹ cuyas posiciones se obtuvieron mediante el algoritmo de Buch et. al.¹²¹ y satisfacen las reglas Bernal y Fowler,¹²² además de poseer un momento dipolar total igual a cero. En la otra mitad de la caja se encuentra la disolución acuosa del metanol (o agua líquida pura, según el caso) descrita también con 435 moléculas. El líquido correspondiente está en contacto directo con el hielo Ih, de tal manera que la interfaz ocurra en el plano prismático secundario ($\bar{1}\bar{2}10$). Esta configuración tiene la ventaja de proporcionar el crecimiento más rápido del cristal¹²³ y monitorear visualmente el proceso de fusión ó solidificación (ver Figura 6.5). Enseguida se aplicó una corrida de dinámica molecular con una duración de 5 ns para eliminar posibles traslapes y artefactos debidos a las diferencias iniciales de tamaño entre las dos mitades de la caja, manteniendo fijos a los átomos de hielo para evitar que absorbieran el calor generado por el termostato. Debe resaltarse que el método de coexistencia directa es particularmente adecuado en este caso,

¹Esta configuración fue amablemente proporcionada por el Dr. Carlos Vega, de la Universidad Complutense de Madrid.

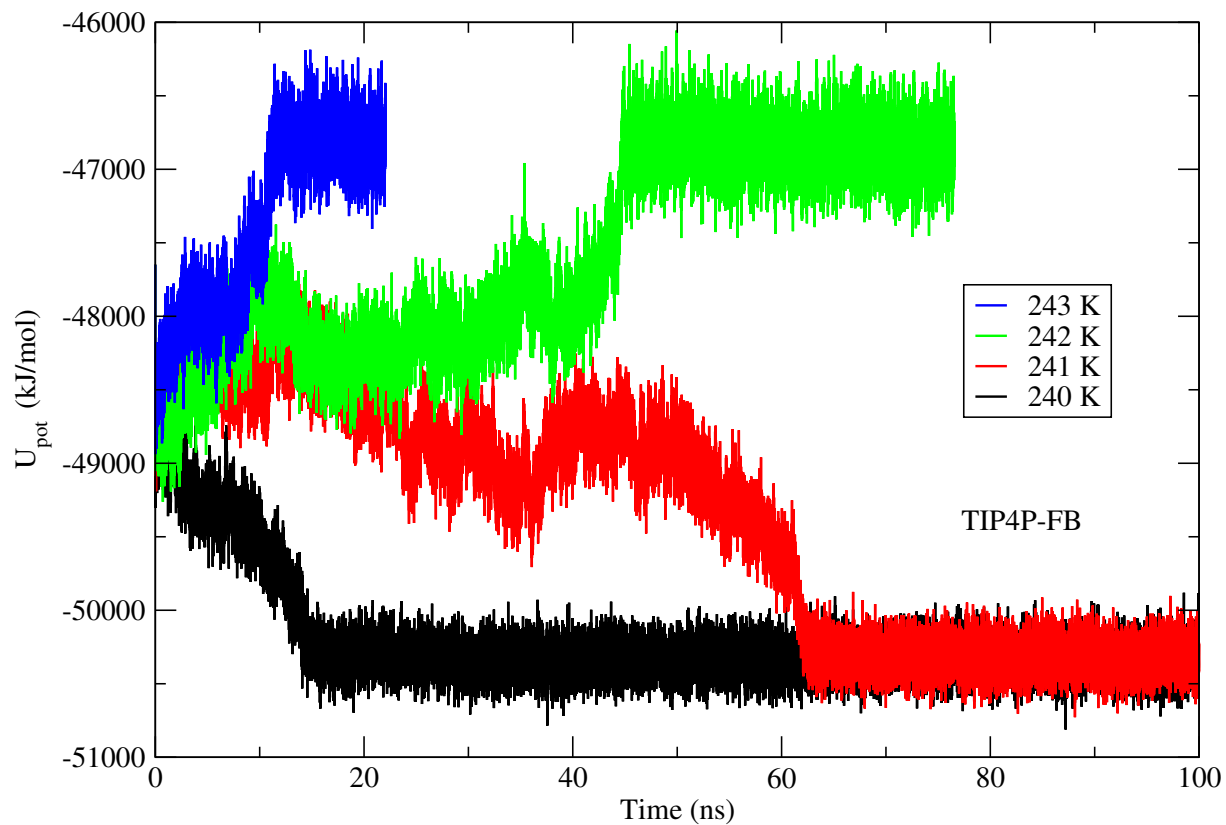


Figura 6.1: Energía potencial del sistema hielo Ih + agua líquida, modelado con el potencial TIP4P-FB, como función del tiempo. El rango de temperaturas explorado se halla entre 240 K y 243 K, a presión de 1 bar. La temperatura de fusión, T_f , se localiza entre 241 K y 242 K.

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

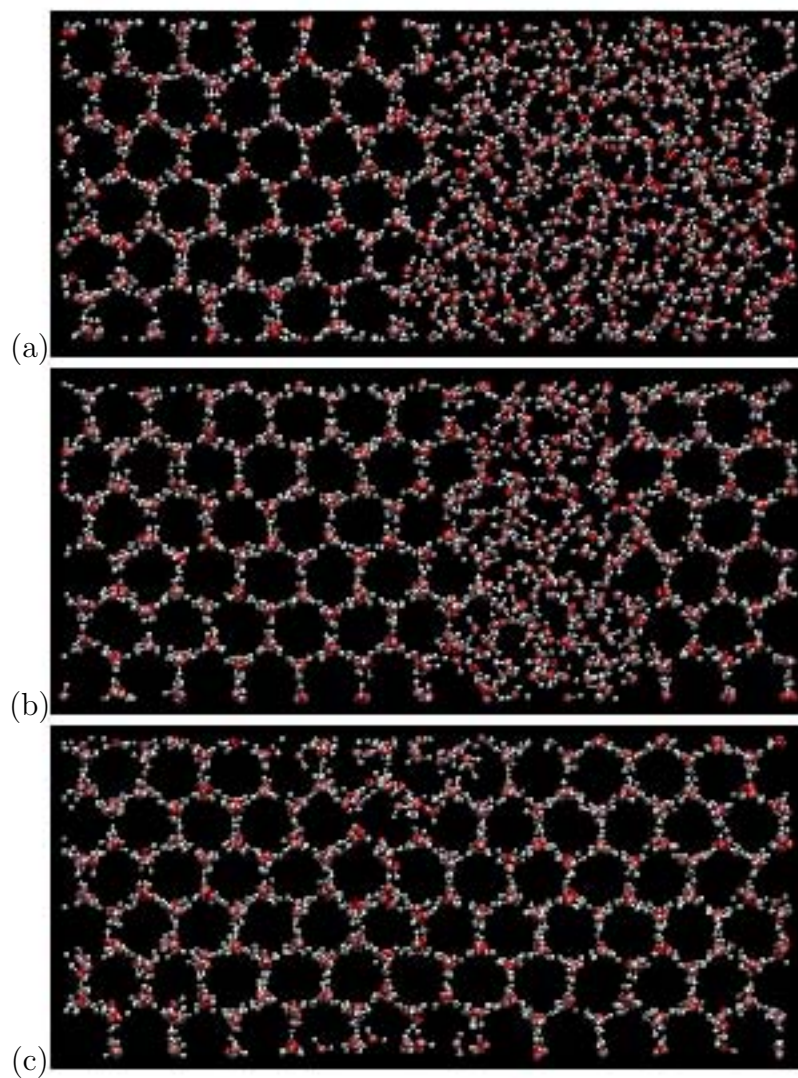


Figura 6.2: Representación molecular de esferas y varillas para el sistema hielo Ih + agua líquida a $T = 240$ K, en el tiempo (a) 1 ns, (b) 10 ns y (c) 50 ns.

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

pues como lo han señalado García Fernández et. al.¹²⁴ al proponer el método originalmente, la velocidad del crecimiento del cristal es mayor que en el experimento debido a la aplicación del termostato,¹²⁵ mientras que el barostato permite que la caja de simulación se adapte a los cambios en las proporciones relativas entre las moléculas del sólido y el líquido presentes en la simulación.

En primer lugar, mediante simulaciones a diferentes temperaturas, se determinó la temperatura de fusión del hielo I_h , T_f , que predice el modelo TIP4P-FB, a una presión de 1 bar. Las curvas de energía potencial del sistema hielo I_h + agua líquida, U_{pot} , como función del tiempo, se muestran en la Fig. 6.1. La gráfica de U_{pot} a 240 K claramente muestra tres intervalos que corresponden a distintas configuraciones del sistema (Fig. 6.2):

- De 0 ns a 10 ns: La energía potencial, U_{pot} , disminuye con una pendiente aproximadamente constante, debido al aumento del orden molecular causado por la propagación del cristal sobre la fase líquida (Fig. 6.2(a)).
- De 10 ns a 14 ns: La fase cristalina se ha extendido a la mayor parte de la caja de simulación y la razón de cambio decreciente de U_{pot} es aún más pronunciada, lo cual indica que la rapidez de crecimiento del cristal aumenta al reducirse la cantidad de líquido disponible y el sistema se dirige definitivamente hacia un estado de cristalización (Fig. 6.2(b)).
- De 14 ns a 100 ns. En esta etapa el cristal se ha formado completamente (Fig. 6.2(c)). La curva de energía potencial, U_{pot} , es ahora horizontal y se mantiene fluctuando alrededor de su valor promedio, una vez que se ha alcanzado el estado de equilibrio.

Las mismas características se observan en la curva de U_{pot} a 241 K, aunque en este caso existen intervalos donde la energía potencial se incrementa para después volver a disminuir, sugiriendo que el sistema se halla muy cerca del punto de equilibrio líquido-sólido descrito por el potencial TIP4P-FB. Esta idea se confirma con la simulación a 242 K y 243 K, pues a estas temperaturas ocurre la fusión del trozo de hielo. De forma análoga al proceso de cristalización, en la fusión del líquido se distinguen tres etapas en la dinámica del sistema; por ejemplo, en la curva de 243 K se observa que a tiempos muy cortos, entre 0 ns y 8 ns, U_{pot} aumenta debido a que las capas de hielo cercanas a la interfaz con el líquido se relajan y comienzan a fundirse. Entre

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

8 ns y 11 ns la fase líquida se propaga mucho más rápido y termina por abarcar toda la caja de simulación. De los 11 ns en adelante, el sistema ya es un líquido en equilibrio y la curva de U_{pot} es horizontal, con las fluctuaciones características alrededor de su valor promedio.

Con la información anterior se determinó que la temperatura de fusión del hielo Ih, correspondiente al modelo TIP4P-FB, es $T_f = 241$ K. Aunque este valor ya se había reportado anteriormente,¹¹ se consideró importante obtenerlo con el mismo protocolo de simulación utilizado en las disoluciones acuosas del Capítulo 4; de esta manera se puede tener confianza en la validez de la implementación de las simulaciones y la certeza de que las temperaturas de fusión corresponden a las predichas por cada modelo. Enseguida se realizaron las simulaciones de la coexistencia del hielo Ih y la mezcla de agua-metanol a dilución infinita. Para este fin se ocuparon los potenciales TIP4P-FB (agua) y MeOH-4P (metanol), y se construyó una caja de simulación similar a la descrita anteriormente, con la única diferencia de que la fase líquida consiste de una molécula de metanol inmersa en 434 moléculas de agua. Se hicieron varias corridas de simulación para diferentes temperaturas, y se monitoreó la energía potencial del sistema como función del tiempo, además de la inspección visual del crecimiento ó abatimiento de la estructura cristalina. En la Figura 6.3 se observa que la temperatura de fusión estimada es 229 K, menor que los 241 K reportados para la mezcla agua + hielo Ih. Entonces, se puede afirmar que los modelos MeOH-4P y TIP4P-FB son capaces de reproducir el corrimiento de la temperatura de fusión, aunque sólo de manera cualitativa, pues éste es de alrededor de 12 K, el cual es una clara sobreestimación de lo que ocurre en el experimento, donde se reporta el corrimiento de menos de 2° para esta concentración altamente diluida.

Otra información que nos pueden proporcionar estas simulaciones es la dinámica espacial de las especies moleculares involucradas, como se puede observar en la Figura 6.4. En esta gráfica se observa la densidad numérica del agua y el metanol a diferentes tiempos, conforme avanza el proceso de cristalización; partiendo de una configuración simétrica para cada una de las fases a 229 K, el sistema evoluciona hacia la solidificación mientras el único metanol presente se mantiene siempre fuera del cristal y dentro de la fase líquida. Con esta información se puede conjeturar que un posible mecanismo del metanol para caracterizar su efecto anticongelante es, precisamente, cuando actúa directamente sobre la interfaz con el hielo, distorsionando e impidiendo

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

do la formación de las estructuras del hielo Ih y retrasando el avance de la interfaz durante la dinámica del sistema.

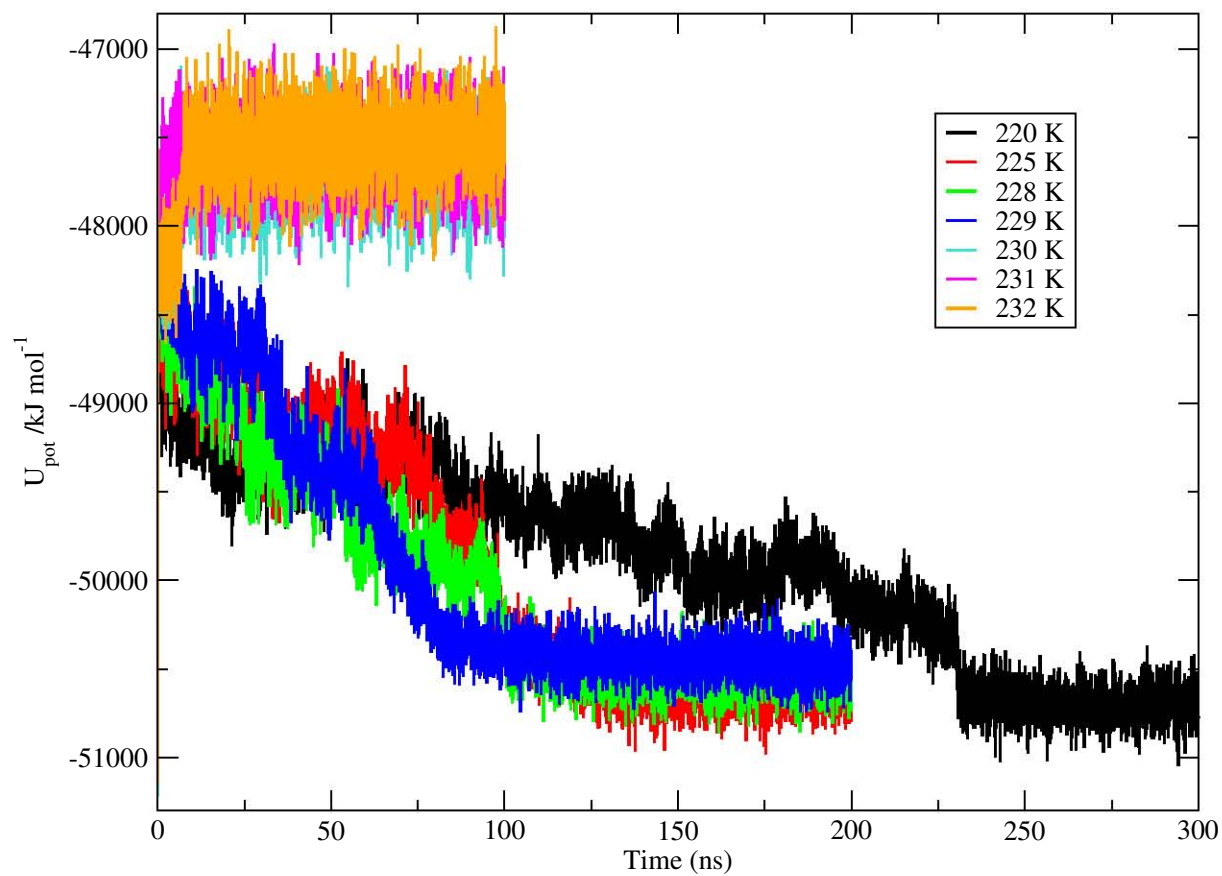


Figura 6.3: Energía potencial del sistema agua + metanol + hieloIh, modelados con los potenciales TIP4P-FB y MeOH-4P, como función del tiempo. El rango de temperaturas explorado se halla entre 220 K y 232 K, a presión de 1 bar. La temperatura de fusión se localiza entre 229 K y 230 K.

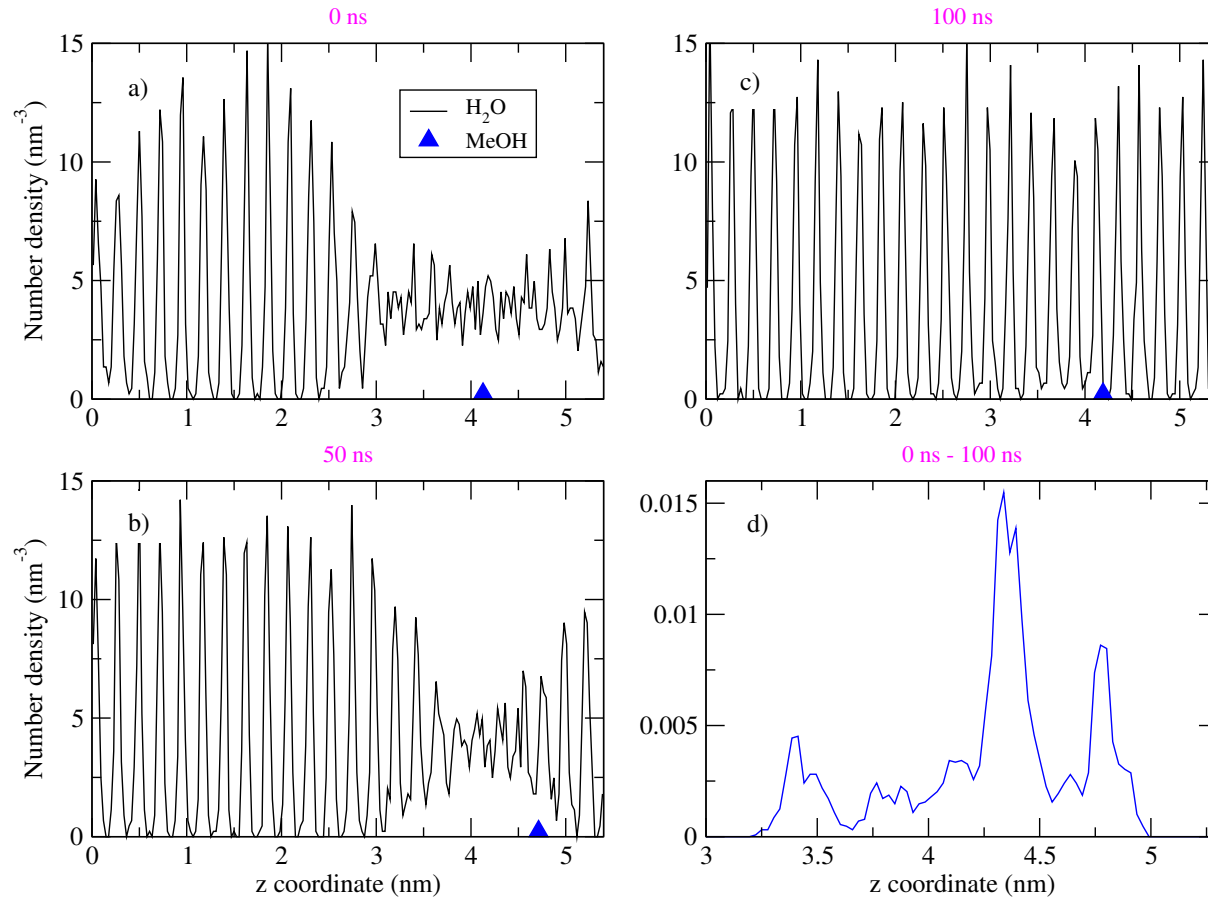


Figura 6.4: Densidades numéricas de H₂O y MeOH al tiempo de a) 0 ns, b) 50 ns y 100 ns. Se muestra también la densidad promedio de MeOH en el intervalo de 0 ns a 100 ns.

6 Simulación del efecto anticongelante del metanol en alta dilución acuosa

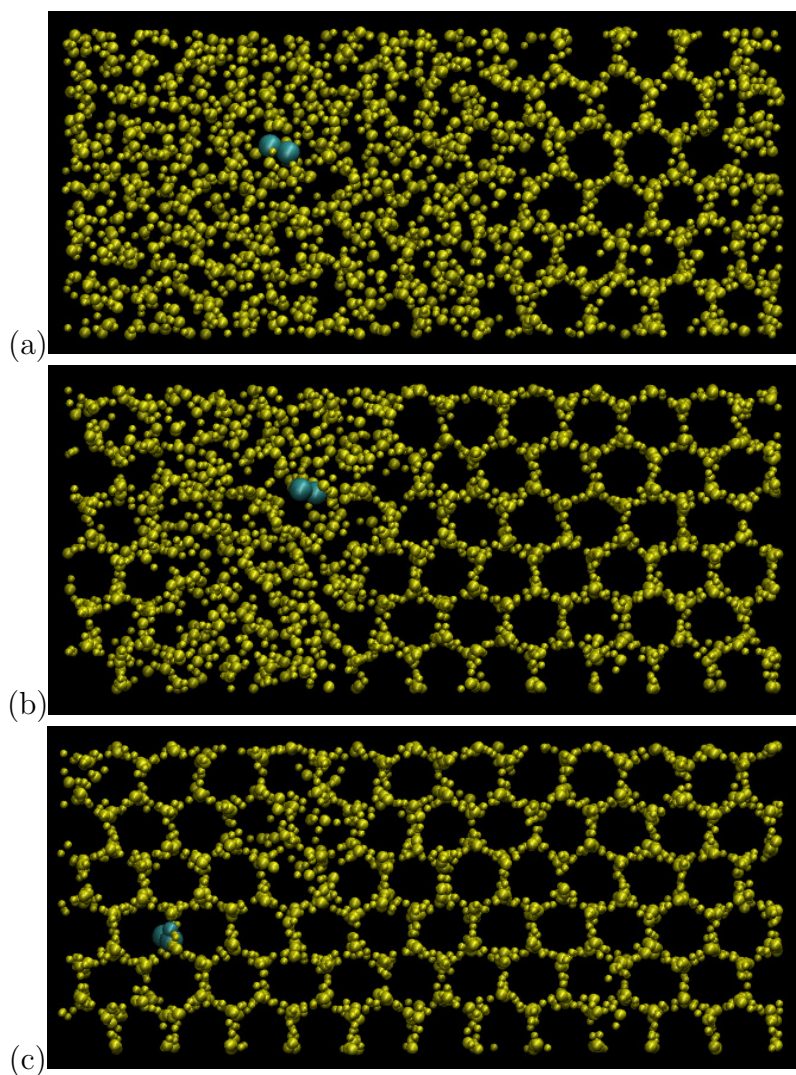


Figura 6.5: Representación molecular de esferas y varillas para el sistema hielo Ih + agua líquida + metanol a $T = 229$ K, en el tiempo (a) 1 ns, (b) 60 ns y (c) 150 ns. El color azul corresponde a la molécula de metanol y se ha exagerado su tamaño para facilitar la visualización.

7 Conclusiones finales

Se diseñó un nuevo potencial para el metanol, designado MeOH-4P, y que fue ajustado para reproducir la constante dieléctrica del líquido puro ε , la tensión superficial γ_s y la densidad del líquido ρ bajo temperatura y presión ambientales. La adición de un cuarto sitio de interacción en la geometría del monómero demostró ser una técnica simple para reproducir la constante dieléctrica experimental y, al mismo tiempo, mantiene una buena descripción de las propiedades ρ , α_p , κ_T , C_p , ΔH_{v-l} , γ_s en condiciones ambientales, aunque las propiedades críticas de la coexistencia líquido-vapor resultan subestimadas con respecto al experimento. Los modelos también producen mejores valores de los coeficientes de difusión, en líquido puro y mezclas, en comparación a los potenciales previos que también reproducen ε , aunque son ligeramente menores que los datos experimentales. Los parámetros de Lennard-Jones para el grupo hidroxilo se conservaron idénticos a sus contrapartes en TIP4P-FB y TIP4P/ ε (agua). Los nuevos potenciales serán útil en estudios de miscibilidad donde la constante dieléctrica es relevante, y también podrían aplicarse al estudio de fases sólidas y sólido-líquido, para obtener una evaluación exhaustiva de sus capacidades.

Se evidenció que la correlación de las orientaciones relativas de los dipolos moleculares, descritas por el factor de Kirkwood G_k , desempeñan un papel relevante en la descripción apropiada de la constante dieléctrica; este resultado apoya conclusiones similares de Guillot⁸⁷ para modelos de agua no polarizables. Los valores adecuados de G_k en los nuevos potenciales son consecuencia de su ajuste que involucra los equilibrios vapor-líquido y de líquido puro. Debe notarse que sus cargas parciales difieren significativamente de las obtenidas a partir de cálculos cuánticos (tanto en la fase gaseosa como en el modelo de polarizable continuo), las cuales proporcionan valores pequeños de G_k en la fase líquida y proporcionan un desempeño inferior. A partir de estas observaciones, conjeturamos que, en el caso del agua, el buen desempeño de TIP4P-FB y TIP4P/ ε (ambos comparten prácticamente los mismos

7 Conclusiones finales

parámetros) se debe, principalmente, a los valores apropiados de G_k proporcionados por procedimientos robustos de ajuste. Consideramos que el mejor desempeño de los nuevos potenciales también se debe a la descripción de cuatro sitios del grupo hidroxilo, que permite la transferencia de los parámetros de oxígeno LJ del modelo de agua TIP4P-FB. Nuestros resultados apoyan la hipótesis de que los modelos puntuales con cargas parciales obtenidas únicamente a partir de cálculos cuánticos no pueden describir la dinámica de orientaciones relativas en el líquido, las cuales deberían tener un papel más relevante en los procedimientos de parametrización. Sugerimos que los esfuerzos en nuevas rutas de mejora se concentren en una mejor descripción del factor Kirkwood; esto podría lograrse mediante el uso de distribuciones de carga extendida⁸⁸ para un modelado realista de nubes electrónicas y los efectos de inter-penetración en las interacciones de Coulomb, y a un costo computacional más alto, la introducción de la polarizabilidad explícita.

En las mezclas líquidas de agua y alcoholes, los modelos MeOH-4P, EtOH-5P y TIP4P-FB son apropiados para describir la densidad, la constante dieléctrica y el exceso de volumen de mezcla como función de la fracción molar, implementando la regla de combinación modificada para las interacciones cruzadas de Lennard-Jones. Sin embargo, la predicción del exceso de entalpías de la mezcla no es satisfactoria respecto a los modelos existentes. La limitación más importante de los modelos de metanol analizados se basa en el hecho de que las interacciones entre las moléculas de cada componente se calculan de manera idéntica en líquidos puros y mezclas; esta característica es poco realista e indudablemente afecta las propiedades energéticas, particularmente en el exceso de entalpías de mezcla. Un estudio más sistemático de las reglas de combinación de LJ en mezclas, el uso aún no explorado de las cargas extendidas para mejorar las correlaciones de orientación en la mezcla y la introducción de polarizabilidad explícita, podría proporcionar una mejor descripción. Finalmente, se demostró que, con las metodologías empleadas en esta tesis es posible simular adecuadamente la coexistencia líquido-vapor de las mezclas binarias y ternarias, así como el efecto anticongelante de hidrocarburos pequeños, como el metanol, y obtener información cualitativa que nos permite dar una idea de los mecanismos subyacentes al fenómeno. Sin embargo, es claro que los potenciales deben parametrizarse específicamente para este propósito en el caso de la coexistencia líquido-sólido.

Bibliografía

- [1] Caleman, C.; van Maaren, P. J.; Hong, M.; Hub, J. S.; Costa, L. T.; van der Spoel, D. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 61–74.
- [2] Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- [3] Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I.; Macke-rell Jr., A. D. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 671–690.
- [4] Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157–1174.
- [5] Zubillaga, R. A.; Labastida, A.; Cruz, B.; Martínez, J. C.; Sánchez, E.; Alejandre, J. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1611–1615.
- [6] Vega, C.; Abascal, J. L. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19663–19688.
- [7] González-Salgado, D.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 034508: 1–14.
- [8] Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10899–10912.
- [9] Alejandre, J.; Chapela, G. A.; Saint-Martin, H.; Mendoza, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19728–19740.
- [10] Fuentes-Azcatl, R.; Alejandre, J. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1263–1272.

Bibliografía

- [11] Wang, L.-P.; Martinez, T. J.; Pande, V. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1885–1891.
- [12] Salas, F. J.; Méndez-Maldonado, G. A.; Núñez-Rojas, E.; Aguilar-Pineda, G. E.; Domínguez, H.; Alejandre, J. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 683–693.
- [13] Jorgensen, W. L.; Madura, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1407–1413.
- [14] Okazaki, S.; Nakanishi, K.; Touhara, H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 454–469.
- [15] Okazaki, S.; Touhara, H.; Nakanishi, K. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 890–894.
- [16] Ferrario, M.; Haughney, M.; McDonald, I. R.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5156–5166.
- [17] Matsumoto, M.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1981–1994.
- [18] Pálinkás, G.; Hawlicka, E.; Heinzinger, K. *Chem. Phys.* **1991**, *158*, 65–76.
- [19] Pálinkás, G.; Bakó, I.; Heinzinger, K.; Bopp, P. *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 897–915.
- [20] Pálinkás, G.; Bakó, I. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1991**, *46*, 95–99.
- [21] Tanaka, H.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2626–2634.
- [22] Laaksonen, A.; Kusalik, P. G.; Svishchev, I. M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5910–5918.
- [23] Saiz, L.; Padró, J. A.; Guardia, E. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 78–86.
- [24] Wensink, E. J. W.; Hoffmann, A. C.; van Maaren, P. J.; van der Spoel, D. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7308–7317.
- [25] Galicia-Andrés, E.; Domínguez, H.; Pusztai, L.; Pizio, O. *Condens. Matter Phys.* **2015**, *18*, 43602: 1–14.

Bibliografía

- [26] Galicia-Andrés, E.; Domínguez, H.; Pusztai, L.; Pizio, O. *J. Mol. Liq.* **2015**, *212*, 70–78.
- [27] Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 335–340.
- [28] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269–6271.
- [29] Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitera, J. W.; Madura, J. D.; Dick, T. J.; Hura, G. L.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9665–9678.
- [30] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley, 2006.
- [31] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover, 1996.
- [32] Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1463–1472.
- [33] Miyamoto, S.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 952–962.
- [34] Ryckaert, J.-P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327 – 341.
- [35] Ewald, P. P. *Annalen der Physik* **1921**, *369*, 253–287.
- [36] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089–10092.
- [37] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- [38] Nosé, S. *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255–268.
- [39] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
- [40] Tuckerman, M.; Berne, B. J.; Martyna, G. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1990–2001.
- [41] Yeh, I.-C.; Hummer, G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15873–15879.
- [42] Wegner, F. *J. Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4529–4536.

Bibliografía

- [43] Ley-Koo, M.; Green, M. S. *Phys. Rev. A* **1981**, *23*, 2650–2659.
- [44] Guggenheim, E. A. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 253–261.
- [45] Guissani, Y.; Guillot, B. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8221–8235.
- [46] Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. *SoftwareX* **2015**, *1-2*, 19–25.
- [47] Abraham, M.; van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; development team, G.; *GROMACS User Manual Version 5.0.7*; 2015.
- [48] Frisch, M. J.; et al. *Gaussian09*; Revision D.01: Wallingford CT, 2016.
- [49] Abascal, J. L. F.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505.
- [50] Wohlfarth, C. *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*; Lechner, M. D., Ed.; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 2008.
- [51] Rowley, R.; Wilding, W.; Oscarson, J.; Yang, Y.; Zundel, N.; Daubert, T.; Danner, R. *DIPPR: Data Compilation of Pure Chemical Properties*; American Institute of Chemical Engineers: New York, 2012.
- [52] Abascal, J. L. F.; Vega, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15811–15822.
- [53] Gregory, A. P.; Clarke, R. N. *Meas. Sci. Technol.* **2005**, *16*, 1506–1516.
- [54] Albright, P. S.; Gosting, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1061–1063.
- [55] Cibulka, I. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *89*, 1–18.
- [56] Cibulka, I.; Zikova, M. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 876–886.
- [57] Zabransky, M.; Ruzicka, V.; Majer, V.; Domalski, E. S. *Heat Capacity of Liquids. Critical Review and Recommended Values*; American Chemical Society: Washington, DC, 1996.
- [58] Riddick, J.; Bunger, W. B.; Sakano, T. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*; Wiley: New York, 1986.

Bibliografía

- [59] Vázquez, G.; Álvarez, E.; Navaza, J. M. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 611–614.
- [60] Suárez-Iglesias, O.; Medina, I.; Sanz, M. d. l. A.; Pizarro, C.; Bueno, J. L. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2757–2817.
- [61] van Leeuwen, M. E.; Smit, B. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1831–1833.
- [62] Schnabel, T.; Srivastava, A.; Vrabec, J.; Hasse, H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9871–9878.
- [63] Guevara-Carrion, G.; Nieto-Draghi, C.; Vrabec, J.; Hasse, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16664–16674.
- [64] Haughney, M.; Ferrario, M.; McDonald, I. R. *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 849–853.
- [65] Haughney, M.; Ferrario, M.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4934–4940.
- [66] Chen, B.; Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3093–3104.
- [67] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007.
- [68] Sigfridsson, E.; Ryde, U. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 377–395.
- [69] Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Taylor and Francis: Boca Raton, 2014.
- [70] Goodwin, R. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 799–892.
- [71] Smith, B. D.; Srivastava, R. *Thermodynamic data for pure compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1986; Vol. 25.
- [72] Gao, J.; Habibollazadeh, D.; Shao, L. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 16460–16467.

Bibliografía

- [73] Landolt-Bornstein *Molecular Constants from Microwave, Molecular Beam, and Electron Spin Resonance Spectroscopy*; K.-H. Hellwege, A. M. H., Ed.; Springer Materials, 1974; Vol. Group II Molecules and Radicals.
- [74] C.G. Gray, K. G. *Theory of Molecular Fluids*; Clarendon Press, Oxford, 1984; Vol. I. Fundamentals.
- [75] Pena, M. D.; Tardajos, G. *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 441 – 445.
- [76] Pečar, D.; Doleček, V. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *230*, 36 – 44.
- [77] Ogawa, H.; Murakami, S. *Thermochim. Acta* **1986**, *109*, 145 – 154.
- [78] Moriyoshi, T.; Ishii, T.; Tamai, Y.; Tado, M. *J. Chem. Eng. Data* **1990**, *35*, 17–20.
- [79] Diogo, H. P.; Santos, R. C.; Nunes, P. M.; da Piedade, M. E. M. *Thermochim. Acta* **1995**, *249*, 113 – 120.
- [80] Pratt, K. C.; Wakeham, W. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 997–1002.
- [81] Bazaev, A. R.; Abdulagatov, I. M.; Bazaev, E. A.; Abdurashidova, A. *Int. J. Thermophys.* **2007**, *28*, 194–219.
- [82] Gussoni, M.; Rui, M.; Zerbi, G. *Journal of Molecular Structure* **1998**, *447*, 163 – 215.
- [83] Dávila, M. J.; Alcalde, R.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *47*, 241 – 259.
- [84] Tanaka, R.; Toyama, S.; Murakami, S. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 63 – 73.
- [85] Puranik, S. M.; Kumbharkhane, A. C.; Mehrotra, S. C. *J. Mol. Liq.* **1994**, *59*, 173 – 177.
- [86] Abdulagatov, I. M.; Bazaev, A. R.; Bazaev, E. A.; Dzhapparov, T. A. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, *117*, 172 – 193.

Bibliografía

- [87] Guillot, B. *J. Mol. Liq.* **2002**, *101*, 219–260.
- [88] Guillot, B.; Guissani, Y. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6720–6733.
- [89] Moučka, F.; Nezbeda, I. *J. Mol. Liq.* **2011**, *159*, 47–51.
- [90] Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1276–1284.
- [91] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926–935.
- [92] Council, N. R. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*; The National Academies Press: Washington, DC, 1930.
- [93] McGlashan, M. L.; Williamson, A. G. *J. Chem. Eng. Data* **1976**, *21*, 196–199.
- [94] Lama, R. F.; Lu, B. C. Y. *J. Chem. Eng. Data* **1965**, *10*, 216–219.
- [95] Derlacki, Z. J.; Easteal, A. J.; Edge, A. V. J.; Woolf, L. A.; Roksandic, Z. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5318–5322.
- [96] Croxton, C. A. *Fluid Interfacial Phenomena*; Wiley, 1986.
- [97] Adamson, A. W.; Gast, A. P. *The Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; Wiley Interscience, 1997.
- [98] Glinski, J.; Chavepeyer, G.; Platten, J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2113–2117.
- [99] Glinski, J.; Chavepeyer, G.; Platten, J.-K.; Smet, P. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5050–5053.
- [100] Wolfrum, K.; Graener, H.; Laubereau, A. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 41–46.
- [101] Stanners, C.; Du, Q.; Chin, R.; Cremer, P.; Somorjai, G.; Shen, Y.-R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 407–413.
- [102] Eissenthal, K. B. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1996**, *96*, 1343–1360.

Bibliografía

- [103] Gragson, D. E.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3847–3861.
- [104] Miranda, P. B.; Shen, Y. R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3292–3307.
- [105] Shen, Y. R. *Nature* **1989**, *337*, 519–525.
- [106] Li, Z.; Lu, J.; Styrkas, D.; Thomas, R.; Rennie, A.; Penfold, J. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 925–939.
- [107] Matsumoto, M.; Kataoka, Y. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3233–3245.
- [108] Matsumoto, M.; Takaoka, Y.; Kataoka, Y. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1464–1472.
- [109] Pártay, L.; Jedlovszky, P.; Vincze, A.; Horvai, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20493–20503.
- [110] Chang, T.-M.; Dang, L. X. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5759–5765.
- [111] Tarek, M.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 559–563.
- [112] Stewart, E.; Shields, R. L.; Taylor, R. S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2333–2343.
- [113] Taylor, R. S.; Shields, R. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12569–12576.
- [114] Orea, P.; López-Lemus, J.; Alexandre, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 114702.
- [115] Jr, E. D. S. *Nature* **2003**.
- [116] McLaurin, G.; Shin, K.; Alavi, S.; Ripmeester, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 10429–10433.
- [117] Amtawong, J.; Guo, J.; Hale, J. S.; Sengupta, S.; Fleischer, E. B.; Martin, R. W.; Janda, K. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2346–2349.
- [118] Deschamps, F.; Mousis, O.; Sanchez-Valle, C.; Lunine, J. I. *Astrophys. J.* **2010**, *724*, 887–894.

Bibliografía

- [119] Koh, C. A.; Savidge, J. L.; Tang, C. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6412–6414.
- [120] Koh, C. A.; Wisbey, R. P.; Wu, X.; Westacott, R. E.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6390–6397.
- [121] Buch, V.; Sandler, P.; Sadlej, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8641–8653.
- [122] Bernal, J. D.; Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515–548.
- [123] Nada, H.; Furukawa, Y. *J. Cryst. Growth* **2005**, *283*, 242 – 256.
- [124] García-Fernández, R.; Abascal, J. L. F.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144506.
- [125] Nada, H.; van der Eerden, J.; Furukawa, Y. *J. Cryst. Growth* **2004**, *266*, 297 – 302; Proceedings of the Fourth International Workshop on Modeling in Crystal Growth.