



Universidad Autónoma del Estado de México

Facultad de Ciencias



*Análisis molecular de la viscosidad de corte de mezclas azeotrópas:
caso de estudio acetonitrilo y etanol en agua.*

T E S I S

Para obtener el grado de:

Maestría en ciencias (Física)

P R E S E N T A

Fis. Fabiola Quezada Rosales

Bajo la Dirección de:

Dr. Jorge López Lemus

Dr. Yuri Reyes Mercado

Toluca, 2018



Contenido

Resumen	II
Objetivo	III
Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Qué es una mezcla azeotrópica	4
1.1.1 Mezcla agua-acetonitrilo	6
1.2 Propiedades de transporte y termodinámicas.	9
1.2.1 Viscosidad de corte	9
1.2.2 Constante dieléctrica	10
2 Potencial de Interacción	12
2.1 Modelo molecular	12
2.2 Potencial de interacción	16
2.2.1 Interacción intermolecular	16
2.2.2 Interacción intramolecular	17
3 Metodología	18
3.1 Dinámica Molecular	18
3.1.1 Algoritmos de integración	19
3.1.2 Condiciones iniciales	21
3.1.3 Condiciones periódicas a la frontera	22
3.1.4 Truncamiento del potencial	23
3.2 Método de Sumas de Ewald	24
3.2.1 Partículas Malla Ewald (PME)	25
4 Resultados	27
5 Conclusiones y perspectivas	42
Bibliografía	44

Resumen

En el presente trabajo de investigación se calculan propiedades de transporte y termodinámicas de la mezcla agua-acetonitrilo mediante la técnica de simulación por computadora Dinámica Molecular en equilibrio[1] en un ensamble isotérmico-isobárico (NPT) a temperatura ambiente, las propiedades calculadas son: constante dieléctrica, densidad líquida, difusión, momento dipolar y viscosidad de corte. Para modelar la molécula de acetonitrilo se han usado los campos de fuerza: ANL [2], Anta [3], Edwards [4], Guardia [5], OPLS [6] y TraPPE [7] estos consisten en la representación United-Atom. Por otro lado, para la molécula de agua se usan los modelos SPCE [8], TIP4P-2005 [9] y TIP4P/ ϵ [10]. Los resultados obtenidos son comparados con los datos experimentales reportados en la literatura [12, 13]. Los resultados de la densidad y constante dieléctrica de la mezcla acuosa y que están más cercanos al experimento [12, 13] corresponden a los obtenidos con los campos de fuerza TraPPE y TIP4P/ ϵ para el acetonitrilo y agua, respectivamente. Ninguno de los modelos de agua y acetonitrilo pudo reproducir el comportamiento anómalo de la viscosidad de corte de la mezcla acuosa de acetonitrilo a concentraciones bajas de acetonitrilo.

Objetivos

- General: Obtener propiedades de transporte y termodinámicas en el bulto a condiciones ambientales, tales propiedades son : densidad, constante dieléctrica y viscosidad de corte de la solución acuosa agua-acetonitrilo.
- Particular: Analizar la viscosidad de corte a nivel molecular de la mezcla agua-acetonitrilo mediante simulación numérica de Dinámica Molecular en equilibrio.

Introducción

El presente trabajo se basa en el uso de simulación molecular por computadora enfocada a la física estadística de sistemas moleculares los cuales se realizan mediante la metodología de Dinámica Molecular. Resultando de interés para este trabajo el cálculo de las propiedades de transporte y termodinámicas de la mezcla binaria agua-acetonitrilo, las propiedades que se obtienen corresponden a: densidad, constante dieléctrica, momento dipolar, coeficiente de autodifusión y viscosidad de corte.

La mezcla agua-acetonitrilo es un sistema acuoso-orgánico ampliamente utilizada para aplicaciones que van desde la electroquímica y la síntesis, además, esta mezcla en contacto con fases estacionarias son los sistemas cromatográficos más comúnmente empleados y útiles y son indispensables con respecto a la separación por cromatografía líquida en fase reversa (RPLC) de muchas moléculas polares incluyendo la mayoría de las biomoléculas [14]; pertenece a un tipo de mezcla azeotrópica. La mezcla azeotrópica es una mezcla de composición constante que se comporta como un líquido puro, destilando con un punto de ebullición constante. Una mezcla azeotrópica tiene la propiedad de que los componentes no pueden separarse por destilación fraccionada a presión común; un ejemplo lo constituye la mezcla al 69% pp de acetato de etilo y etanol, cuyo vapor tiene la misma composición que la solución original, es decir, que hierve como si se tratara de una sola sustancia, de manera genérica una mezcla alcohol-agua, no puede separarse más de 95.6% en alcohol y 4.4 % en agua, proporciones en las cuales se encuentra la mezcla azeotrópica [17].

Hasta donde se sabe, no existe un estudio sistemático a nivel molecular de la viscosidad de corte de mezclas azeótropas específicamente alrededor de la fracción mol donde aparece el punto azeotrópico a condiciones termodinámicas específicas. Por lo cual es importante generar datos de propiedades termodinámicas las cuales nos permitan entender de mejor manera los procesos físico-químicos que dan lugar a las mezclas azeótropas. Particularmente, es de interés analizar la viscosidad de corte de la mezcla agua-acetonitrilo usando el método de simulación por computadora, dinámica molecular, este método consiste básicamente en estimar posiciones y velocidades finales de sistemas moleculares a partir de posiciones y velocidades iniciales, se emplea un modelo matemático el cual permite describir la interacción de los átomos de las mismas moléculas y entre distintas moléculas.

Se emplean seis campos de fuerza para modelar a la molécula de acetonitrilo los cuales se basan en la representación United-Atom (esta representación consiste en agrupar dos o más átomos en un sólo sitio de interacción), los seis distintos campos corresponden a los modelos ANL [2], Anta [3], Edwards [4], Guardia [5], OPLS [6] y TraPPE [7], por otra parte para modelar a la molécula de agua se emplean los modelos SPCE, TIP4P/2005 y TIP4P/ε.

El trabajo de investigación esta organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se da información sobre el tipo de disolventes empleados en este trabajo, así mismo se abordá el concepto de mezcla azeótropa y los conceptos de las propiedades de transporte y termodinámicas calculadas en este trabajo de investigación, estas propiedades corresponden a densidad, constante dieléctrica, momento dipolar, coeficiente de autodifusión y viscosidad de corte.

En el Capítulo 2 se menciona el potencial de interacción intermolecular empleado para obtener las distintas propiedades de interés y se indican los modelos de interacción con sus correspondientes parámetros.

Posteriormente en el capítulo 3 se describe la metodología de dinámica molecular la cual como se mencionó anteriormente consiste básicamente en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton [1].

Finalmente en los Capítulos 4 y 5 se presentan los resultados obtenidos y conclusiones y perspectivas, respectivamente. Los resultados obtenidos son comparados con los reportados experimentalmente en la literatura.

Capítulo 1

Antecedentes

Es bien conocido que una mezcla esta constituida por dos o más sustancias físicamente pero no químicamente, existen dos tipos de mezcla: mezcla homogénea y mezcla heterogénea. Una mezcla homogénea es una solución constituida por un soluto y un solvente, y es aquella que en todas sus partes presenta las mismas propiedades, es decir, es el resultado del proceso de disolución; este fenómeno se observa cuando se agrega una cucharada de azúcar en agua después de haber agitado durante un determinado tiempo se puede ver que el azúcar ha desaparecido en el líquido (ver Figura 1.1) o bien se ha diluido, la solución puede presentarse en fase gaseosa, líquida o sólida de acuerdo a las condiciones termodinámicas impuestas por el experimento.



Figura 1.1. Muestra una disolución de azúcar en agua, siendo el azúcar el soluto de la solución y el agua el solvente, se puede ver que la solución presenta las mismas propiedades en cualquier región de la mezcla.

Como se mencionó anteriormente una solución esta constituida por un solvente y un soluto, el solvente es conocido también como disolvente y representa el medio donde se disuelve un compuesto, por lo general se encuentra en mayor proporción en una solución, respecto del soluto, en el ejemplo anterior el disolvente es el agua y el soluto el azúcar. En la literatura encontramos dos grandes ramas de disolventes: *disolventes polares* y *disolventes no polares*.

Los *disolventes polares* son aquellos cuyas moléculas constituidas son asimétricas, es decir, las moléculas tienen un polo positivo y uno negativo separados por una cierta distancia, hay un dipolo permanente, presentan regiones electrónicamente densas lo cual implica que su momento dipolar y constante dieléctrica sea mayor y por tanto tienen facilidad de solvatar cualquiera sustancias de características también polares [19]. Estos disolventes a su vez se clasifican en *próticos* y *apróticos*. El agua, etanol y ácido acético, son ejemplos de disolventes polares próticos, es decir contienen

enlaces O-H y N-H. Por otra parte los disolventes apróticos no promueven la formación de enlaces O-H y N-H por ejemplo: la acetona, acetonitrilo y tetrahidrofurano [20, 21, 22]. Algunos disolventes polares tienen la característica de que forman una mezcla azeotrópica. La palabra Azeotrópo se deriva del griego, y significa hervir sin cambio. Un fluido azeotrópo es una solución (compuesto por más de un tipo de fluido) que se comporta como si fuera un líquido puro, ya que el punto de ebullición se da a una temperatura única y no en un intervalo de temperaturas [17].

En el caso de los *disolventes no polares* (también conocidos como disolventes apolares) suelen ser en general sustancias de tipo orgánico y en cuyas moléculas la distribución de la nube electrónica es simétrica por lo cual se caracterizan por la ausencia o baja ocurrencia de regiones eléctricamente densas presentando su momento dipolar y constante dieléctrica baja; muchos de estos disolventes son volátiles debido a la estructura de la cadena, siendo las fuerzas intramoleculares e intramoleculares más débiles en comparación con los compuestos polares [19]. Algunos solventes de este tipo son: el dietiléter, cloroformo, benceno, tolueno, xileno, cetonas, hexano, ciclohexano, tetracloruro de carbono es el que disuelve o va a disolver, etc. Un caso especial lo constituyen los líquidos fluorosos, que se comportan como disolventes más apolares que los disolventes orgánicos convencionales [23].

En este trabajo de investigación nos enfocaremos en disolventes polares, en específico en la mezcla agua-acetonitrilo. Para saber más acerca de que es una mezcla azeotrópica en este capítulo se hará hincapié al diagrama de fase líquido-vapor (L-V) con el cual entenderemos el comportamiento de la mezcla cuando el sistema este a temperatura constante o a presión constante; la importancia de la mezcla binaria agua-acetonitrilo, además, algunos de los artículos ya reportados en la literatura los cuales permiten obtener los datos experimentales de las propiedades termodinámicas y dieléctricas estudiadas en este trabajo de investigación y con los cuales compararemos con los datos obtenidos mediante la simulación numérica de Dinámica Molecular. También en este capítulo se definen los conceptos de las propiedades estudiadas en este trabajo de investigación.

1.1 Qué es una mezcla azeotrópica

Una **mezcla azeótropa** es una mezcla líquida de dos o más sustancias donde los componentes que la conforman presentan una extremal en la presión (presión mínima o máxima) a temperatura constante en función de la composición (usualmente la composición es dada en fracción molar) [24], es decir, a una cierta fracción molar los componentes que forman la mezcla se comportan como si fuese uno sólo a temperatura constante de esta manera la presión de vapor es igual a la presión del líquido a este punto de coincidencia es conocido como punto azeótropo; este tipo de mezclas se caracterizan porque no permiten una destilación¹ simple o fraccionada de los componentes que la conforman por lo que representan un problema para la industria, sin embargo, existe la probabilidad de que en algunos casos se puedan separar por *destilación azeotrópica* o por *destilación extractiva*, por ejemplo: la mezcla binaria agua-alcohol, agua-ácido, etc. Una *destilación azeotrópica* es un caso especial de destilación multicomponente utilizada para la separación de mezclas binarias [25], ésta técnica consiste en agregar un tercer componente volátil (denominado

¹Una destilación es un procedimiento usado para separar sustancias que constituyen a una mezcla mediante su condensación o evaporación.

agente de arrastre) a la mezcla con el objetivo de que este cambie la volatilidad de los componentes tal que uno sea más volátil respecto del otro, de esta manera se fomenta la separación de los componentes [26]. Los dos componentes a separar a menudo son componentes cercanos a ebullición que hacen o no azeotrópica la mezcla binaria, pero a veces son componentes que hacen azeotrópica aunque no son componentes de punto de ebullición cercano [27, 28]. Además, los azeótropos son una forma especial de solución no ideal y por tanto su presión de vapor no sigue la ley de Raoult.

Los azeótropos pueden ser de desviación positiva o negativa de acuerdo al extremal de presión que presenten, un azeótropo con una presión máxima y temperatura mínima es llamado azeótropo positivo, mientras que un azeótropo con presión mínima y temperatura máxima es llamado azeótropo negativo. En la Figura 1.2 se muestra el diagrama líquido-vapor (L-V) para el caso de desviación positiva, el primer gráfico muestra la presión frente a concentración molar a temperatura constante y el segundo gráfico temperatura versus concentración molar a presión constante. Se observa en ambos gráficos que un máximo en el diagrama L-V de presión frente a concentración molar de A corresponde a un mínimo en el diagrama temperatura frente a la concentración molar de A.

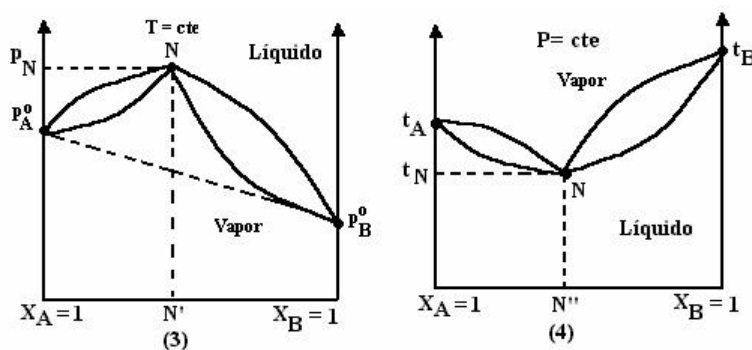


Figura 1.2. Muestra el diagrama líquido-vapor de un azeótropo positivo a temperatura y presión constante, donde 0 indica el disolvente puro, x_A concentración molar de la solución y 1 representa el soluto puro.

En el caso de un azeótropo negativo ocurre lo contrario, es decir, en donde era un máximo en la presión es un mínimo y donde era un mínimo en la temperatura es un máximo, ver Figura 1.3.

Se dice que el comportamiento no ideal de las soluciones es debido principalmente a la interacción de los enlaces de hidrógeno entre los grupos polares de los diferentes componentes [29]. Los azeótropos existen en solución debido a la disimilitud molecular de los componentes de la mezcla. Ewell et al., 1944 [30] han publicado un interesante enfoque para predecir la formación de azeótropos basado en el concepto de enlaces de hidrógeno. La desviación de la idealidad que da como resultado azeótropos se atribuye a los enlaces de hidrógeno o a la presión interna, siendo los primeros los más importantes. El concepto de enlace de hidrógeno se expresa de la siguiente manera. El hidrógeno puede coordinar entre dos moléculas de oxígeno, nitrógeno de flúor. También puede coordinar entre uno de estos átomos donantes (oxígeno, nitrógeno, flúor) y un átomo de carbono, siempre que un número suficiente de átomos o grupos negativos estén unidos al átomo de carbono.

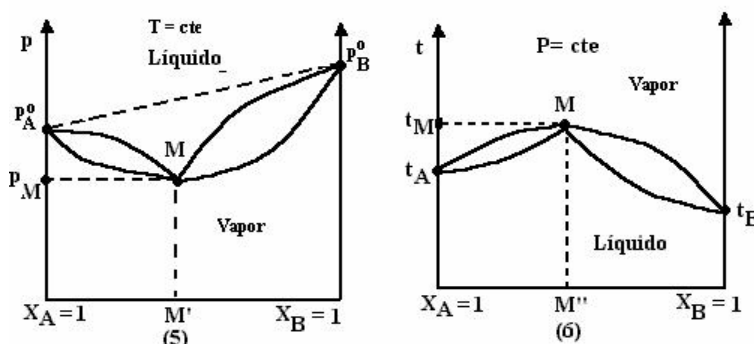


Figura 1.3. Muestra el diagrama líquido-vapor de un azeótropo negativo a temperatura y presión constante, donde 0 indica el disolvente puro, x_A concentración molar de la solución y 1 representa el soluto puro.

El hidrógeno no puede coordinar entre dos átomos de carbono, dependiendo de los átomos entre los cuales se coordina el hidrógeno

1.1.1 Mezcla agua-acetonitrilo

El agua esta constituida por tres átomos de los cuales dos son hidrógenos y un oxígeno, estos átomos están unidos por enlaces covalentes muy fuertes que hacen que la molécula sea más estable, su densidad electrónica es irregular debido a la electronegatividad que presenta el oxígeno, el oxígeno atrae hacia así los electrones de ambos enlaces covalentes, de modo que alrededor del átomo de oxígeno se concentra la mayor densidad electrónica (carga negativa) y cerca de los hidrógenos la menor (carga positiva). Se ha encontrado experimentalmente que la molécula tiene una geometría angular, los dos átomos de hidrógeno forman un ángulo de unos 104.5° y la distancia de enlace oxígeno-hidrógeno es de 1 angstroms, esto hace de ella una molécula polar que puede unirse a otras muchas sustancias polares [31]. La atracción electrostática entre la carga parcial positiva cercana a los átomos de hidrógeno de una molécula de agua y la carga parcial negativa del oxígeno de otra permiten la unión de moléculas vecinas mediante un enlace químico conocido como *punto de hidrógeno* (se presentan en mayor número en fase sólida), éste explica un amplio abanico de sus propiedades físicas y químicas. Cada molécula de agua puede potencialmente formar 4 puentes de hidrógeno con otras tantas moléculas de agua dando lugar a una estructura tetraédrica reticular relativamente ordenada (ver Figura 2.2), responsable de sus peculiares propiedades físico-químicas. El agua además de formar puentes de hidrógeno entre sí, lo hace con otros compuestos que tengan enlaces como: N-H, O-H y F-H, el agua tiene una constante dieléctrica muy grande de 78.5 y un momento dipolar permanente de 1.85 D, tiene la capacidad para reaccionar con compuestos que forman otros compuestos solubles [32]

El acetonitrilo es un líquido incoloro el cual pertenece a la familia de los nitrilos orgánicos siendo el más simple, su fórmula química es CH_3CN (ver Figura 1.5); tiene un momento dipolar de 3.84 D y una constante dieléctrica de 35.84 en condiciones ambientales, disuelve una amplia gama de compuestos iónicos y no polares; por si solo es ligeramente tóxico [33], sin embargo, éste puede ser metabolizado para producir cianuro de hidrógeno que es la fuente de los efectos tóxicos observados en seres vivos. Los casos de envenenamiento por Acetonitrilo que en seres humanos se han observado son casuales (envenenamiento por cianuro después de la transformación del Acetonitrilo) y

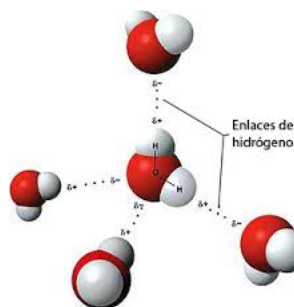


Figura 1.4. Muestra la estructura tetraédrica recticular y los enlaces de hidrógeno del agua. Las pelotas blancas indican los átomos de hidrógeno y las pelotas rojas representan al átomo de oxígeno.

su sintomatología es bien conocida, la intoxicación se puede dar por la inhalación, la ingestión y posiblemente por la absorción de la piel de este compuesto químico [34].

Se utiliza como disolvente polar aprótico ² en la purificación del butadieno³, se usa como un intermediario de reacción para la recrystalización; su viscosidad y reactividad química baja le hacen popular para la cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Industrialmente se utiliza como disolvente para la fabricación de productos farmacéuticos, por ejemplo, en la producción de la Vitamina B1 y pirimidina de sulfato. Además, es ampliamente utilizado en aplicaciones de baterías debido a su constante dieléctrica relativamente alta y a su capacidad de disolver los electrolitos.

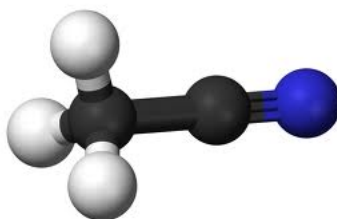


Figura 1.5. Muestra la representación gráfica de la molécula de acetonitrilo. Los átomos de hidrógeno son indicados por las pelotas de color blanco, los átomos de carbono por las pelotas de color negro y el átomo de nitrógeno por la pelota de color azul.

Como se ha mencionado líneas arriba es riesgoso llevar a cabo experimentos con el acetonitrilo, de ello se desprende la necesidad de hacer experimentos por computadora que resultan ser seguros, de hecho, en la literatura podemos ver varias contribuciones de simulación por computadora de diversos autores donde el acetonitrilo es usado en una solución acuosa; sin embargo, por el momento no se han encontrado trabajos de simulación numérica para obtener: densidad, constante dieléctrica y viscosidad de corte de la solución acuosa agua-acetonitrilo en un amplio rango de temperaturas. A continuación se presenta de manera sintetizada algunos artículos que son de utilidad para comparar posteriormente nuestros datos obtenidos con los datos reportados experimentalmente en

²Tipo de disolvente que no da ni acepta protones.

³Es un alqueno que se produce en la destilación del petróleo.

estos trabajos de investigación.

Leonardo y colaboradores [12], han realizado experimentos para la obtención de la constante dieléctrica de la mezcla agua-acetonitrilo en todo un rango de composición a temperaturas de 15 a 60 °C, los valores que obtuvieron los ajustaron a una ecuación única como función de la temperatura y la composición de acetonitrilo, además, mostraron la densidad correspondiente a estas temperaturas y composiciones de acetonitrilo ya reportadas en la literatura. Este artículo sugiere que a partir de la constante dieléctrica y densidad los coeficientes de actividad de los iones pueden calcularse mediante el método de Debye-Hückel permitiendo el estudio de los equilibrios iónicos y la determinación de valores de pH de referencia o constantes de acidez en cualquier mezcla de acetonitrilo-agua a cualquier temperatura dentro del rango estudiado.

La investigación aportada por Grande y otros [11] consiste en la medición para la densidad de la mezcla agua – AN (acetonitrilo) sobre todo un rango de composiciones a 298.15 K, admitiendo la dificultad de asegurar el empleo de AN puro optaron por emplear AN con un contenido bajo, pero medible de agua en la preparación de las mezclas. Sus datos obtenidos tienen excelente acuerdo con los de la literatura y llevan por extrapolación a un valor de 0.77588 g/cm^3 para la densidad del AN puro.

El trabajo publicado por Kenneth Hickey y Earle Waghorne [13] consiste en la estimación de los coeficientes B de la viscosidad y los volúmenes molares parciales para N, N-dimetilformamida en la solución acuosa agua-acetonitrilo, los datos obtenidos los usaron en el cálculo de la contribución del soluto a la energía libre de activación para el flujo viscoso, $\Delta\mu^\neq_{13}$; encontrando que los valores de $\Delta\mu^\neq_{13}$ están simplemente relacionados con las entalpías de transferencia correspondientes.

Otro trabajo es el reportado por Collete Moreau y Gérard Douhéret [15], su trabajo consiste en la obtención de la densidad para la mezcla agua-acetonitrilo a temperaturas de 308.15 a 278.15 K en todo el rango de composición; calculando los volúmenes molares parciales de ambos componentes del sistema mixto y evaluaron las desviaciones de los volúmenes ideales de la mezcla. Los datos de la literatura sobre la viscosidad también lo trataron mediante un método de mínimos cuadrados, además, calculan las funciones termodinámicas de activación del flujo viscoso. Realizaron correcciones estructurales para los resultados previos sobre las propiedades ácido-base; esto con la finalidad de distinguir varias regiones de interacción entre los componentes de los sistemas binarios.

También se ha considerado el artículo publicado por J. Gmehling y otros, el cual consiste en la explicación de los tipos de azeótropos para mezclas binarias de distintos componentes entre los cuales se encuentra el de la solución agua-acetonitrilo, ellos reportan que ésta mezcla pertenece a un azeótropo homogéneo de presión máxima en un sistema completamente miscible; el azeótropo se encuentra a una temperatura de 349.95 K, a una concentración molar de 0.3100 de acetonitrilo y a 101.33 KPa de presión [16].

1.2 Propiedades de transporte y termodinámicas.

1.2.1 Viscocidad de corte

Los líquidos a diferencia de los sólidos tienen la capacidad de poder fluir, es decir, cuando un líquido se pone en movimiento este tiende a permanecer unido debido a su viscosidad, entonces se define a la viscosidad de corte como la oposición o resistencia a la cantidad de movimiento de un fluido, relacionando los esfuerzos tangenciales y el gradiente de la velocidad con el que se presenta la deformación del fluido, esto se debe a las fuerzas de cohesión que presentan unas moléculas del fluido con respecto a otras del mismo fluido [39].

La figura 1.6 muestra el movimiento de un fluido con régimen laminar, este tipo de movimiento se presenta cuando el movimiento es ordenado, es decir, las partículas del fluido se mueven en líneas paralelas, presentando fuerzas tangenciales a la dirección del movimiento entonces las fuerzas presentan un comportamiento distinto debido a la rapidez con la que varía la velocidad en la dirección perpendicular a la superficie. La viscosidad depende mucho de la temperatura y poco de la presión, como se ha mencionado con anterioridad la viscosidad depende de las fuerzas de cohesión las cuales atraen y mantienen unidas a las moléculas por lo cual al incrementar la temperatura del sistema estas fuerzas tienden a disminuir puesto que se ha modificado su energía cinética esto hace que la viscosidad disminuya, por lo tanto al aumentar la temperatura de un líquido su viscosidad disminuye. La viscosidad puede ser obtenida experimentalmente por reología, sus unidades en el Sistema Internacional son: $Pa \cdot s$, ó Ns/m^2 , ó kg/ms .

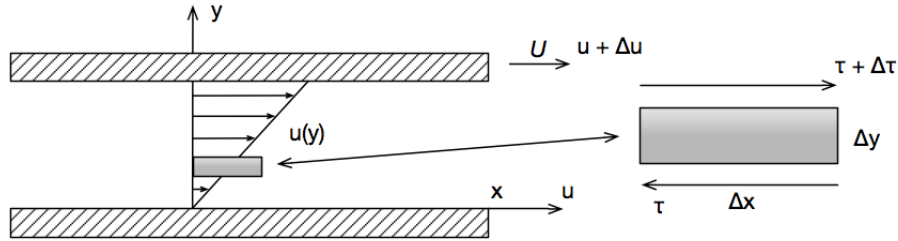


Figura 1.6. Representación gráfica de la viscosidad de corte de un fluido entre dos placas paralelas.

En este trabajo se hace uso del método de simulación numérica en equilibrio del tipo dinámica molecular para obtener la viscosidad de corte para ello se emplea la ecuación de Green-Kubo, ésta ecuación se basa en las fluctuaciones de los elementos fuera de la diagonal de la presión (con $i \neq j$ en $P =_{ij}$).

$$\eta = \frac{V}{K_B T} \int \langle P_{ij}(\tau) P_{ij}(0) \rangle d\tau \quad (1.1)$$

donde V , K_B y T corresponden al volumen de la caja de simulación, constante de Boltzmann y temperatura del sistema, respectivamente; $\langle P_{ij}(\tau) P_{ij}(0) \rangle$ indica una correlación de presiones en un tiempo inicial $t = 0$ y a un tiempo posterior $t = \tau$.

1.2.2 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es una propiedad física adimensional la cual indica la facilidad con el que un material se polariza, es decir, depende de la orientación de los dipolos moleculares en presencia de un campo eléctrico.

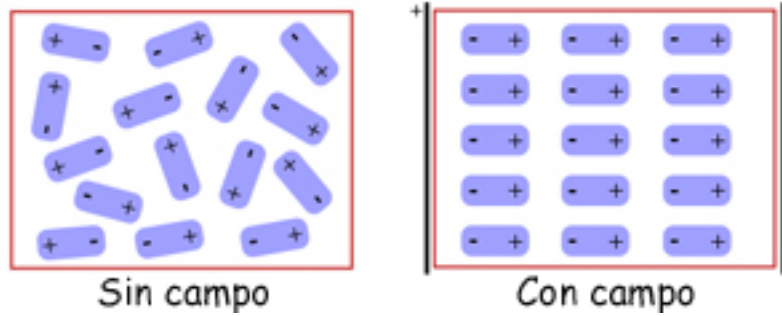


Figura 1.7. La figura de la izquierda muestra la orientación de los dipolos en ausencia de un campo eléctrico presentando una orientación azarosa. La figura de la derecha muestra la orientación de los dipolos en presencia de un campo eléctrico como se puede ver estos tienden a alinarse en sentido del campo eléctrico.

Esta propiedad junto con el momento dipolar son propiedades complementarias de una sustancia, siendo la constante dieléctrica la responsable de la polaridad [42] de una solución, es decir, un disolvente es polar si posee una constante dieléctrica elevada, por ejemplo: el agua (H_2O) es el solvente más polar que existe en la naturaleza, esto debido a la electronegatividad ⁴ que tiene el átomo de oxígeno dado que es más electronegativo respecto al átomo de hidrógeno; el valor experimental de la constante dieléctrica del agua corresponde a 80.1 a temperatura de 298.15K. En contraste el momento dipolar indica la polaridad de una molécula, es decir, una molécula es polar cuando tiene un momento dipolar elevado, por ejemplo el agua posee un momento dipolar igual a 1.85 D.

Se obtiene la constante dieléctrica mediante la ecuación que depende de las fluctuaciones del momento dipolar M .

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3K_BTV} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (1.2)$$

donde K_B indica la constante de Boltzman, T la temperatura del sistema y V el volumen de la caja de simulación.

El segundo término de la ecuación (1.2) corresponde a la ecuación de Kirkwood-Fröhlich [42, 43] la cual esta relacionada con la ecuación termodinámica de Clausius-Massoti [42]. La ecuación de Clausius-Massoti indica que la constante dieléctrica es proporcional a la densidad del sistema lo cual significa que al tener una densidad alta la constante dieléctrica también lo será. En el

⁴La electronegatividad es una medida de la fuerza con la que un átomo atrae un par de electrones de un enlace. Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre átomos implicados en un enlace más polar será éste.

caso de que el sistema se tratará de una mezcla binaria sabemos que su densidad depende de la concentración del soluto por lo tanto la constante dieléctrica es afectada.

Capítulo 2

Potencial de Interacción

En la literatura encontramos que las moléculas pueden ser modeladas como masas puntuales que interactúan a través de fuerzas que determinan gran parte de sus propiedades físicas (como su estado de agregación), así como fisico-químicas (como la solubilidad), además, se sabe que una molécula esta constituida por átomos cuyas fuerzas dependen de los enlaces para formar la molécula y podrían depender de las orientaciones, estos átomos ocupan varios sitios de interacción [44]; dependiendo de la interacción de los átomos las moléculas pueden ser rígidas, flexibles y si hay grados de libertad internos habrá fuerzas internas también.

En este capítulo se hace hincapié a lo descrito anteriormente; también se hace una discusión de la fuerza de interacción dada entre las moléculas la cual se modela a través de un *potencial por pares*, siendo el potencial de Lennard-Jones uno de los más familiarizados y que es usado en este trabajo para calcular las interacciones intermoleculares de corto alcance, por otro lado para describir interacciones intermoleculares de largo alcance se emplea el potencial de Coulomb en donde se emplea la metodología de sumas de Ewald.

2.1 Modelo molecular

Un modelo molecular es desarrollado por medio de técnicas computacionales derivadas de la física cuántica y física estadística para predecir propiedades de equilibrio y no equilibrio de conjuntos moleculares basados en un campo de fuerza. Los campos de fuerza son un conjunto de funciones matemáticas y parámetros que se relacionan con una interacción molecular descrita por un potencial por pares [1], estos campos de fuerza son diseñados para reproducir una amplia gama de propiedades termodinámicas. Actualmente existe una gran variedad de campos de fuerza que varían en función de la aplicación requerida.

Los sistemas moleculares se pueden modelar mediante representaciones All-Atom y United-Atom. La representación United-Atom consiste en agrupar dos o mas átomos de la molécula en un sólo sitio de interacción, dicha agrupación de átomos se le conoce con el nombre de pseudoátomo, mientras que en una representación All-Atom se considera a cada uno de los átomos que conforman a la molécula como sitios de interacción independientes.

En este trabajo se hace uso de la representación United-Atom para modelar a la molécula de acetonitrilo, por lo cual al considerar su fórmula química CH_3CN se toma como pseudoátomo al grupo metilo (CH_3) y a los átomos de carbono (C) y nitrógeno (N) de forma individual por lo que se tienen tres sitios de interacción, siendo un modelo rígido (ver Figura 2.1), es decir, no existen fuerzas de interacción intramolecular debido a que el ángulo formado entre los átomos que conforman a la molécula es de 180° por lo que las interacciones que predominan son las intermoleculares.

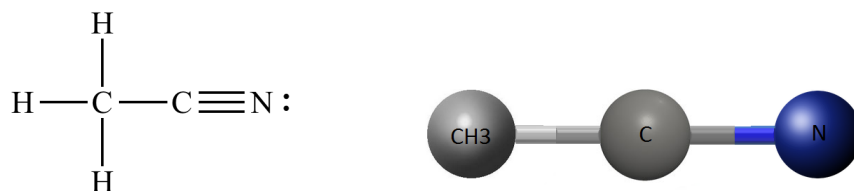


Figura 2.1. Representación de la molécula de acetonitrilo, la figura del lado izquierdo indica la estructura de Lewis y la figura del lado derecho muestra el modelo United-Atom.

Para modelar a la molécula de acetonitrilo se consideran seis campos de fuerza: Anta[3], Edwards[4], ANL[2], Guardia[5], OPLS [6] y TraPPE [7]; cabe señalar que algunos de estos campos de fuerza es nombrado de acuerdo al primer autor correspondiente a los distintos trabajos publicados para el cálculo de ciertas propiedades del acetonitrilo.

Anta y colaboradores calcularon la coexistencia líquido vapor del Acetonitrilo y Cloruro de Hidrógeno por medio de la ecuación integral en la aproximación RHNC-VM, en donde hemos empleado sus parámetros reportados con el modelo C el cual consiste en la parametrización de los datos reportados en la literatura y que en el trabajo de Anta y colaboradores es reportado con la etiqueta A a fin de predecir bien los datos experimentales de la presión de vapor del Acetonitrilo, para ver más información sobre este trabajo reportado por Anta y colaboradores ver [3]. El trabajo reportado por Edwards y colaboradores consiste en el cálculo del momento dipolar y cuadrupolar del Acetonitrilo [4]. Gee (ANL) y colaboradores hacen una parametrización variando los parámetros de Edwards con la finalidad de obtener bien los aspectos termodinámicos y dieléctricos del Acetonitrilo, calcularon el calor de vaporización, capacidad calorífica isobara, permitividad dieléctrica estática, coeficiente de difusión y viscosidad de corte [2]. Guardia y colaboradores se enfocaron en el estudio del dímero de Acetonitrilo-Acetonitrilo a través de cálculos *ab-initio* para reproducir sus propiedades del líquido real prestando una atención en las propiedades dieléctricas tales como la constante dieléctrica y el tiempo de relajación de Debye [5]. El modelo propuesto por Jorgensen y colaboradores (OPLS) fue para el estudio del Acetonitrilo líquido en donde calcularon densidad, energía intermolecular, calor de vaporización, capacidad calorífica y comprensibilidad isotérmica [6]. El modelo de TraPPE ¹ (Transferible Potentials for Phase Equilibria) considerado en este trabajo corresponde a la representación United-Atom (TraPPE-United Atom), en este modelo la energía potencial total se divide en contribuciones consolidadas y no ligadas [7].

¹Es una familia de potenciales que consisten en una colección de formas funcionales y parámetros de interacción útiles para modelar sistemas químicos complejos con técnicas de simulación molecular.

En la Tabla 2.1 se muestran los parámetros correspondientes a los distintos campos de fuerza para modelar a la molécula de acetonitrilo y los cuales se usan en el potencial intermolecular, estos corresponden a: cargas (e), tamaño molecular σ (nm) y la energía ϵ (KJ/mol).

Campo de Fuerza	Átomo	$\sigma(nm)$	$\epsilon(KJ/mol)$	Carga(e)
ANL	CH_3	1.336	0.348	0.287
	C	0.35	0.3287	0.1376
	N	0.35	0.319	-0.4246
Anta	CH_3	1.7876	0.3630	0.260
	C	0.2245	0.3490	0.125
	N	0.2245	0.3340	-0.385
Edwards	CH_3	1.589	0.36	0.269
	C	0.416	0.34	0.129
	N	0.416	0.33	-0.398
Guardia	CH_3	0.7824	0.3775	0.206
	C	0.544	0.3650	0.247
	N	0.6276	0.3200	-0.453
OPLS	CH_3	0.866	0.3775	0.15
	C	0.628	0.3650	0.28
	N	0.711	0.3200	-0.43
TraPPE	CH_3	0.81482	0.375	0.269
	C	0.49887	0.355	0.129
	N	0.49887	0.295	-0.398

Tabla 2.1. Parámetros de los distintos campos de fuerza para la molécula de acetonitrilo

Para modelar a la molécula de agua se usan los campos de fuerza SPC, TIP4P/2005 y TIP4P/ ϵ estos modelos corresponden a la representación All-Atom y consisten en lo siguiente.

Campo de fuerza SPC es un modelo caracterizado por tres masas puntuales con una distancia entre el oxígeno e hidrógeno de $1\text{\AA}$ y un ángulo igual a 109.47° , con cargas sobre el oxígeno e hidrógeno igual a $-0.82e$ y $+0.41e$ respectivamente, con parámetros de interacción LJ de oxígeno-oxígeno según la ecuación $U_{LJ} = -(A/r)^6 + (B/r)^{12}$: $A = 0.37122(KJ/mol)^{1/6} \cdot nm$ y $B = 0.3428(KJ/mol)^{1/12} \cdot nm$, este modelo fue derivado de simulaciones de Dinámica Molecular[45], tiene un momento dipolar de 2.274D comparado a 1.85D para la molécula aislada, su coeficiente de difusión es de $3.6 \times 10^{-5} cm^2/s$ a $300K$, comparado con el valor experimental de $2.4 \times 10^{-5} cm^2/s$.

El campo de fuerza TIP4P/2005 es un modelo rígido el cual esta basado en la geometría $TIP4P^2$ y funcionalidad, tiene cuatro sitios de interacción, tres de ellos son colocados en las posiciones de los hidrógenos y oxígeno respectivamente, el otro sitio llamado frecuentemente sitio M es coplanar con los sitios de O y H , está situado en la bisectriz del ángulo $H - O - H$, los parámetros correspondientes a este modelo se pueden ver en la Tabla 2.2; una característica importante de este modelo

²En el modelo TIP4P hay un solo sitio de interacción Lennard-Jones en el oxígeno y cargas electrostáticas en los hidrógenos, mientras que una carga negativa es colocada en un sitio M a lo largo de la bisectriz del ángulo $H - O - H$ y coplanar con el oxígeno y los hidrógenos.

es que el sitio de oxígeno no tiene carga por lo cual sólo contribuye al término de Lennard-Jones, por lo contrario los sitios H y M están cargados pero no contribuyen a LJ. Las propiedades que se calculan con este modelo incluyen una gran variedad de propiedades termodinámicas en las fases líquido-sólido, constante dieléctrica, distribución por pares y el coeficiente de autodifusión, estas propiedades cubren un rango de temperaturas de 123 a 573 K y a presiones altas de 40 000 bar, dando un impresionante rendimiento para esta variedad de propiedades y condiciones termodinámicas.

El modelo TIP4P/ ϵ (es un modelo rígido no polarizable el cual también consiste con la geometría TIP4P) fue implementado por Fuentes y Alejandre, el trabajo consistió en modificar los parámetros de Lennard-Jones y la distancia entre el átomo de oxígeno y el sitio M (l_{OM}), esto con la finalidad de calcular la constante dieléctrica y densidad del agua a distintas temperaturas y presiones; se dice que este modelo podría ser útil para simulaciones donde la solubilidad es importante, como en soluciones de electrolitos o en mezclas con componentes polares [47].

Para los modelos con geometría TIP4P los parámetros de longitud de enlace entre el oxígeno-hidrógeno (r_{OH}) y el ángulo de enlace hidrógeno-oxígeno-hidrógeno (θ_{HOH}) son fijos a los experimentales en la fase del vapor [46], es decir $r_{OH} = 0.9572\text{\AA}$ y $\theta_{HOH} = 104.52^\circ$. La energía potencial del sistema entre dos moléculas esta dada por contribuciones Lennard-Jones y una interacción electrostática, los parámetros se muestran en la Tabla 2.2.

	SPC	TIP4P/2005	TIP4P/ ϵ
$q_H(e)$	0.41	0.5564	0.527
$q_O(e)$	-0.82	-1.1128	-1.054
σ ($\text{\AA}$)	3.166	3.1589	3.165
ϵ (kcal/mol)	0.650	0.18521	0.7732
r_{OM} ($\text{\AA}$)		0.1546	0.105
θ°	109.47	104.52	104.52

Tabla 2.2. Muestra los parámetros correspondientes a Lennard-Jones, carga, distancias y ángulos de los modelos de agua SPC, TIP4P/ ϵ y TIP4P/2005.

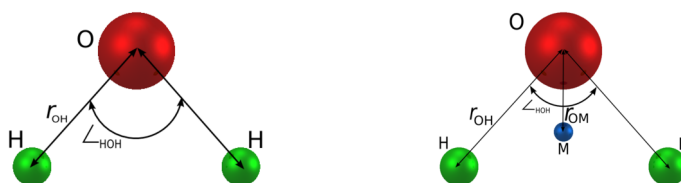


Figura 2.2. Muestra la geometría de los modelos de agua, la primer figura representa al modelo SPC, la segunda corresponde a los modelos TIP4P/ ϵ y TIP4P/2005).

2.2 Potencial de interacción

Como se mencionó antes un campo de fuerza se basa en un potencial de interacción por pares que describe la energía de interacción completa del sistema, es decir, la energía de interacción entre los sitios se puede dividir en las contribuciones de las interacciones intramolecular e intermolecular; el significado de estas contribuciones varía en función de la aplicación requerida. Las interacciones intramoleculares se dan entre átomos de la misma molécula, mientras que las interacciones intermoleculares es debido a los átomos de distintas moléculas.

2.2.1 Interacción intermolecular

Para calcular las interacciones dadas por los átomos de distintas moléculas se emplea el potencial de Lennard-Jones más Coulomb.

$$U_{LJ} + U_{Coulomb} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

donde ϵ_{ij} indica la profundidad del pozo del potencial, σ_{ij} es el diámetro efectivo de las moléculas también conocido como el radio de Vander Waals e indica que el potencial de Lennard-Jones se hace cero cuando $\sigma_{ij} = r_{ij}$, r_{ij} representa la distancia de separación entre la moléculas i y j , siendo $1/r_{ij}^{12}$ el termino que representa la interacción repulsiva entre las moléculas y está relacionado con el principio de exclusión de Pauli³ [50] cuando estas moléculas estan cerca una de la otra, mientras que el termino $1/r_{ij}^6$ representa la interacción atractiva del potencial, $1/4\pi\epsilon_0$ es conocida como la constante de Coulomb y q es la carga de las moléculas.

Los valores de σ_{ij} y ϵ_{ij} se obtienen usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [49, 51] que consisten en un promedio aritmético para calcular σ_{ij} y un promedio geométrico para ϵ_{ij}

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (2.2)$$

o bien por la regla de Berthelot el cual tiene que ver con el promedio geométrico de σ_{ij} y ϵ_{ij} .

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (2.3)$$

³El principio de exclusión de Pauli menciona que dos electrones en un átomo no deben tener los mismos cuatro números cuánticos iguales lo que implica que en un mismo orbital atómico sólo pueden coexistir dos electrones con espines opuestos.

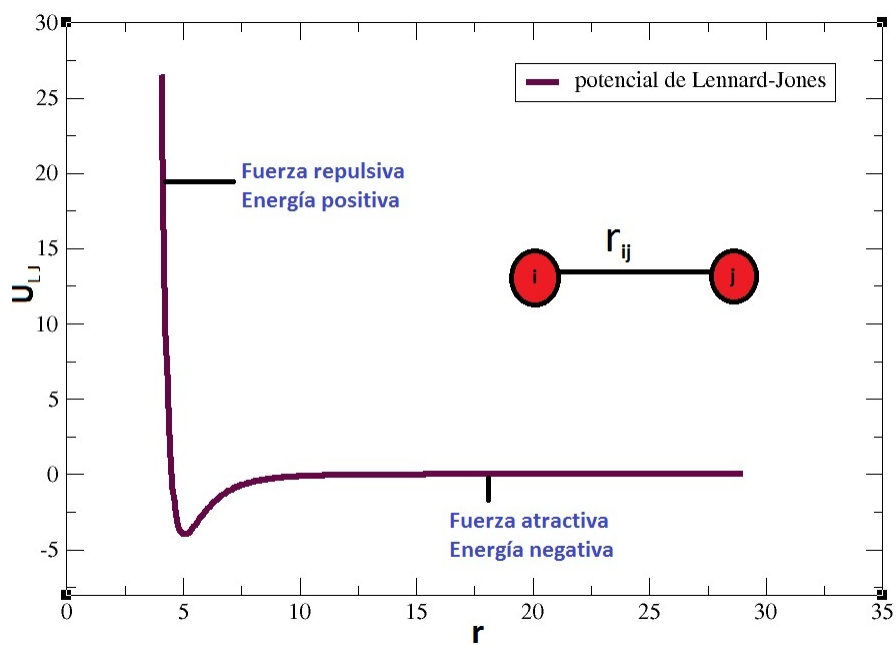


Figura 2.3. Potencial de Lennard-Jones

2.2.2 Interacción intramolecular

En este tipo de interacciones se emplean expresiones que describen las contribuciones entre átomos de la misma molécula. Las ecuaciones que representan las interacciones entre los enlaces de dos átomos de la molécula y el ángulo que existe entre tres moléculas están descritas en términos de un oscilador armónico:

$$U_{\text{enlace}} = \frac{\kappa_r}{2} (r - r_{eq})^2 \quad U_{\theta} = \frac{\kappa_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (2.4)$$

donde r_{eq} y θ_{eq} representan la distancia y el ángulo de equilibrio respectivamente y κ_r es la constante de proporcionalidad.

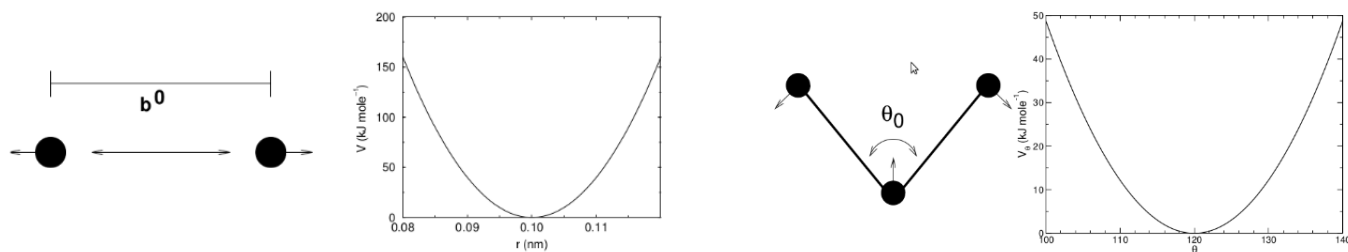


Figura 2.4. Representación del potencial de interacción debido la distancia entre dos átomos, así como el ángulo que existe entre tres átomos de la molécula.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se describe de manera sintetizada el procedimiento numérico empleado para la obtención de las propiedades del sistema de estudio con la finalidad de comparar con las reportadas experimentalmente de acuerdo al objetivo que se pretende alcanzar, para ello se dispone de la simulación molecular la cual es una herramienta numérica que tiene un doble propósito: brinda al teórico un sentido de la física del problema, y genera algunos resultados "exactos" que pueden usarse para probar la calidad de la teoría a construir [56]. Por lo que hoy en día los experimentos numéricos se han convertido en una práctica estándar para predecir las propiedades experimentales de los materiales que se obtienen en un laboratorio, además predice aquellos experimentos que representan cierta complejidad.

Principalmente la simulación consiste de un modelo molecular que emita la interacción entre las moléculas del sistema de estudio (conocido como input principal del programa de simulación); los métodos tradicionales incluyen el método de Dinámica Molecular (DM) y de Monte Carlo (MC), el primero consiste en una técnica determinista en el desarrollo temporal de los movimientos moleculares que se simulan siguiendo la mecánica clásica, mientras que el segundo es de carácter estocástico, proceso que involucra probabilidades, es decir, los desplazamientos moleculares se eligen al azar [56]. En esta sección se hace hincapié al método de Dinámica Molecular con el objetivo de fomentar los cálculos que permiten obtener los objetivos de este trabajo.

3.1 Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular es un método computacional diseñado para modelar sistemas físicos reales a nivel microscópico, en tiempo y distancias, y por lo tanto es una técnica ideal para apreciar el comportamiento molecular de varios procesos físicos [54]. Éste método resuelve numéricamente las ecuaciones de movimiento de la mecánica Newtoniana en cada paso de tiempo durante la simulación, permite obtener tanto propiedades del sistema en equilibrio como fuera de él.

A continuación se describe de forma general los pasos importantes para realizar un programa de Dinámica Molecular.

Considerando la segunda ley de Newton para un sistema de N partículas tenemos que

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} \quad (3.1)$$

donde $\mathbf{F}_i$ es la fuerza ejercida sobre la i -ésima partícula debido a un potencial por pares del cual se hablara más adelante, por otro lado sabemos que un campo de fuerza es conservativo si se cumple:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla U_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.2)$$

donde $\nabla U_i(\mathbf{r}_i)$ es el gradiente del campo escalar $U_i(\mathbf{r}_i)$ (también conocido como potencial de interacción); siendo éste la suma de las interacciones sobre la i -ésima partícula:

$$U_i(\mathbf{r}_i) = U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_j U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{j,k} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.3)$$

donde $U_1(\mathbf{r}_i)$ es un potencial debido a un campo externo, el segundo termino se debe a un potencial por pares, es decir la fuerza de interacción entre dos partículas la i -ésima sobre la j -ésima, y el tercer termino es debido a las fuerzas de interacción entre tres partículas, la k -ésima sobre las dos primeras partículas i -ésima y j -ésima [1].

Comparando las ecuaciones (3.1) y (3.2) tenemos que

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = -\nabla U_i(\mathbf{r}_i)$$

Al resolver estas ecuaciones numéricamente se encuentra la posición $\mathbf{r}_i$, velocidad $\mathbf{v}_i$ y aceleración $\mathbf{a}_i$ de las partículas del sistema de estudio a un tiempo posterior al tiempo inicial ($t_0 + \Delta t$), mediante algoritmos de integración.

3.1.1 Algoritmos de integración

La finalidad de usar algoritmos de integración consiste en la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton mediante una expansión en la serie de Taylor; por ejemplo: la función $G(x)$ la cual se puede expandir en incrementos de δx .

$$G(x + \delta x) = G(x) + \frac{G^{(0)}(x)}{0!} \delta(x)^0 + \frac{G^{(1)}(x)}{1!} \delta(x)^1 + \frac{G^{(2)}(x)}{2!} \delta(x)^2 + \dots + \frac{G^{(n)}(x)}{n!} \delta(x)^n$$

Aplicando éste método para las posiciones $\mathbf{r}_i(t)$ y velocidades $\mathbf{v}_i(t)$ dependientes del tiempo

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b}_i(t) \delta t^3 + \dots$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{b}_i(t) \delta t^2 + \dots$$

en estas ecuaciones δt representa una variación infinitesimal en el tiempo, para pasar a incrementos discretos en el tiempo se hace uso de un tiempo finito Δt , por lo cual se obtiene:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + \dots \quad (3.4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^2 + \dots$$

Existen una gran variedad de algoritmos que permiten llevar a cabo una simulación los cuales aplican el criterio antes mencionado para la obtención de las posiciones y velocidades de las partículas del sistema de interés entre los cuales se encuentra el algoritmo de Verlet y de Leap-Frog que son descritos a continuación.

Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet es uno de los algoritmos ampliamente utilizados para resolver las ecuaciones de movimiento, éste algoritmo consiste en expandir las posiciones de las partículas en un tiempo $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$ en una serie de Taylor tal como la ecuación (3.4), de manera que obtenemos:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) + \dots \quad (3.5)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}_i(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) - \dots \quad (3.6)$$

donde el término $O(\Delta t^4)$ representa los errores debido al truncamiento hasta el tercer orden. Al sumar estas dos últimas ecuaciones se tiene:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) + \dots$$

las derivadas se toman hasta el segundo orden debido a que físicamente se conocen propiedades de este orden de acuerdo a la mecánica clásica, entonces la expresión para evolucionar la nueva posición de la partícula en un tiempo posterior es:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (3.7)$$

En este algoritmo no se emplea la velocidad para obtener la nueva posición, sin embargo, resulta interesante conocer la velocidad de cada una de las partículas para el cálculo de las propiedades del sistema, podemos encontrar la velocidad de la partícula en un tiempo t restando las ecuaciones (3.5) y (3.6) de manera que se obtiene:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.8)$$

Algoritmo de Leap-Frog

El algoritmo de Leap-frog también conocido como salto de rana es uno de los muchos algoritmos equivalentes a Verlet y el más simple. Este algoritmo evalúa las velocidades $\mathbf{v}_i$ en un tiempo medio $t \pm (\Delta t/2)$ y las utiliza para calcular las nuevas posiciones.

Para deducir el algoritmo de Leap-Frog se realiza el mismo procedimiento utilizado en Verlet, iniciamos por definir a las velocidades en pasos de tiempo semienteros de la siguiente manera:

$$\mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) \equiv \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t}$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \equiv \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t}$$

de ésta última ecuación se obtiene inmediatamente una expresión para las nuevas posiciones basadas en las anteriores posiciones y velocidades:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (3.9)$$

para actualizar la velocidades se hace uso del algoritmo de Verlet, de modo que la velocidad ahora estara dada por:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t \quad (3.10)$$

Como este algoritmo se deriva del algoritmo de Verlet las trayectorias son idénticas, en la ecuación (3.10) puede verse que las velocidades no son definidas en el mismo tiempo que las posiciones por lo que la energía cinética y potencial no están definidas en el mismo tiempo, así mismo en este algoritmo de integración no se puede calcular la energía total.

3.1.2 Condiciones iniciales

Al comenzar una simulación, el sistema debe contar con una configuración inicial que consiste en dar la posición y velocidad a cada una de las N partículas y la cual debe asignarse de tal forma que el sistema se encuentre lo más cerca posible al estado de equilibrio. Así la manera de situar las posiciones de las partículas es colocándolas en un arreglo definido esto para evitar posibles traslapes entre ellas, además este arreglo se fundirá al inicio de la propagación del sistema para encontrar el equilibrio del fluido simulado una vez alcanzado sus valores típicos de temperatura y densidad.

En nuestras simulaciones se usa una configuración inicial en un arreglo cristalino FCC (Face Centered Cubic lattice); que es útil para simular líquidos o sistemas coloidales densos. Los posibles valores para el número de partículas del sistema de estudio esta restringido por $N = 4n^3$, donde n es un número entero positivo, de tal manera que las simulaciones se hacen con un número determinado de átomo [55]: 4, 32, 108, 256, 500,864, y así sucesivamente, es decir; una caja de simulación

se realiza mediante la replicación de una celda unitaria n en cada dirección. Después de asignar las posiciones de las partículas se les asigna una velocidad inicial la cual será escogida al azar por medio de una distribución gaussiana de Maxwell-Boltzman.

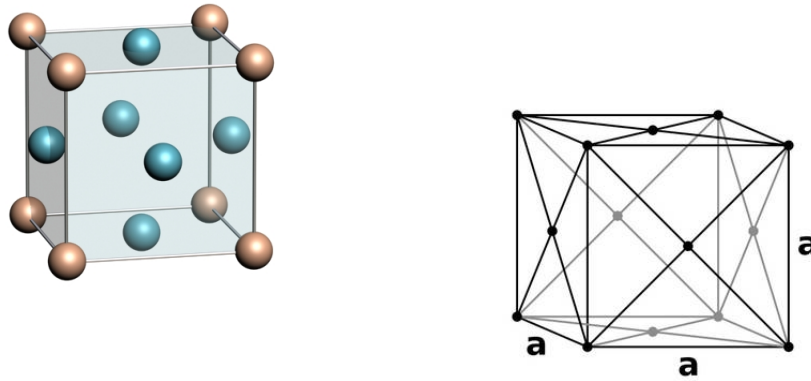


Figura 3.1. Configuración inicial de nuestro sistema de estudio en un arreglo cristalino FCC

3.1.3 Condiciones periódicas a la frontera

La forma clásica para minimizar los efectos de borde en un sistema finito es aplicando condiciones periódicas a la frontera, estas condiciones consisten en hacer una réplica exacta de una celda central en todas las direcciones, conocidas como celdas imágenes formando una red infinita, estas celdas imágenes contienen el mismo número de partículas que la celda central y durante la simulación se mueven de igual manera que las partículas contenidas en esta celda, es decir, si una partícula abandona la celda central por una de sus caras inmediatamente una de las partículas de la celda imagen entra por el lado opuesto, así se genera un sistema periódico infinito.

El uso de condiciones periódicas a la frontera requieren la evaluación de la fuerza y la energía del sistema que se ejerce sobre cada una partícula debido a todas las demás; por lo que el tiempo de cómputo es muy costoso al llevar a cabo una simulación como es la Dinámica Molecular; una manera para reducir este tiempo es mediante la *convención de la mínima imagen*, esta convención toma en cuenta las interacciones de una partícula de la celda central respecto con una de la celda imagen, debido que se considera a una partícula centrada en el centro de una región que tiene el mismo tamaño y forma que la caja de simulación básica, es decir, de la celda principal [1].

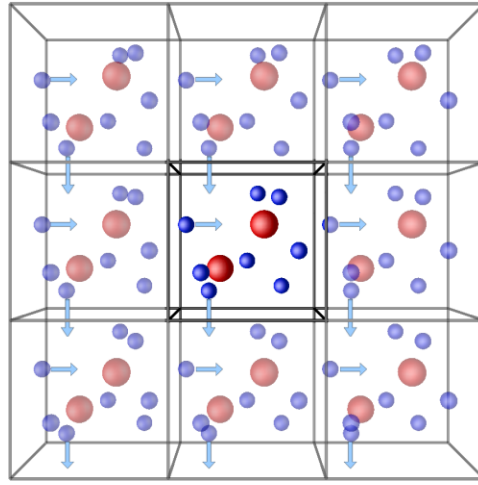


Figura 3.2. Representación de las condiciones de frontera.

3.1.4 Truncamiento del potencial

Como se mencionó con anterioridad el tiempo de cómputo es muy costoso durante una simulación de Dinámica Molecular al evaluar las fuerzas de cada una de las partículas del sistema, por lo cual otra forma de reducir este tiempo es utilizando el truncamiento del potencial, el cual consiste en considerar el potencial de interacción hasta una cierta distancia R_c conocido como radio de corte de tal forma que a distancias mayores el potencial se considere nulo, es decir:

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} u(\mathbf{r}), & r \leq R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases}$$

Este radio de corte queda restringido debido al criterio de la mínima imagen, para valores menores o iguales a la mitad de la caja de simulación, $R_c \leq L/2$, por lo que la pérdida de información debida a este truncamiento se puede compensar agregando correcciones de largo alcance, en donde se considera a la función de distribución radial igual a uno, es decir, $g(r) = 1$ para $r > R_c$ [56].

Adicionalmente se puede considerar la implementación de un radio de lista de vecinos R_l propuesta por Verlet [56], la cuál debe ser mayor que el radio de corte, $R_l > R_c$, para tomar en cuenta aquellas interacciones que contribuyen en la eficiencia del cálculo de las fuerzas de las partículas que están dentro de la distancia $R_l - R_c$ puesto que a distancias mayores de $R_l - R_c$ ésta lista se actualiza.

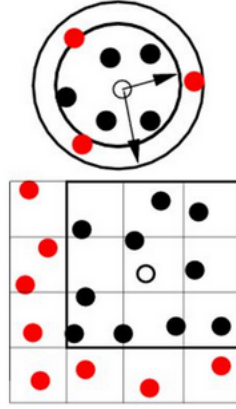


Figura 3.3. Lista de vecinos para la partícula i , donde r es el radio de corte y $r+\Delta r$ es el radio de lista.

3.2 Método de Sumas de Ewald

El método de sumas de Ewald fue propuesto por Paul Ewald en 1921 al permitir la eficiencia de los cálculos de las sumas de red usadas en física del estado sólido, lo cual parece apropiado para las simulaciones de cristal y puede ser la mejor opción para la simulación de sistemas moleculares orgánicos [57], consiste en una técnica para resumir las interacciones de largo alcance entre las partículas y todas sus imágenes periódicas infinitas en el espacio de Fourier.

Las sumas de Ewald se basan en la división de la energía potencial de interacción, es decir, tienen como característica principal en transformar una serie lenta y condicionalmente convergente en la suma de dos series rápidamente convergentes más un término convergente, la cual está descrita por [58]:

$$U_{Ewald} = U^r + U^m + U^o \quad (3.11)$$

donde U^r corresponde al espacio real, U^m en el espacio recíproco (imaginario o de Fourier) y el término constante U^o es la autoenergía que es una corrección a la autointeracción de una partícula consigo misma y que fue tomada en cuenta en el primer término de la ecuación 3.11. Otra manera de representar estas sumas es:

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1 - G(r)}{r} \quad (3.12)$$

en donde las expresiones $G(r)/r$ y $1 - G(r)/r$ son representadas en el espacio real, siendo la diferencia entre estos la convergencia, es decir, la tendencia al cero, en donde el primer termino converge más rápido que el segundo, la forma para acelerar la convergencia del segundo termino es mediante el uso de la transformada de Fourier que esta dada en el espacio recíproco.

La contribución de la interacción electrostática para cada uno de estos terminos esta dada por:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N'} \sum_{\mathbf{n}} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha \mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}})}{\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}} \quad (3.13)$$

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-(\pi \mathbf{m}/\alpha)^2 + 2\pi i \mathbf{m} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))}{\mathbf{m}^2} \quad (3.14)$$

$$U^o = \frac{-\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (3.15)$$

donde V es el volumen de la caja de simulación, $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ representa el vector en el espacio recíproco, $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$ es la función error complementaria y ésta decrece monótonamente cuando incrementa x , α es el factor de eficiencia computacional [60], conocido también como factor de decaimiento el cual permite modular la convergencia del potencial.

Esto se cumple para sistemas largos de orden $O(N^2)$, sin embargo, recientemente se ha mejorado éste método a través del desarrollo de métodos alternativos para sistemas grandes entre los cuales se encuentran: el método rápido de Fourier Poisson (FFP), partícula-partícula, partícula malla (PPPM) y partícula malla Ewald (PME), esta última será descrita a continuación.

3.2.1 Partículas Malla Ewald (PME)

Este método es propuesto por Tom Darden [59] ha sido desarrollado para acelerar el cálculo de la parte del potencial electrostático en el espacio recíproco (U^m) de la suma de Ewald [60].

La suma dada en el espacio recíproco se calcula mediante la transformada de Fourier usando el algoritmo 3D-FFT con una sobrecarga que crece como $N \log(N)$, por lo tanto PME es un sistema de $O(N \log(N))$ [58]. Reescribiendo la ecuación (3.12) se tiene:

$$U^m = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \frac{\exp(-(\pi \mathbf{m}/\alpha)^2)}{\mathbf{m}^2} S(\mathbf{m}) S(-\mathbf{m}) \quad (3.16)$$

donde $S(\mathbf{m})$ es conocido en cristalografía de proteínas como **factor de estructura** [61], el cual está definido como:

$$S(\mathbf{m}) = \sum_{k=1}^N q_k \exp(2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_k)$$

Aproximando este factor de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{m}) &\simeq \tilde{S}(\mathbf{m}) = \sum_{k_1, k_2, k_3} Q(k_1, k_2, k_3) \exp \left(2\pi i \left(\frac{m_1 k_1}{K_1} + \frac{m_2 k_2}{K_2} + \frac{m_3 k_3}{K_3} \right) \right) \\
 &= F(Q)(m_1, m_2, m_3)
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

donde $F(Q)$ se calcula mediante $3D - FFT$ para la matriz tridimensional de carga Q quien es obtenida mediante la interpolación de las cargas puntuales en una red uniforme de magnitud $K_1 \times K_2 \times K_3$ que llena la celda de simulación. La interpolación de las cargas se hace mediante la función de interpolación B-splin [59] la cual es suave y permite una mayor precisión simplemente aumentando el orden de interpolación.

Capítulo 4

Resultados

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las propiedades de transporte y dieléctricas para la solución acuosa agua-acetonitrilo después de realizar simulaciones numéricas empleando la metodología descrita en el Capítulo 3, en donde se tomó en cuenta la representación United-Atom para modelar a la molécula de acetonitrilo mediante seis campos de fuerza: ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE, para modelar a la molécula de agua se emplearon los modelos SPC, TIP4P/2005 y TIP4P/ ϵ . Las propiedades que se calcularon fueron: densidad, constante dieléctrica, momento dipolar, difusión y viscosidad de corte, los datos obtenidos son comparados con los datos experimentales [13, 12].

Las simulaciones numéricas fueron del tipo Dinámica Molecular en el ensamble isotérmico-isobárico (NPT), se realizaron simulaciones usando una configuración cúbica y una caja de simulación paralelepípeda con la intención de ver la formación de dominios moleculares. En el caso de las simulaciones en donde se dispuso de una configuración cúbica se consideró: $N = 1000$ moléculas de las cuales se fue variando la fracción molar de acetonitrilo ($\chi_{CH_3CN} = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$ y 1.0) a temperatura $T = 298.15K$ y a una atmosfera de presión ($P = 1$ atm); la temperatura y presión se mantuvieron al usar el termostato v-rescale y el barostato de Berendsen, respectivamente; las ecuaciones de movimiento se resolvieron con el algoritmo de Leap-Frog a un tiempo de 2 fs, empleando para ello los campos de fuerza del acetonitrilo y agua mencionados anteriormente. En el caso de la configuración paralelepípeda se aumenta el tamaño de la caja de simulación y número de moléculas a $N = 2000$ manteniendo presión y temperatura a las mismas condiciones que se consideraron en la caja cúbica, para estas simulaciones sólo se emplearon los modelos ANL, Guardia y TraPPE para el modelado de la molécula de acetonitrilo y se consideró el modelo TIP4P/ ϵ para la molécula de agua en este caso se uso un tiempo de 1 fs para resolver las ecuaciones de movimiento.

Resultados obtenidos en una caja cúbica.

Como primer punto se presentan los resultados obtenidos de simulación numérica para las propiedades de densidad, constante dieléctrica, momento dipolar, difusión y viscosidad de corte de la mezcla binaria agua-acetonitrilo en donde se hizo uso de una configuración cúbica y los distintos campos de fuerza para modelar a la molécula de acetonitrilo y a la molécula de agua mencionados líneas arriba.

Densidad

En la Figura 4.1 se indican los datos obtenidos de la densidad versus concentración molar de acetonitrilo, el primer gráfico de esta figura muestra los datos obtenidos con el modelo SPC para modelar a la molécula de agua y los distintos campos de fuerza para modelar a la molécula de acetonitrilo ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE, al comparar los datos obtenidos de simulación molecular con los datos experimentales (líneas y círculos de color negro) se puede ver que los datos obtenidos con los modelos Anta, Guardia y OPLS quedan debajo del experimento, mientras que los modelos ANL y Edwards quedan por arriba de los datos experimentales, al comparar con el modelo de TraPPE se ve que a concentraciones menores de 0.75 ($\chi_{CH_3CN} < 0.75$) los datos quedan subestimados y a fracción mol mayor a 0.75 ($\chi_{CH_3CN} > 0.75$) los datos se ajustan a los experimentales. El segundo gráfico corresponde a los datos obtenidos con el modelo TIP4P/2005 del agua y los distintos campos de fuerza para el modelado de la molécula de acetonitrilo, comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales (líneas y círculos de color negro) se puede ver que los datos adquiridos con los modelos Anta, Guardia y OPLS quedan debajo del experimento, sin embargo al comparar con los datos conseguidos con el modelo SPC del agua estos mejoran, los modelos ANL y Edwards quedan por arriba del experimento, al comparar los datos obtenidos con el modelo de TraPPE vemos que los datos se ajustan bien al experimento. El último gráfico de la Figura 4.1 corresponde a los datos obtenidos con el modelo TIP4P/ ϵ del agua y los distintos modelos para el acetonitrilo mencionados anteriormente, comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales (líneas y círculos de color negro) se puede ver que el comportamiento es similar a los obtenidos con el modelo TIP4P/2005, es decir, los modelos Anta, Guardia y OPLS quedan debajo de los datos experimentales, y los modelos ANL y Edwards quedan por arriba del experimento, mientras al comparar los datos obtenidos con el modelo de TraPPE vemos que los resultados se ajustan bien al experimento.

Constante dieléctrica

A continuación en la Figura 4.2 se muestran los datos obtenidos de la constante dieléctrica versus concentración molar de acetonitrilo de la mezcla binaria agua-acetonitrilo, en donde se han usado los distintos modelos de la molécula de agua así como los diferentes campos de fuerza para el acetonitrilo mencionados con anterioridad. En el caso de comparar los datos obtenidos con el modelo SPC del agua y los datos reportados experimentalmente (ver primer gráfico de la Figura 4.2) se observa que todos los datos obtenidos quedan por debajo del experimento quedando muy por debajo los datos correspondientes al modelo OPLS, el campo de fuerza ANL presenta subestimaciones en concentraciones de 0.5 y 0.75 de acetonitrilo, para concentraciones de 0.9 y 1.0 los datos se ajustan bien al experimento. Por otra parte, los resultados obtenidos con el modelo TIP4P/2005 del agua y los campos de fuerza ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE

para modelar a la molécula de acetonitrilo son presentados en el segundo gráfico de la Figura 4.2, al comparar estos datos con los datos reportados en la literatura (líneas y círculos de color negro) se puede observar que quedan por debajo, esto podría deberse a que este modelo de agua no reproduce bien el valor de la constante dieléctrica del agua pura, el modelo que más se aleja de los datos experimentales corresponde al campo de fuerza OPLS, el modelo ANL es el que menos se aleja respecto a los experimentales presentando una subestimación a concentraciones de 0.9 y 1.0 de acetonitrilo. El tercer gráfico de la Figura 4.2 corresponde a los resultados obtenidos con el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua y los diferentes campos de fuerza para el acetonitrilo mencionados anteriormente, al comparar con los datos experimentales se puede ver que los resultados obtenidos con el campo de fuerza OPLS quedan muy por debajo del experimento, los campos de fuerza Anta, Edwards y Guardia a concentraciones menores de 0.25 de acetonitrilo presentan un comportamiento similar, sin embargo, estos datos quedan por debajo del experimento así como en las demás concentraciones de acetonitrilo en la solución acuosa. Los datos estimados con el modelo de TraPPE a concentraciones menores de 0.5 presentan un buen ajuste con los experimentales y a concentraciones mayores de 0.5 de acetonitrilo quedan por debajo, respecto a los datos obtenidos con el campo de fuerza ANL puede ver que estos se acoplan a los experimentales, no obstante a concentraciones entre 0.25 y 0.75 de acetonitrilo los datos se sobreestiman.

Viscosidad de corte

Se presenta en la Figura 4.3 los datos obtenidos de la viscosidad de corte versus concentración molar de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo. Comparando los datos conseguidos con los modelos SPC, TIP4P/2005 y TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua y los campos de fuerza ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo con los datos reportados experimentalmente (líneas y círculos de color negro), puede verse que en todos los casos quedan debajo de estos, es decir, en el primer gráfico de la Figura 4.3 corresponde a los datos conseguidos con el modelo SPC del agua y los distintos modelos de acetonitrilo, como ya se ha mencionado anteriormente que al comparar con los datos experimentales se observa que todos los resultados obtenidos quedan por debajo del experimento, sin embargo, la viscosidad para el agua pura queda por arriba del dato experimental y el reportado numéricamente en la literatura [47]; este mismo comportamiento ocurre cuando se utilizan los modelos de agua TIP4P/2005 y TIP4P/ ϵ los cuales corresponden al segundo y tercer gráfico de la Figura 4.3 respectivamente. En los gráficos de la Figura 4.3 los modelos que mas se alejan respecto del valor experimental corresponden a los campos de fuerza Anta, Guardia, OPLS y TraPPE, por otra parte como se puede ver los modelos ANL y Edwards se alejan menos de los datos reportados experimentalmente, por tanto hasta el momento no se cuenta con un modelo molecular para obtener la viscosidad de corte de la mezcla binaria agua-acetonitrilo.

En la Figura 4.4 se muestra una comparación de los resultados estimados de constante dieléctrica contra densidad, constante dieléctrica versus momento dipolar y la difusión contra la concentración molar de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo, los gráficos de esta figura corresponden a los datos obtenidos con el modelo TIP4P/ ϵ del agua y los distintos campos de fuerza de acetonitrilo. El primer gráfico de la Figura 4.4 indica una relación entre la constante dieléctrica y la densidad de la mezcla binaria agua-acetonitrilo, como puede verse al comparar los datos obtenidos de la densidad con el campo de fuerza de TraPPE y los datos experimentales (líneas y círculos de color negro) a densidades menores de 900 kg/m^3 quedan subestimados y a densidades mayores de 900 kg/m^3 los datos se ajustan a los experimentales; sin embargo, los datos obtenidos de esta propiedad respecto a los demás modelos de acetonitrilo (ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS) quedan por debajo del experimento, siendo el modelo de ANL el que más se aleja, recordemos que en el tercer gráfico de la Figura 4.2 este campo de fuerza se ajusta a la constante dieléctrica aunque no en su densidad (ver tercer gráfico de la Figura 4.1) por ello este comportamiento a la hora de comparar la constante dieléctrica versus densidad. Posteriormente el segundo gráfico de la Figura 4.4 corresponde a los datos obtenidos de constante dieléctrica frente al momento dipolar de la mezcla binaria agua-acetonitrilo, se puede distinguir que los campos de fuerza que tienen a generar un momento dipolar alto corresponden a los modelos de Edwards, ANL y TraPPE por tal motivo genera idea del porque el campo que se ajusta bien a la constante dieléctrica es el modelo ANL. El tercer gráfico de la Figura 4.4 muestra la difusión de acetonitrilo contra la concentración molar de éste en la solución acuosa agua-acetonitrilo, en este gráfico se percibe que los modelos que presentan un comportamiento similar corresponden a los modelos de Guardia y ANL los cuales se tomarán de referencia para comparar los resultados obtenidos con los demás modelos de acetonitrilo debido a que hasta el momento no se tiene información reclutada respecto a los datos experimentales de esta propiedad por tal motivo no podemos tener una referencia experimental; comparando los resultados obtenidos con el modelo de TraPPE y los mencionados anteriormente vemos que a concentraciones entre 0.25 y 0.75 quedan por debajo, tendiendo a subir a concentraciones mayores de 0.75, por otra parte los datos que conciernen al modelo de Edwards a concentraciones menores de 0.5 quedan sobreestimadas y a concentraciones mayores que esta quedan por debajo de los modelos de referencia, los valores obtenidos de la difusión al emplear los modelos de Anta y OPLS quedan por arriba de los modelos que se han considerado como referencia.

Posteriormente se realizaron simulaciones variando la temperatura de 288.15 y 308.15 K empleando los modelos TIP4P/ ϵ y TraPPE para modelar a la molécula de agua y acetonitrilo, respectivamente; esto se hizo debido a que los resultados obtenidos anteriormente con estos modelos a temperatura $T = 298.15 \text{ K}$ se aproximaron bien a los datos experimentales de densidad y constante dieléctrica, aunque en viscosidad queda por debajo del experimento por lo cual también ha sido de interés en este trabajo variar la temperatura del sistema para revisar el comportamiento de las propiedades estudiadas en este trabajo de investigación, los datos corresponden a los gráficos de la Figura 4.5. Como primer punto se comenzará por comparar los datos obtenidos de la densidad, constante dieléctrica y viscosidad a temperatura de 288.15 K (gráficos izquierdos de la Figura 4.5) con los datos reportados en la literatura y como segundo paso se hablará de la comparación de estas propiedades pero ahora con los datos obtenidos a temperatura de 308.15 K .

Al comparar los datos conseguidos de la densidad a temperatura de 298.15 K con los experimentales se ve que estos presentan un buen comportamiento a concentraciones menores de 0.25 y mayores de 0.75 de acetonitrilo, presentando una subestimación a concentraciones entre 0.25 y

0.75, sin embargo, a una concentración de 0.5 de acetonitrilo el valor de la densidad concuerda con el valor experimental; en el caso de comparar los datos obtenidos de constante dieléctrica con los reportados experimentalmente se observa que estos quedan por debajo de los experimentales y al comparar los resultados obtenidos de viscosidad con los datos experimentales se ve que estos quedan por debajo. Por otra parte, al comparar los datos calculados a una temperatura de 308.15 K (gráficos de lado derecho de la Figura 4.5) se puede ver que para los datos de la densidad se ajustan bien a los datos experimentales presentando sobreestimaciones a concentraciones entre 0.25 y 0.75 de acetonitrilo; los valores obtenidos de la constante dieléctrica quedan por debajo del valor experimental, presentando subestimaciones a concentraciones menores de 0.5 de acetonitrilo y a concentraciones mayores de esta concentración los datos se alejan más de los experimentales, es decir están por debajo. En cuanto a los datos obtenidos de la viscosidad de corte para la mezcla se observa que los datos siguen quedando por debajo de los experimentales, sin embargo a una concentración de 0.25 de acetonitrilo el valor se ajusta con el reportado experimentalmente.

Resultados obtenidos en una caja pralelepípeda.

Como segundo punto de este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos de las propiedades: densidad, constante dieléctrica y viscosidad de corte de la mezcla binaria agua-acetonitrilo mediante simulación numérica, empleando una caja paralelepípeda y los campos de fuerza ANL, Guardia y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo, así como, el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua¹.

A continuación en las siguientes figuras se muestran dos gráficos de las propiedades obtenidas debido a que se realizaron simulaciones numéricas del tipo de Dinámica Molecular considerando el método PME en la parte de Coulomb usando las reglas de combinación Lorentz-Berthelot, y por otra parte, se realizaron simulaciones empleando éste método tanto en la parte de Coulomb como en las interacciones de Lennard-Jones usando las reglas de combinación geométrica; los resultados obtenidos se comparan con los datos experimentales reportados en la literatura y posteriormente se comparan los dos gráficos con la finalidad de ver las variaciones entre los datos obtenidos de acuerdo a las condiciones con las que se envió la configuración.

Densidad

En la Figura 4.6 se indican los datos obtenidos de la densidad versus concentración molar de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo, el primer gráfico muestra los resultados obtenidos con el método de sumas de Ewald (PME) en el potencial de Coulomb y el segundo gráfico corresponde a los datos adquiridos con este mismo método pero ahora aplicado al potencial total de interacción, es decir, tanto en la parte de Coulomb como en el de Lennard-Jones. Comparando los resultados obtenidos en el primer gráfico de la figura 4.6 con los datos reportados experimentalmente, se observa que los datos obtenidos con los campos de fuerza ANL y Guardia se alejan más de los experimentales, quedando uno por arriba y el otro por debajo de estos, respectivamente, por

¹En este caso se considera el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula del agua porque fue el mejor modelo que obtuvo los mejores resultados de los datos experimentales en una configuración cúbica respecto a las propiedades termodinámicas junto con el campo de fuerza de TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo.

otra parte los datos conseguidos con el campo de fuerza de TraPPE se ajustan bien a los datos experimentales. Posteriormente, se hace la comparación de los datos obtenidos con el segundo gráfico de la Figura 4.6, en este caso los datos obtenidos con el campo de fuerza ANL quedan arriba de los experimentales y el modelo de Guardia por debajo de estos (el comportamiento es análogo a los datos obtenidos en el primer gráfico); en el caso de los resultados obtenidos con el campo de fuerza TraPPE quedan subestimados a los datos experimentales, este comportamiento es debido al uso del método PME en la parte de Coulomb y Lennard-Jones puesto que los parámetros de los distintos campos de fuerza para el acetonitrilo fueron reportados para adquirir ciertas propiedades (ver Capítulo 2), además, estos parámetros fueron ajustados precisamente con el método de sumas de Ewald PME en la parte de Coulomb, por lo tanto al comparar ambos gráficos existe una diferencia del 2% en los resultados obtenidos.

Constante dieléctrica

En la Figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos de la constante dieléctrica para la solución acuosa agua-acetonitrilo, variando la concentración de acetonitrilo en la solución. El primer gráfico de la Figura 4.7 corresponde a los datos obtenidos con el método PME en la parte de Coulomb, comparando con los datos experimentales se observa que los datos obtenidos con el modelo de Guardia queda por debajo de estos a concentraciones mayores de 0.1 de acetonitrilo, sin embargo, a esta concentración de 0.1 el dato queda subestimado al experimento; respecto a los resultados obtenidos con los modelos ANL y TraPPE presentan un ajuste con el experimento a una concentración de 0.25 de acetonitrilo, a bajas concentraciones de 0.25 los datos quedan sobreestimados al experimento, mientras que a concentraciones mayores de esta los datos de TraPPE quedan por debajo de los experimentales; los datos correspondientes al modelo de ANL se ajustan a los datos experimentales. Analizando de forma similar los resultados obtenidos en el segundo gráfico de la Figura 4.7 con los datos experimentales, se ve que el modelo de Guardia sigue quedando por debajo del experimento a concentraciones mayores de 0.1 de acetonitrilo, en el caso de los datos conseguidos con el modelo de TraPPE a concentraciones de 0.1 y 0.5 de acetonitrilo uno queda sobreestimado y el otro subestimado, respectivamente, sin embargo a concentraciones mayores de 0.5 de acetonitrilo los datos quedan por debajo del experimento; en el caso de los datos obtenidos con el campo de fuerza ANL a una concentración de 0.1 queda sobreestimado al experimento y a concentraciones mayores 0.5 de acetonitrilo los datos obtenidos presentan un comportamiento similar a los datos experimentales.

Viscosidad de corte

Finalmente en la Figura 4.8 se muestran los datos obtenidos de la viscosidad de corte en la solución acuosa agua-acetonitrilo empleando en el primer gráfico el método de PME en la parte de Coulomb y en el segundo los obtenidos con este mismo método aplicado tanto en la parte de Coulomb como en el de Lennard-Jones. Analizando los resultados obtenidos en el primer gráfico de la Figura 4.8 con los datos experimentales, se observa que todos los modelos quedan por debajo de estos, quedando el modelo de Guardia más alejado, para concentraciones mayores de 0.5 este modelo junto con los datos obtenidos del campo de fuerza de TraPPE presentan un comportamiento similar, los datos obtenidos con el modelo ANL quedan menos alejados respecto de los experimentales.

Por otra parte al analizar el comportamiento de los datos obtenidos en el segundo gráfico de la Figura 4.8 se puede ver que el comportamiento es similar a los obtenidos con el primer gráfico quedando menos alejado el campo de fuerza ANL, posteriormente TraPPE y finalmente Guardia respecto de los datos experimentales. Por lo que al comparar ambos gráficos las diferencias de los datos obtenidos son muy pequeñas representando el 2% de diferencia. Se puede concluir de estos resultados que aún no se cuenta con un campo de fuerza que pueda reproducir bien el valor de la viscosidad de corte a temperatura ambiente.

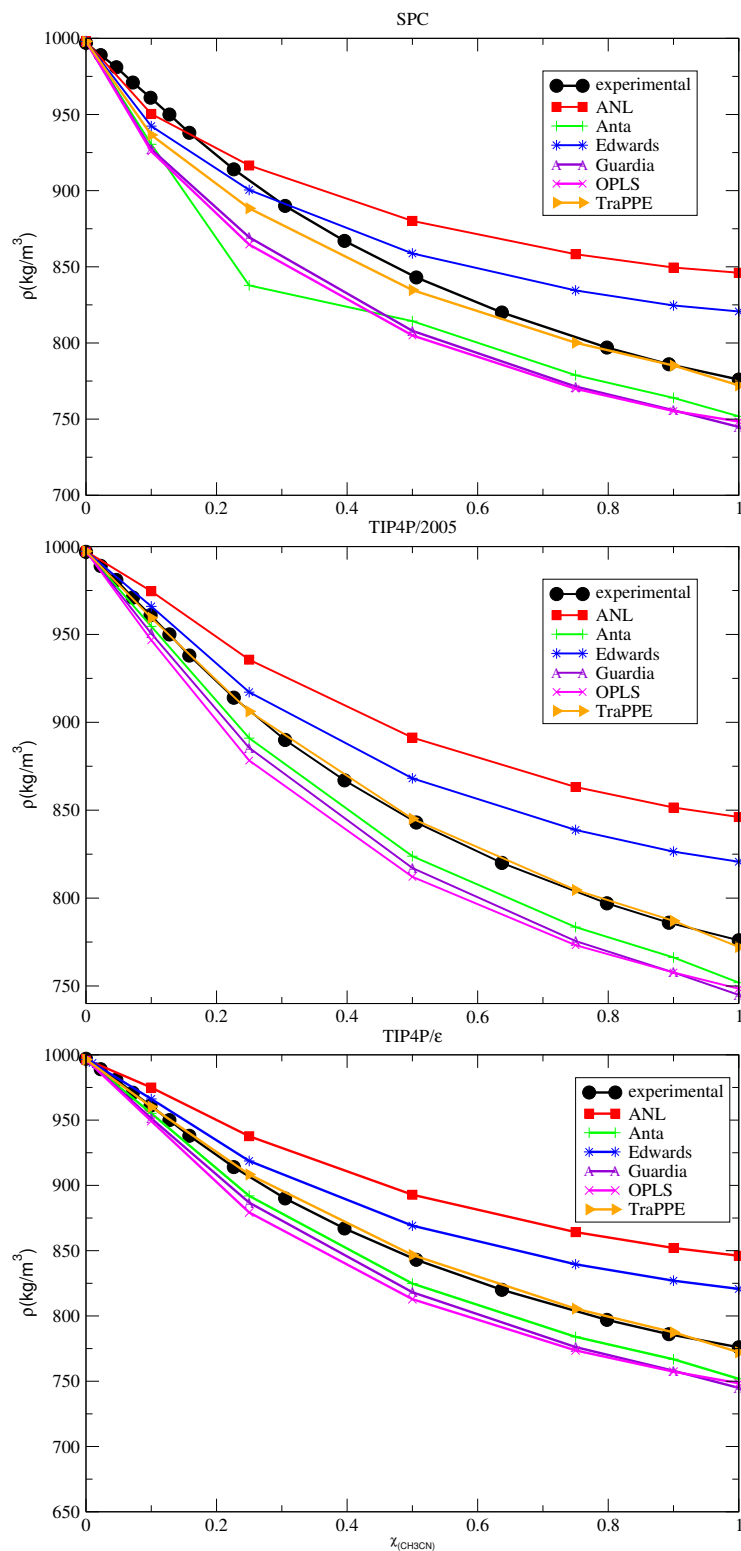


Figura 4.1. Muestra la densidad frente a la concentración de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo, donde 0 representa pura agua, 1 acetonitrilo puro y χ_{CH_3CN} indica la fracción molar de acetonitrilo en la mezcla, los datos experimentales se indican con líneas y círculos de color negro, usando los modelos SPC, TIP4P-2005 y TIP4P/ ϵ para el modelado de la molécula de agua y los campos de fuerza: ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo.

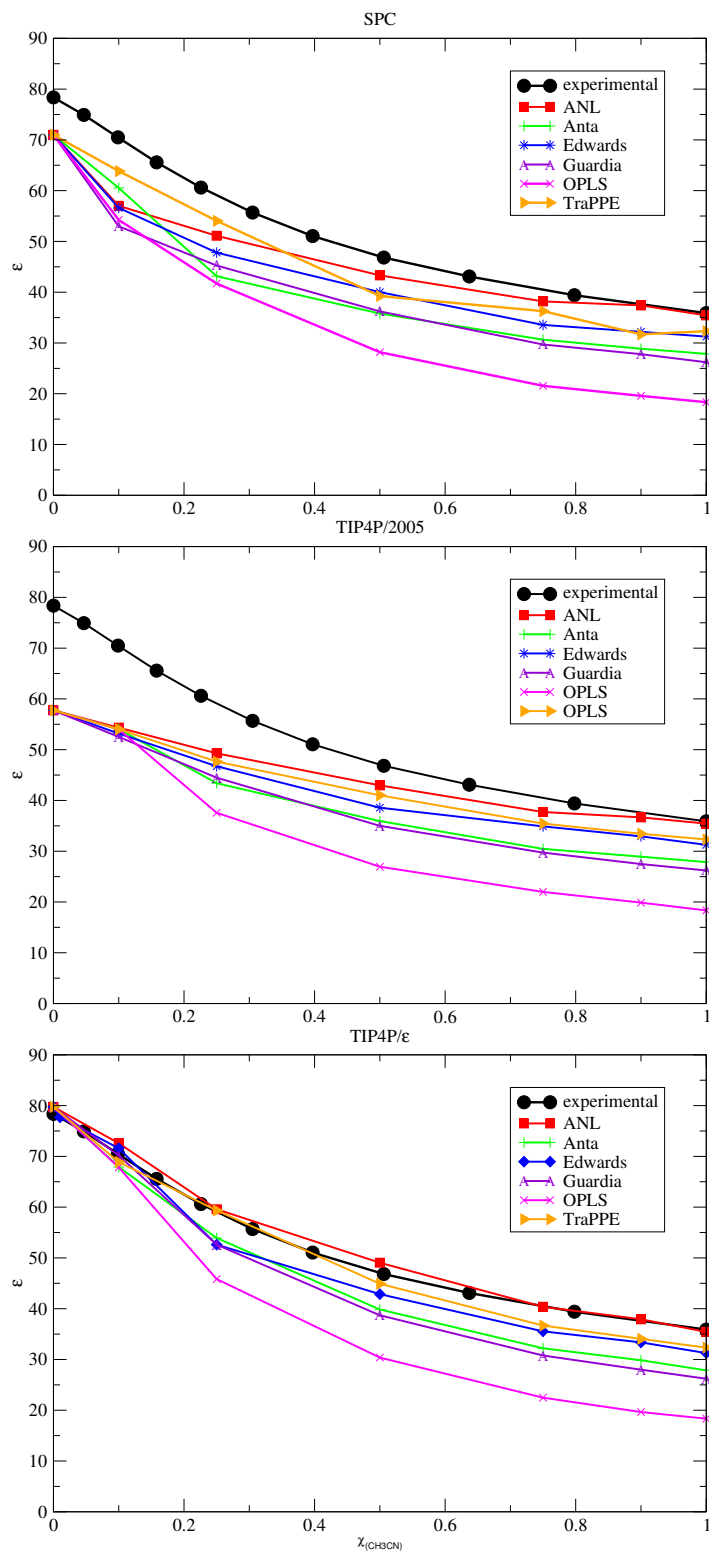


Figura 4.2. Muestra los datos obtenidos de la constante dieléctrica frente a fracción molar de la mezcla agua-acetonitrilo, donde 0 representa pura agua, 1 acetonitrilo puro y χ_{CH_3CN} indicala fracción molar de acetonitrilo en la mezcla, los datos experimentales se indican con líneas y círculos de color negro, usando los modelos SPC, TIP4P-2005 y TIP4P/ ϵ para el modelado de la molécula de agua y los campos de fuerza: ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo.

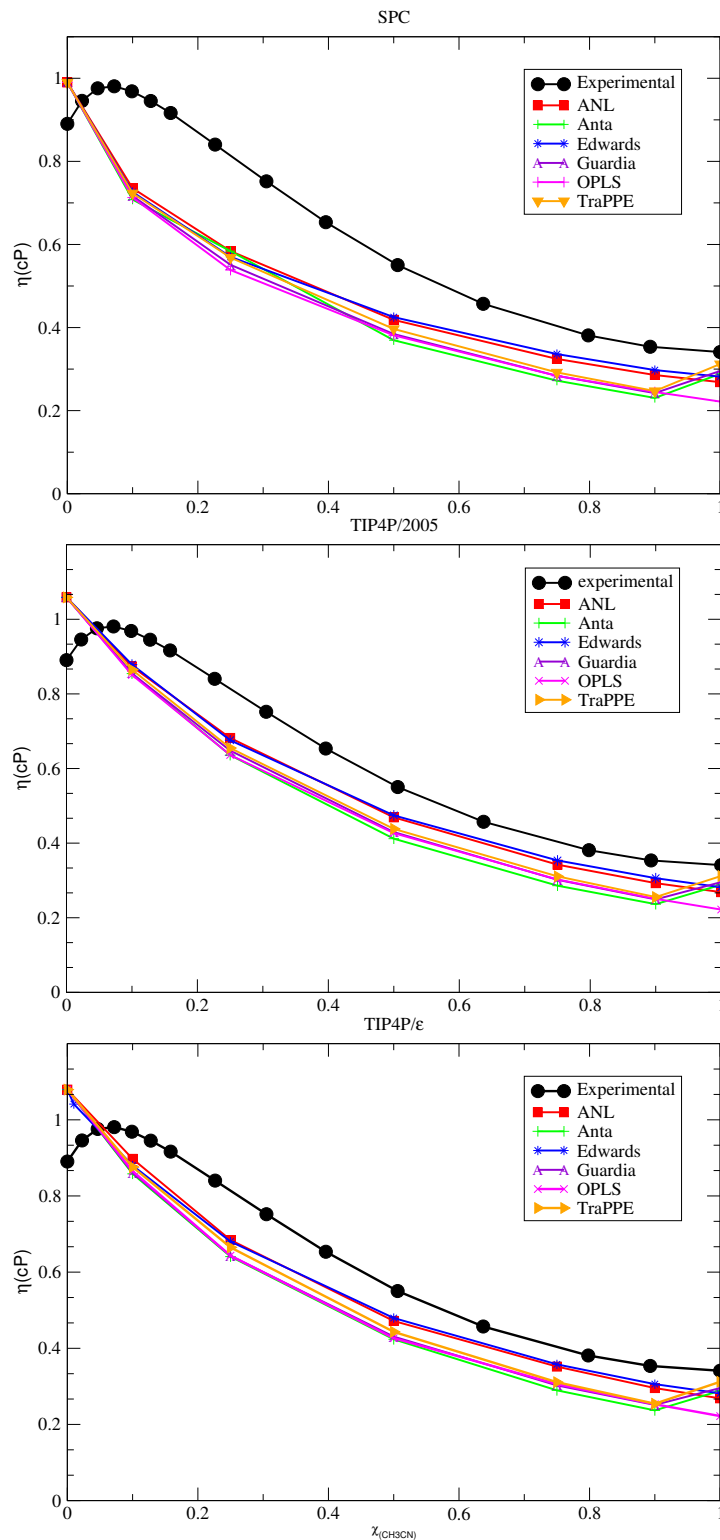


Figura 4.3. Muestra la viscosidad para la mezcla agua-acetonitrilo, donde 0 representa pura agua, 1 acetonitrilo puro y χ_{CH_3CN} indica la fracción molar de acetonitrilo en la mezcla, los datos experimentales se indican con líneas y círculos de color negro, usando los modelos SPC, TIP4P-2005 y TIP4P/ ϵ para el modelado de la molécula de agua y los campos de fuerza: ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo

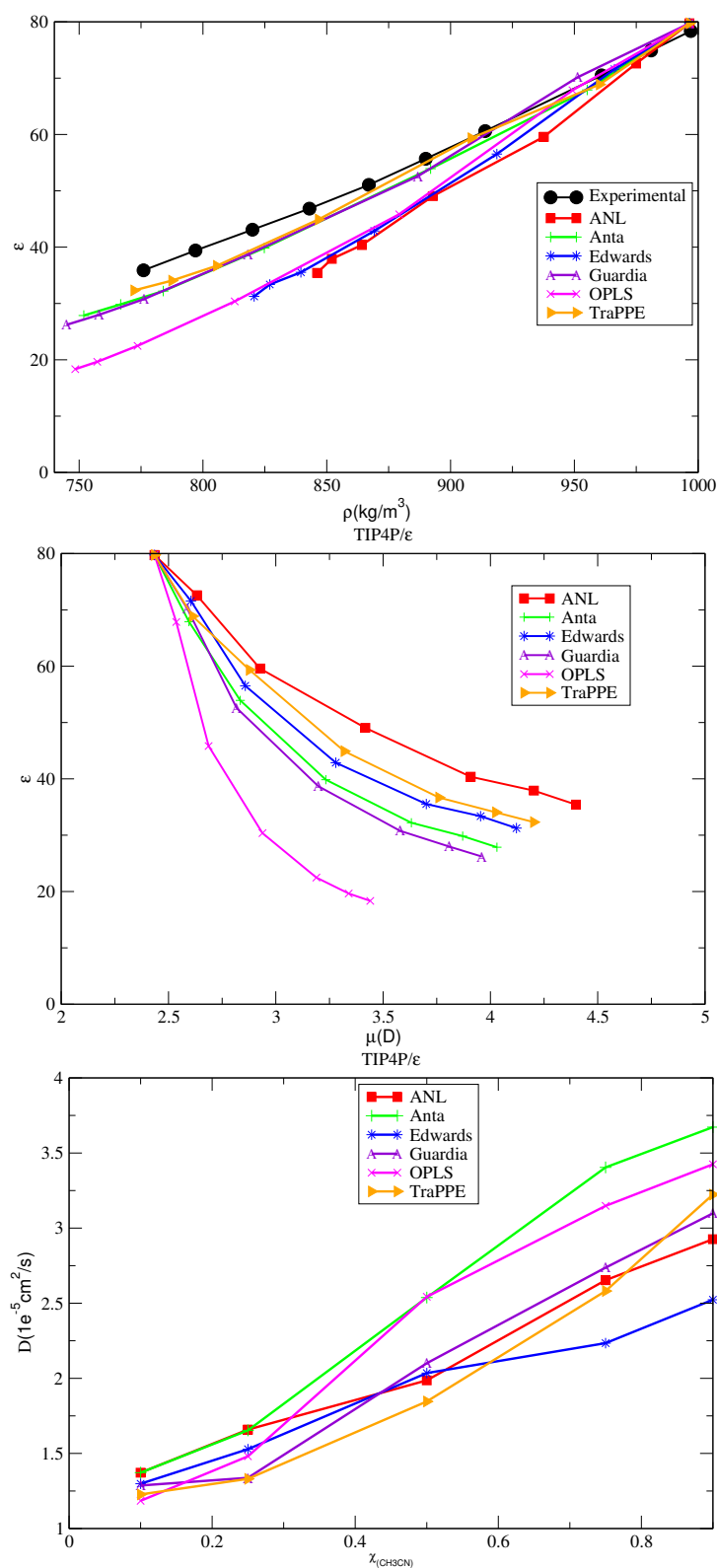


Figura 4.4. Muestra los valores de constante dieléctrica contra densidad, constante dieléctrica versus momento dipolar y difusión contra la concentración molar de acetonitrilo correspondiendo a los datos obtenidos con el modelo de agua TIP4P/ ϵ y los diferentes modelos de acetonitrilo: ANL, Anta, Edwards, Guardia, OPLS y TraPPE. Los datos experimentales son representados por los círculos y líneas de color negro.

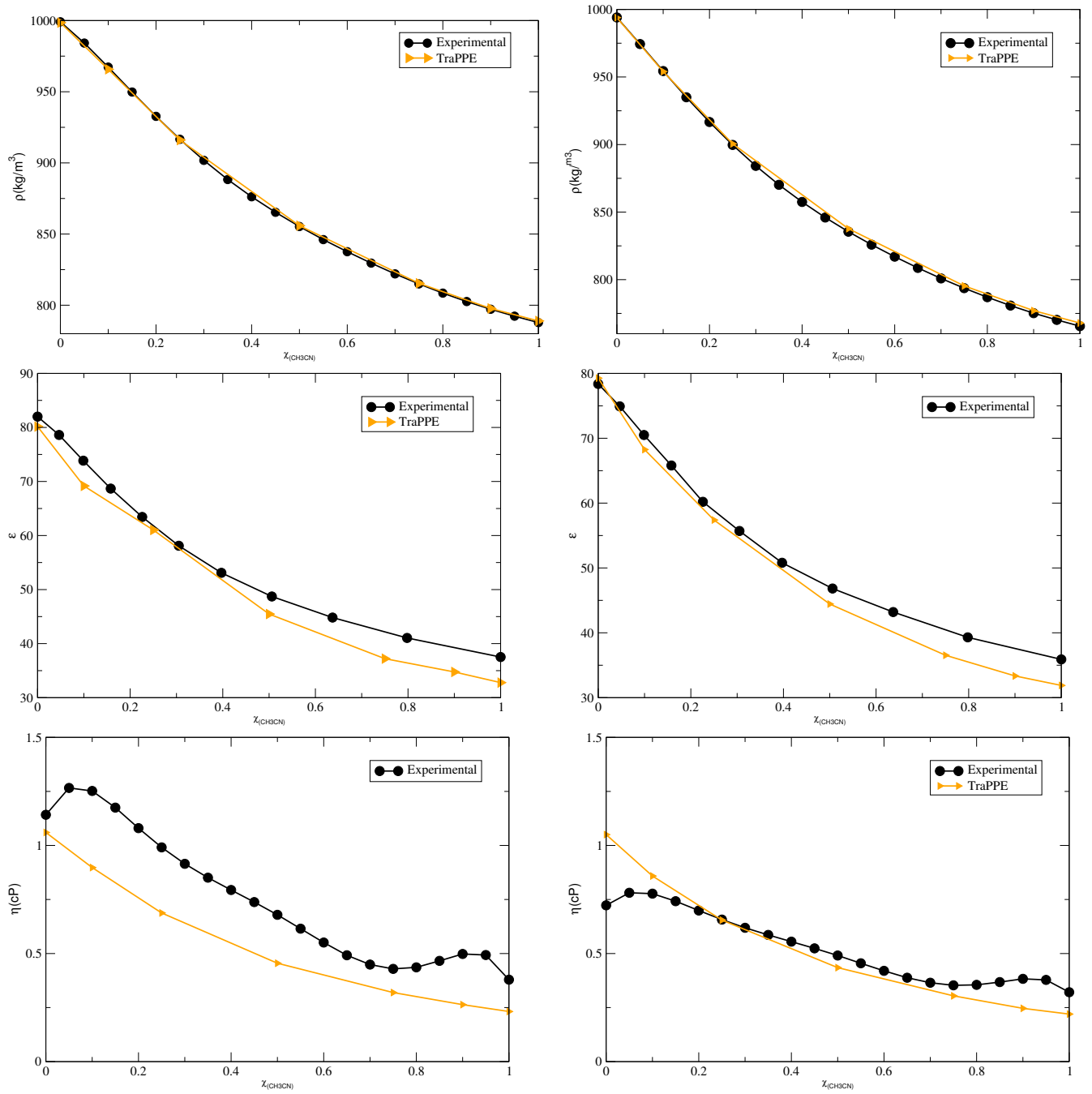


Figura 4.5. Muestra los valores de densidad, constante dieléctrica y viscosidad de la mezcla binaria agua-acetonitrilo, se han usado los modelos TIP4P/ ϵ y TraPPE para modelar a la molécula de agua y acetonitrilo, respectivamente. Las figuras del lado izquierdo corresponden a los datos obtenidos a una temperatura de 288.15, mientras las figuras del lado derecho muestran los datos obtenidos a una temperatura de 308.15

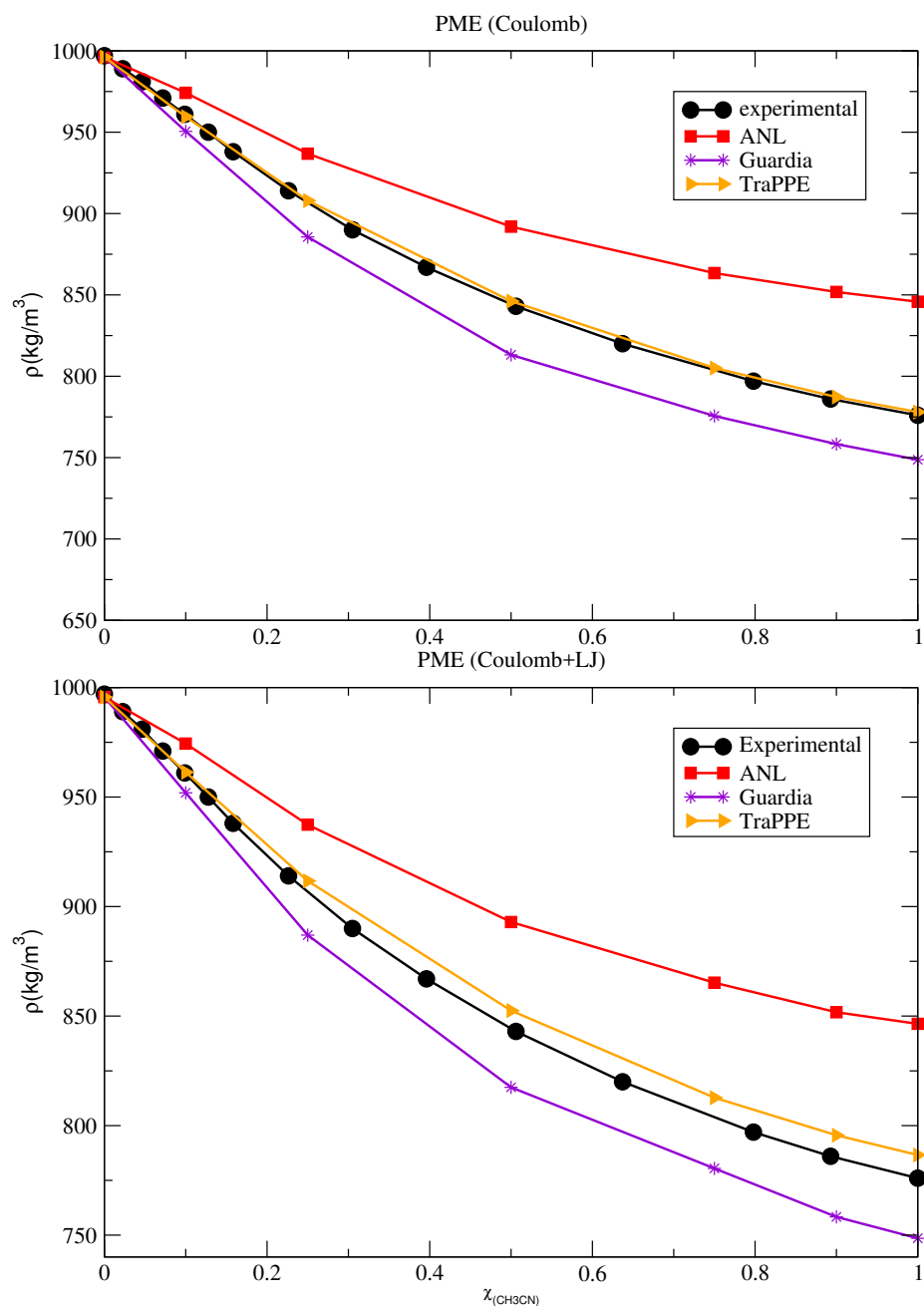


Figura 4.6. Muestra los datos obtenidos de la densidad frente a la concentración molar de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo, donde 0 representa pura agua, 1 acetonitrilo puro y χ_{CH_3CN} indica la fracción molar de acetonitrilo en la mezcla, los datos experimentales se indican con líneas y círculos de color negro, usando el modelo TIP4P/ε para modelar a la molécula de agua y los campos de fuerza: ANL, Guardia y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo (los datos fueron obtenidos usando una caja paralelepípeda durante la simulación numérica).

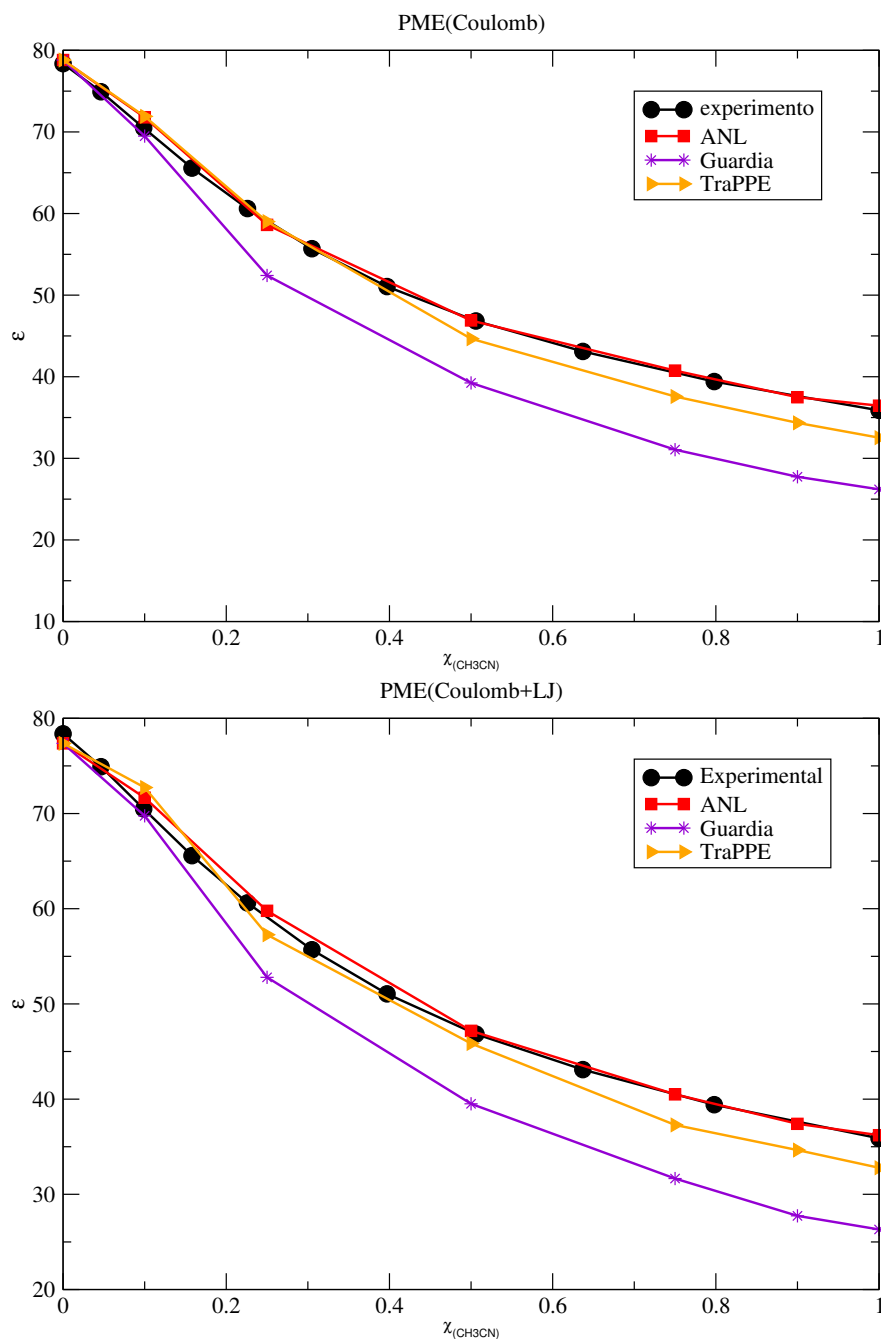


Figura 4.7. Muestra los datos obtenidos de la constante dieléctrica frente a la concentración molar de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo, donde 0 representa pura agua, 1 acetonitrilo puro y $\chi_{\text{CH}_3\text{CN}}$ indica la fracción molar de acetonitrilo en la mezcla, los datos experimentales se indican con líneas y círculos de color negro, usando el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua y los campos de fuerza: ANL, Guardia y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo (los datos fueron obtenidos usando una caja paralelepípeda durante la simulación numérica).

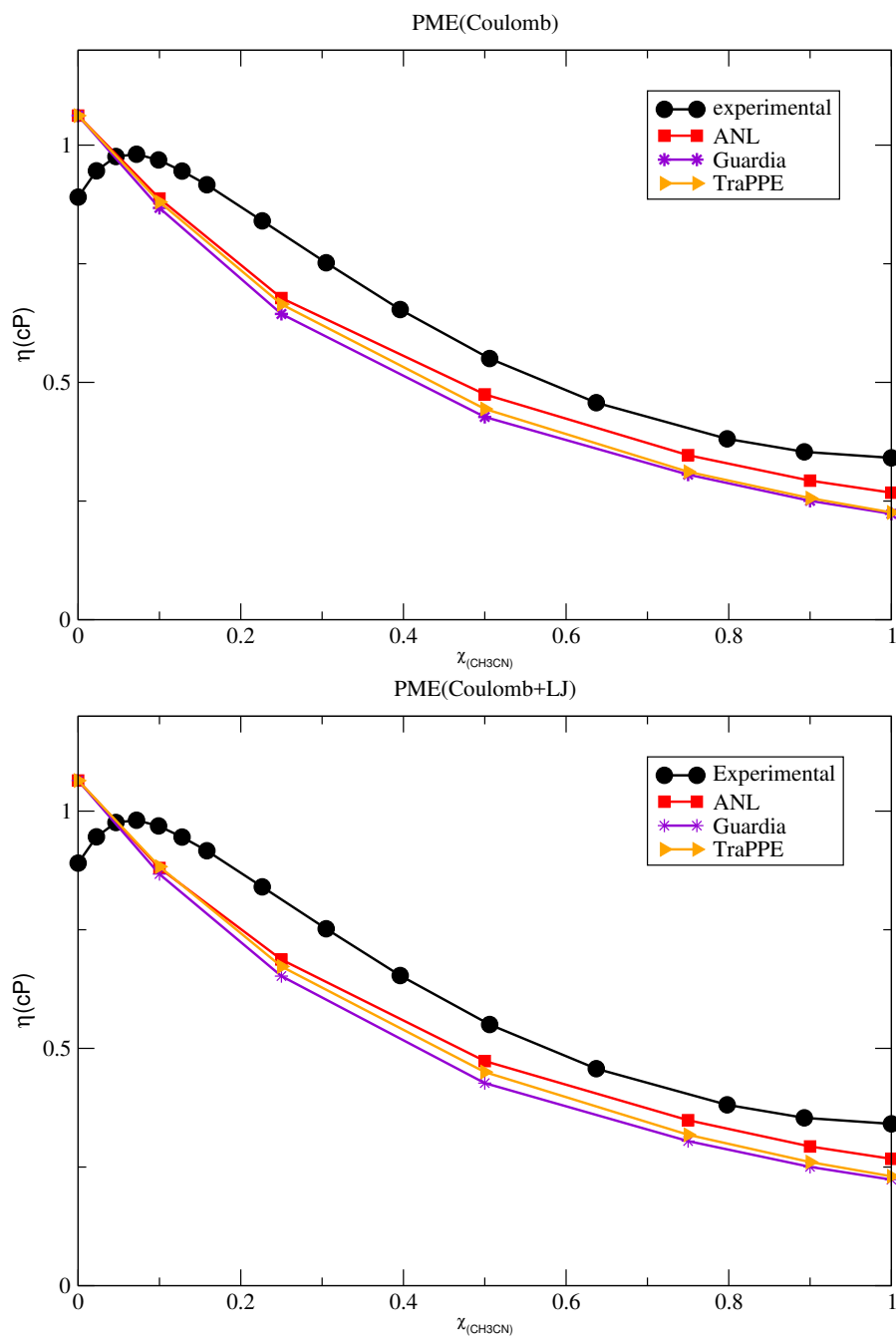


Figura 4.8. Muestra los datos obtenidos de la viscosidad de corte frente a la concentración molar de acetonitrilo en la solución acuosa agua-acetonitrilo, donde 0 representa pura agua, 1 acetonitrilo puro y χ_{CH_3CN} indica la fracción molar de acetonitrilo en la mezcla, los datos experimentales se indican con líneas y círculos de color negro, usando el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua y los campos de fuerza: ANL, Guardia y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo (los datos fueron obtenidos usando una caja paralelepípeda durante la simulación numérica).

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- Los mejores resultados para calcular propiedades de transporte y termodinámicas corresponden a los obtenidos con el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua y los campos de fuerza ANL y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo.
- Los campos de fuerza TIP4P/ ϵ y TraPPE se ajustan bien a los datos experimentales de la densidad para la mezcla binaria agua-acetonitrilo.
- Los datos obtenidos de la constante dieléctrica con los modelos ANL y TraPPE para modelar a la molécula de acetonitrilo y el modelo TIP4P/ ϵ para modelar a la molécula de agua son los que se acercan más a los datos experimentales, presentando un buen comportamiento los resultados obtenidos con el campo de fuerza ANL.
- En el caso de los resultados obtenidos de la viscosidad de corte a través de la simulación molecular mediante la ecuación de Green-Kubo correspondientes a los campos de fuerza Edwards y ANL para modelar a la molécula de acetonitrilo y el modelo TIP4P/ ϵ para la molécula de agua quedan por debajo de los datos experimentales presentando una desviación menor a los calculados con el campo de fuerza SPCE del agua, sin embargo, recordemos que estos campos de fuerza para modelar a la molécula de acetonitrilo no reproducen bien la densidad de la solución acuosa agua-acetonitrilo puesto que quedan por arriba de los datos experimentales.
- La fracción mol baja donde el acetonitrilo en agua muestra un problema al calcular la viscosidad de corte, que describe una curva que sube y vuelve a bajar hasta llegar a una viscosidad que corresponde a la del agua pura a condiciones de temperatura ambiente. Dicho comportamiento anómalo lo atribuimos a la formación de puentes de hidrógeno en la zona donde aparece el punto azeótropo. Sin embargo, los modelos que se usaron en esta tesis para el acetonitrilo y el agua, no nos permitieron reproducir la evidencia experimental, creemos que hace falta modificar dichos campos de fuerza para mejorar nuestros datos.

Finalmente para concluir este trabajo de investigación se mencionan las perspectivas que se tienen de este.

- Se propone seguir con esta investigación, para continuar con el análisis de la viscosidad de corte a concentraciones menores de acetonitrilo, en específico en donde se presenta la formación del punto azeótropo en la solución acuosa agua-acetonitrilo. Una propuesta para obtener esta propiedad sería hacer Dinámica Molecular fuera del equilibrio, como segunda propuesta está el modificar los campos de fuerza que se han usado en este trabajo con la finalidad de reproducir bien los datos experimentales con esto nos referimos a trabajar con los modelos ANL y TraPPE ya que hasta el momento son los dos mejores campos que presentaron un buen comportamiento con los datos experimentales a cuanto constante dieléctrica y densidad, respectivamente. Además recordemos que el campo de fuerza ANL queda con una desviación menor a los datos experimentales de la viscosidad de corte.

Bibliografía

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press Oxford, **1987**.
- [2] P. J. Gee W. F. van Gunsteren, *Mol. Phys*, **2006**, 104, 477.
- [3] J. A. Anta, E. Lomba and et al, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1451.
- [4] D. M. F. Edwards, P. A. Madden, and I. R. McDonald, *Mol. Phys*, **1984**, 51, 1141.
- [5] E. Guàrdia, R. Pinzón, J. Casulleras, M. Orozco F. J. Luque, *Molecular Simulation*, **2001**, 26, 287.
- [6] W. L. Jorgensen J. M. Briggs, *Mol. Phys*, **1998**, 63, 547.
- [7] <http://chemsiepmann.oit.umn.edu/siepmann/trappe/index.html>
- [8] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Chem. Phys*, **1987**.
- [9] Raúl l Fuentes-Azcatl and José Alejandro, *J. Phys. Chem. B*, **2014**.
- [10] W.L Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey , and M. L. Klein, *J. Chem. Phys*, **1983**.
- [11] Grande, M. del C; Bianchi, H.L; Marschoff, C.M; *The Journal of the in Argentine Chemical Society*, Vol. 92 , No 4/6, 109-114 **2004**.
- [12] Leonardo G. Gagliardi and et al, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2007**.
- [13] Kenneth Hickey and W. Earle Waghorne, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**.
- [14] Erica D. Dawson and Scott L. Wallen, *J. AM. CHEM. SOC.*, 14210-14220, **2002**.
- [15] Collete Moreau and Gérard Douhéret; *Thermochimica Acta*, **1975**.
- [16] J. Gmehling y otros, *AZEOTROPIC DATA FOR BINARY MIXTURES*
- [17] E. Hardegger, *Introducción a las prácticas de química*, Reverte, 1965.
- [18] <http://laguna.fmedic.unam.mx/evazquez/0403/constante%20dielectrica%20a>
- [19] <https://www.infoescuela.com/compuestos-quimicos/solventes>

- [20] T. Handat and P. Mukerjee, *J. Phys. Chem*, 3916, **1981**.
- [21] P. Mukerjee and K. J. Mysels, *ACS Symp. Ser*, 239, **1975**.
- [22] P. Mukerjee and A. Y. S. Yang, *J. Phys. Chem*, 1338, **1976**.
- [23] <http://bloggerquimicakarla.blogspot.mx/2012/09/punto-de-fusion-y-ebullicion-y.html>
- [24] J. Gmehling, J. Menke and et al, *Azeotropic data for binary mixtures*, pp 210-228.
- [25] D.Krishna, *Elixir Chem. Engg*, **2011**, pp 5549-5553
- [26] J. Li, Z. Lei, Z. Ding, C. Li and B. Chen, *Azeotropic Distillation: A Review of Mathematical Models*, Separation Purification Reviews, 34:1, 87-129
- [27] Bauer, M.H. and Stichlmair, *J. Comput. Chem. Eng*, **1996**, pp 25-30.
- [28] Wasylkiewicz, S.K., Kobylka, L.C., and Castillo, F.J.L. *J. Comput. Chem. Eng*, **2000**, pp 219– 227.
- [29] C. M. Kinart et al. *Phys. Chem. Liq*, **2000** Vol. 38, pp. 583-5977
- [30] Ewell RH, Harrison LM, Berg L, azeotropic distillation, *Ind.Eng.Chem*,1944, 36(10),871-875.
- [31] Ángeles C. A. Y María G. F; En: Agua para la Salud, ñpasado, presente y futuro. Vaquero y Toxqui, eds. CSIC. 2012, pp 33-45.
- [32] <http://www.monografias.com/trabajos14/propiedades-agua/propiedadesagua>
- [33] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) (**2004**), Fiche toxicologique No. 104 Acétonitrile, Paris: INRS, ISBN-2-7389-1278-8.
- [34] International Programme on Chemical Safety (**1993**), Environmental Health Criteria 154. Acetonitrile, Geneva: World Health Organization.
- [35] S. Paul and A. Chandra, *J. Chem. Phys*, **2005**, 123, 184706.
- [36] S. Paul and A. Chandra, *J. Chem. Phys. B*, **2005**, 109, 20558.
- [37] D. Zhang, J. H. Gutow, and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys*, **1993**, 98, 5099.
- [38] Z. Hu and J. D. Weeks, *arXiv*, **2010**, 1009, 3092.
- [39] <http://conceptodefinicion.de/viscosidad/>
- [40] Massey, B. S; A. J. Ward-Smith, *Mechanics of Fluids*, **2011**.
- [41] Agustín Martín Domingo, *Apuntes de Mecánica de Fluidos*, **1997**
- [42] María. C. N. O, Fernando J. M y Luisa, F. P. L, Influencia de la constante dieléctrica en la solubilización del DIAZEPAM, *Revista Colombiana de Ciencias Qumico-Farmaceuticas*, pp 37-61.

- [43] P. Bordewijk, On the derivation Kirwood-FrtjHlich of the equation, *Physica* 69, pp 422-432, 1973.
- [44] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Second Edition, **1995**.
- [45] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Chem. Phys*, **1987**, 91, 6269.
- [46] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem.Phys*, **2000**, 112, 8910.
- [47] R. Fuentes-Azcatl, J. Alejandro, *J. Phys. Chem. B* 118, 1263, **2014**.
- [48] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem.Phys*, 2001, 114, 363.
- [49] H. A. Lorentz, *Ann Phys*, **1881**, 12, 127.
- [50] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Oxford University Press, **1981**.
- [51] D. Berthelot, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, **1898**, 126, 1703.
- [52] J. P. Ryckaert and A. Bellemans, *Chem. Phys*, **1975**, 30, 123.
- [53] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations, From Algorithms to Applications*, Academic Press, **1996**.
- [54] Leopoldo García Colín, S. Francisco Ramos Gómez y Raúl Rechtman, *Temas Selectos De Física Estadística*, EL COLEGIO NACIONAL, **1992**.
- [55] J. M Haile, *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, Jhon Wiley Sons.Inc, **1997**.
- [56] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations, From Algorithms to Applications*, Academic Press, **1996**.
- [57] U. Essmann, L. Perera and et al, *J. Chem. Phys*, **1995**, 103, 8577.
- [58] A. Y. Toukmaji and J. A. Board, *Computer Physics Communications*, **1995**, 95, 73.
- [59] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys*, **1993**, 98, 10089.
- [60] Z. Duan and R. Krasny, *J. Chem. Phys*, **2000**, 113, 3492.
- [61] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley New York, **1971**.