



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ANÁLISIS MOLECULAR DE LA  
CONSTANTE DIELECTRICA EN  
FUNCIÓN DE LA TENSIÓN  
SUPERFICIAL DE UN  
FLUIDO POLAR"

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FÍSICO**

P R E S E N T A :

**ARMANDO GUADARRAMA RAMÍREZ**

DIRECTORES:

**DR. JORGE LÓPEZ LEMUS  
DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI**



UAEM

2020

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Antecedentes</b>	<b>3</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>3</b>
<b>Objetivos</b>	<b>4</b>
<b>1. Conceptos fisicoquímicos</b>	<b>5</b>
1.1. Átomo . . . . .	5
1.2. Molécula . . . . .	5
1.3. Fuerzas intermoleculares . . . . .	6
1.4. Electronegatividad . . . . .	7
1.5. Momento dipolar, M . . . . .	8
1.6. Disolventes . . . . .	8
1.7. Puentes de hidrógeno . . . . .	10
1.8. Agua . . . . .	11
1.8.1. Estructura y propiedades . . . . .	11
1.9. Alcoholes . . . . .	12
1.9.1. Puentes de hidrógeno . . . . .	13
1.9.2. Fuerzas de Van der Waals . . . . .	14
1.10. Compuestos químicos orgánicos . . . . .	15
1.10.1. Metanol (CH <sub>3</sub> OH) . . . . .	15

1.10.2. Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) . . . . .	16
1.11. Sistema material homogéneo e inhomogéneo . . . . .	17
1.12. Mecánica estadística . . . . .	18
<b>2. Simulación molecular</b> . . . . .	<b>19</b>
2.1. Dinámica molecular . . . . .	20
2.1.1. Condiciones iniciales . . . . .	21
2.1.2. Condiciones de contorno periódicas . . . . .	22
2.2. Campos de fuerza . . . . .	23
2.3. Potenciales de interacción intramolecular . . . . .	25
2.3.1. Tensión de enlace . . . . .	26
2.3.2. Ángulo de enlace . . . . .	26
2.3.3. Ángulo de torsión . . . . .	26
2.4. Potenciales de interacción intermolecular . . . . .	27
2.4.1. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	28
2.4.2. Potencial de Coulomb . . . . .	29
2.5. Sumas de Ewald . . . . .	30
2.6. Integración de las ecuaciones de movimiento . . . . .	31
2.6.1. Método de diferencias finitas . . . . .	31
2.6.2. Algoritmo de Velvet . . . . .	32
2.6.3. Algoritmo de “Leap-Frog” . . . . .	32
2.7. Termostato . . . . .	34
2.7.1. Termostato de Nosé-Hoover . . . . .	34
2.8. Barostato . . . . .	36
2.8.1. Barostato de Berendsen . . . . .	37
2.8.2. Barostato de Parrinello-Rahman . . . . .	37
2.9. GROMACS . . . . .	38
2.10. Campo de fuerzas TIP4P/ $\epsilon$ . . . . .	39
2.11. Campo de fuerzas OPLS-UA . . . . .	40
2.12. Campo de fuerzas TraPPE . . . . .	41
<b>3. Propiedades de estudio</b> . . . . .	<b>44</b>
3.1. Constante dieléctrica, $\epsilon$ . . . . .	44
3.2. Tensión superficial, $\gamma$ . . . . .	45

<b>4. Análisis y resultados</b>	<b>47</b>
4.1. Ecuación teórica de la constante dieléctrica en función de la tensión superficial del agua, metanol y etanol . . . . .	47
4.2. La constante dieléctrica y propiedades fisicoquímicas del agua, metanol y etanol mediante dinámica molecular . . . . .	51
4.3. Mezcla binaria agua-metanol. Comportamiento experimental y teórico de la constante dieléctrica al variar la concentración de agua . . . .	59
<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>62</b>
<b>Apéndice I</b>	<b>64</b>
<b>Apéndice II</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>69</b>

# Introducción

Los disolventes son el medio donde se disuelve un compuesto, por lo general se encuentra en mayor proporción en una solución. En la literatura encontramos dos grandes ramas: disolventes polares y no polares. Los disolventes polares a su vez se dividen en dos ramas: próticos y apróticos [1], los primeros se caracterizan porque promueven la formación de puentes de hidrógeno y los segundos por no promover la formación de puentes de hidrógeno. El agua y los alcoholes son ejemplos de disolventes polares próticos y el acetonitrilo es un ejemplo de un fluido polar aprótico. Los puentes de hidrógeno son enlaces no covalentes promovidos por fuerza electrostática atractiva entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno el cual está unido por enlace covalente a otro átomo electronegativo [2].

La constante dieléctrica  $\epsilon$  que es la capacidad de un material o sustancia a ser polarizado y varía de acuerdo a la naturaleza del sistema de interés. Por ejemplo, el agua tiene una constante dieléctrica de  $\epsilon = 79.99$ , a presión  $P = 1\text{ atm}$  y una temperatura de  $T = 293.15\text{ K}$ , el metanol tiene una constante dieléctrica de  $\epsilon = 33.30$  y el etanol una constante dieléctrica de  $\epsilon = 24.55$  a las mismas condiciones termodinámicas [3]. Tales fluidos como el agua y el metanol presentan una tensión superficial  $\gamma$  también muy diferente entre sí a  $T = 298.15\text{ K}$ :  $\gamma = 72.8 \frac{\text{nM}}{\text{m}}$  y  $22.51 \frac{\text{nM}}{\text{m}}$  [4], respectivamente.

La primera de las propiedades termodinámicas se estima principalmente en un sistema homogéneo que se encuentra en fase líquida o sólida, y la tensión superficial se estima en un sistema inhomogéneo, es decir, un sistema que se encuentra en dos fases. De manera que no es directo el identificar la variación de la tensión superficial como función de la constante dieléctrica, sin embargo, hay intentos por

establecer dicha funcionalización a través de una expresión matemática. El Prof. César Monteiro de Barros [5] propuso una ecuación que relaciona ambas propiedades termodinámicas, sin embargo, no es claro si funciona para cualquier tipo de fluido, sobre todo, si esta ecuación funciona con fluidos que no promueven la formación de puentes hidrógeno. Dicha ecuación solo ha sido probada con el agua; en los cálculos originales se halló un excelente acuerdo con datos experimentales. Creemos que dicha ecuación si predice de manera adecuada la relación de la tensión superficial con la constante dieléctrica para fluidos apróticos aunque no tome en cuenta de manera explícita la formación o inhibición de los puentes hidrógeno [6].

Hasta donde sabemos, no existe un estudio sistemático a nivel molecular acerca de la dependencia de la tensión superficial con la constante dieléctrica a ciertas condiciones termodinámicas. Es importante generar datos de propiedades termodinámicas que nos permitan entender de mejor manera los procesos físicos y fisicoquímicos que dan lugar a dicha funcionalidad entre las propiedades termodinámicas. Particularmente, estamos interesados en analizar la constante dieléctrica a través de la dinámica molecular usando como parámetro de orden el número de puentes de hidrógeno.

Por otra parte, desde el punto de vista teórico es posible estimar la constante dieléctrica teniendo como base datos de la tensión superficial del fluido de estudio. Nuestro principal interés radica en determinar si la promoción o inhibición de puentes de hidrógeno es relevante en la forma en que están relacionadas la tensión superficial,  $\gamma$  y la constante dieléctrica,  $\epsilon$ .

## **Antecedentes**

Hay antecedentes de trabajos previos donde de manera experimental han estimado la tensión superficial de fluidos polares como el agua y el metanol [4], [59], [60]. También hay datos experimentales de la constante dieléctrica de dichos fluidos [3], [52], sin embargo, no hay un estudio acerca de la relación que guardan estas propiedades termodinámicas. Hay una propuesta teórica heurística que solo ha sido probada para el agua, se ha estimado la tensión superficial en función de la constante dieléctrica. De ser válida la ecuación propuesta por el Prof. César Monteiro de Barros [5], entonces se tendrá una herramienta útil para estimar la constante dieléctrica de fluidos o sustancias de las cuales no existan datos. La idea del presente trabajo de tesis es calcular la tensión superficial del sistema de interés y de manera teórica obtener datos de la constante dieléctrica para diferentes temperaturas, pero es importante comprobar la validez de dicha relación teórica.

## **Hipótesis**

Suponemos que la tensión superficial depende de manera directa de la constante dieléctrica y que la promoción de la formación de los puentes de hidrógeno determina la efectividad de la predicción teórica.

Mediante la simulación por computadora, específicamente por dinámica molecular podemos probar que ambas propiedades termodinámicas guardan la misma relación que predice la ecuación teórica.

## Objetivos

### General

Analizar la dependencia de la tensión superficial con la constante dieléctrica mediante simulaciones de dinámica molecular y teóricamente mediante una ecuación heurística para el agua, el metanol y etanol. Determinando el rol que juegan los puentes de hidrógeno que se forman en el sistema de interés.

### Particulares

- Calcular los puentes de hidrógeno que se forman en estados termodinámicos específicos.
- Calcular la constante dieléctrica a través de la dinámica molecular de fluidos polares.
- Verificar la relación entre la constante dieléctrica y la tensión superficial mediante simulaciones moleculares y propuesta de manera empírica.
- Analizar los arreglos estructurales de fluidos polares de interés.

# Capítulo 1

## Conceptos fisicoquímicos

### 1.1. Átomo

Desde el punto de vista clásico, el átomo es la unidad elemental de toda la materia con propiedades físicas y químicas definidas [12].

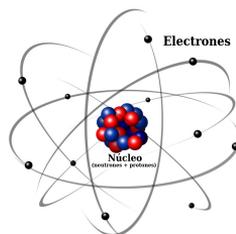


Figura 1.1: Representación del modelo atómico de N. Bohr [13].

### 1.2. Molécula

Una molécula se encuentra formada por dos o más átomos, pueden ser iguales o distintos. Las moléculas se encuentran en constante movimiento que llevan el nombre de vibraciones moleculares. Los átomos se mantienen unidos por enlaces covalentes en los que comparten electrones [12]. Sea el ejemplo de la molécula de metanol, ver Fig. 1.2, la cual está compuesta por un átomo de carbono, un átomo oxígeno y cuatro átomos hidrógenos enlazados entre si ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

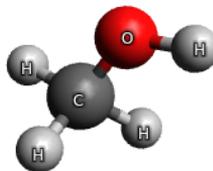


Figura 1.2: Representación de la molécula del metanol.

### 1.3. Fuerzas intermoleculares

En el interior de las moléculas los átomos se mantienen unidos por medio de fuerzas intramoleculares, principalmente, enlaces covalentes y enlaces iónicos. El enlace iónico corresponde a partículas cargadas eléctricamente y el enlace covalente ocurre cuando un átomo cede o recibe electrones de otro átomo, este también ocurre cuando dos o más átomos comparten electrones de la última capa electrónica teniendo como formación un orbital molecular. Por lo tanto, estas son las fuerzas que se deben vencer para que se produzca un cambio químico y para determinar las propiedades químicas de las sustancias. Sin embargo, las fuerzas intermoleculares, que surgen de fuerzas electromagnéticas, es decir, de interacciones repulsivas y atractivas y son las encargadas de explicar las propiedades macroscópicas de la materia y determinar las propiedades físicas de las sustancias, por ejemplo, la constante dieléctrica y la tensión superficial.

Dichas fuerzas son clasificadas en dos categorías: en fuerzas electrostáticas, que se derivan de la fuerza de Coulomb, y en las fuerzas de polarización que se originan de momentos dipolares inducidos. Es importante saber que existen dos tipos de moléculas: las moléculas polares y las no polares, para una molécula no polar la distribución es uniforme, los centros de las cargas positivas y negativas coinciden con el núcleo de cada átomo, por consiguiente, en una molécula polar no existe la simetría de una molécula no polar, esto hace que surjan cargas parciales,  $\delta^+$  y  $\delta^-$ , como lo muestra la Fig. 1.3, debido a la diferencia en la electronegatividad de cada átomo [15].

En la Tabla 4.3, Apéndice I, se presentan las diferentes interacciones dentro de las moléculas con dependencia del potencial de interacción respecto a la distancia de separación entre un par de partículas y su energía de magnitud.



Figura 1.3: Gráfico de una molécula polar (a) y una molécula no polar (b) [16].

## 1.4. Electronegatividad

De la Sección 1.3, sabemos que un enlace covalente es aquel que forman dos átomos que comparten un par de electrones. Un enlace covalente polar, o simplemente enlace polar se refiere a aquellos electrones que pasan más tiempo alrededor de un átomo que del otro. Una propiedad para distinguir el enlace covalente no polar del enlace covalente polar es la electronegatividad, esta expone la tendencia de un átomo para atraer electrones de un enlace químico o de una molécula. Los elementos<sup>a</sup> que conocemos con electronegatividad alta tienen una mayor tendencia para atraer electrones que los elementos con electronegatividad baja. Como es de esperar, la electronegatividad está relacionada con la afinidad electrónica y la energía de ionización.

Los conceptos de electronegatividad y afinidad electrónica están relacionados pero son diferentes, ambas propiedades indican la tendencia de un átomo para atraer electrones, sin embargo, la electronegatividad es una medida de la habilidad de un átomo (enlazado con otro) para atraer los electrones compartidos, en tanto, la afinidad electrónica hace referencia a la atracción de un átomo aislado por un electrón adicional. La electronegatividad<sup>b</sup> es un valor estimado que no se puede medir y la afinidad electrónica es una cantidad capaz de medirse de forma experimental.

Los diferentes valores de electronegatividad se adscriben según distintas escalas; la escala de Pauling y la escala de Mulliken, estos valores determinarán el tipo de enlace que se formara en la molécula que los combina. Así, según la diferencia entre las electronegatividades de estos se puede determinar que tipo de enlace será, según la escala de Linus Pauling se tiene [17]:

<sup>a</sup>El nitrógeno, N, el oxígeno, O, y el flúor, F, son los elementos más electronegativos de la tabla periódica que participan en puentes de hidrógeno.

<sup>b</sup>Su concepto es relativo. La electronegatividad de un elemento químico solo se puede medir respecto a la de otro elemento químico.

- **Enlace iónico:** Diferencia de electronegatividad mayor o igual a 1.7
- **Enlace covalente polar:** Diferencia de electronegatividad entre 0.4 y 1.7
- **Enlace covalente no polar:** Diferencia de electronegatividad inferior a 0.4

Como dato general, el hidrógeno y el oxígeno tienen una electronegatividad de 2.2 y 3.5, respectivamente.

## 1.5. Momento dipolar, $\mathbf{M}$

La polaridad de una molécula se indica por su momento dipolar. El momento dipolar se da en las sustancias moleculares; es decir, aquellas sustancias que presentan interacciones covalentes y representa la distribución de la densidad electrónica en un enlace. Si se considera un campo producido por un sistema de cargas a grandes distancias e introducimos un sistema de coordenadas cuyo origen sea un punto cualquiera en el interior del sistema de cargas, entonces, matemáticamente definiremos el momento dipolar  $\mathbf{M}$  como:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N q_i r_i \quad (1.1)$$

con  $q_i$  y  $r_i$  la carga y la posición del átomo  $i$ , respectivamente y  $N$  el número de átomos [18]. Cuando las diferencias de electronegatividades en las moléculas diatómicas incrementan, los momentos dipolares medidos también incrementan y estos, están asociados con enlaces individuales, los cuales, solo pueden medirse en moléculas diatómicas simples y dichos valores reflejan las polaridades globales. Una molécula muy polar es aquella que tiene un momento dipolar grande, mientras que una molécula no polar, su momento dipolar será cero. En unidades del sistema internacional (SI), el momento dipolar se mide en debye<sup>c</sup>, D.

## 1.6. Disolventes

Un disolvente es una sustancia que permite la dispersión de otra, es el medio dispersante de la disolución. Una disolución es la mezcla homogénea de dos o más componentes que no reaccionan entre sí. Normalmente, el disolvente establece el estado físico de la disolución, por lo que se dice que el disolvente es el componente de una disolución que está en el mismo estado físico que la disolución.

---

<sup>c</sup>1D =  $3,336 \times 10^{-30}$  coulomb por metro (Cm).

Se conocen dos tipos de disolventes:

1. **Disolvente polar:** es una sustancia en cuyas moléculas, la distribución de la nube electrónica es asimétrica; por lo tanto, la molécula presenta un polo positivo y otro negativo separados por una cierta distancia. Los disolventes polares se clasifican en dos [1]:

- a) **Disolvente polar próticos:** implican en su estructura un enlace O–H o N–H, como el caso del agua, metanol y etanol.

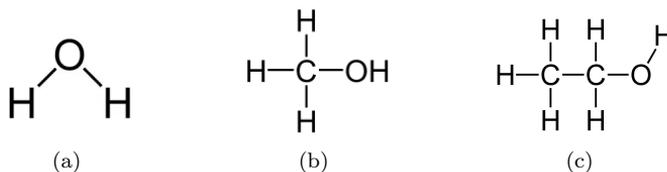


Figura 1.4: Estructura molecular del (a) agua, (b) metanol y (c) etanol.

- b) **Disolvente polar apróticos:** no contiene enlace O–H o N–H, sea el caso de la acetona.

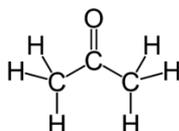


Figura 1.5: Estructura molecular de la acetona [55]

2. **Disolvente no polar:** es una sustancia orgánica en donde sus moléculas la distribución de la nube electrónica es simétrica y no tienen polo positivo y negativo, sea el ejemplo del benceno.

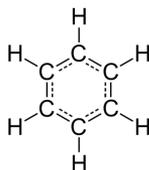


Figura 1.6: Estructura molecular del benceno [56].

## 1.7. Puentes de hidrógeno

El puente de hidrógeno (o enlace H) es una interacción (dipolo-dipolo) bastante estudiada en física, química y biología, cuenta con una fuerte importancia en varios ejemplos de la vida real. Más adelante se explica el porqué los puentes de hidrógeno son de gran utilidad para describir el comportamiento de las propiedades físicas estudiadas.

El esquema clásico de un puente de hidrógeno da comienzo con un par de moléculas, ambas en su estado electrónico fundamental. El puente de hidrógeno es un tipo especial de enlace no covalente promovido por una fuerza electrostática atractiva entre un átomo electronegativo de O, F o N y un átomo de hidrógeno, H, de un enlace polar, el cual está unido por un enlace covalente a otro átomo electronegativo [2], O–H, F–H o N–H.



donde A y B pueden actuar como O, F o N, con A–H representando una molécula o parte de una molécula denominada *donante de protones*, y B es una molécula aceptora que contiene un átomo electronegativo con al menos un par solitario de electrones. A medida que se aproximan las dos moléculas, el átomo de hidrógeno forma una especie de puente entre ellas (los tres puntos al medio en la interacción representan el *puente de hidrógeno*).

Si bien, la atracción de Coulomb entre las moléculas polares ciertamente contribuye a la fuerza interactiva entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno.

La energía de interacción de un puente de hidrógeno se encuentra entre las interacciones de Van der Waals ( $\sim 1 \text{ kJ/mol}$ ) y los enlaces covalentes o iónicos ( $\sim 500 \text{ kJ/mol}$ ), es decir, la energía promedio de un puente de hidrógeno es considerablemente grande para una interacción dipolo-dipolo (más de  $40 \text{ kJ/mol}$ ), por lo tanto, es más fuerte que las fuerzas de Van der Waals que unen moléculas no polares. Esto determina que, los puentes de hidrógeno tienen un fuerte propósito en la estructura y propiedades de varios compuestos químicos.

## 1.8. Agua

El agua es participe en todos los procesos vitales. Es un magnífico disolvente para muchos compuestos iónicos, así como para otras sustancias que son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua. Si examinamos la estructura electrónica de la molécula del agua  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1.7), se puede entender porque el agua es esencial para todo ser vivo, ver Fig. 1.8.

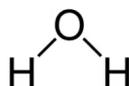


Figura 1.7: Estructura molecular de agua.

### 1.8.1. Estructura y propiedades

Los átomos de hidrógeno y oxígeno tienen una distancia media de  $0.957 \text{ \AA}^{\text{d}}$ , sin embargo, las moléculas de agua forman un ángulo de enlace de  $104.52^\circ$ , un poco menor al ángulo de un tetraedro simétrico ( $109.00^\circ$ ). Esto se debe a que los electrones del par solitario ocupan más espacio que los pares de electrones de los enlaces O–H [19].

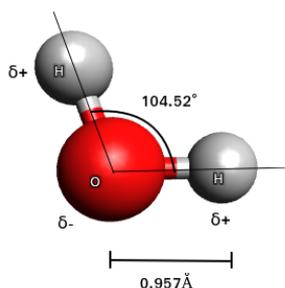


Figura 1.8: Modelo de una molécula de agua.

En la Fig. 1.8 se representa la carga de cada átomo: el átomo de oxígeno lleva una carga negativa  $\delta^-$  y los átomos de hidrógeno portan una carga positiva  $\delta^+$ . La distancia media entre O y H es aproximadamente de  $0.957 \text{ \AA}$  y el ángulo de enlace entre átomos es de  $104.52^\circ$ .

<sup>d</sup>Estas cantidades han sido obtenidas utilizando diversos métodos experimentales.

Los puentes de hidrógeno son de gran importancia en la molécula del agua a comparación de otras moléculas polares, la diferencia radica en que, cada átomo de oxígeno en conjunto con cuatro átomos de hidrógeno (dos átomos unidos por enlaces covalentes y dos por puentes de hidrógeno), tienen una geometría tetraédrica, esto debido a que su átomo de oxígeno tiene una hibridación  $sp^3$ . De esta manera, el máximo número de puentes de hidrógeno intermoleculares se determina cuando el agua se encuentra en estado sólido (en forma de hielo), esto forma una extensa red cristalina regular tridimensional, dicha estructura tan ordenada evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas [14]. En cambio, en el agua, la cantidad primordial de energía necesaria para romper estos agregados explica los altos valores de su punto de ebullición y de fusión, de su calor de vaporización y de su capacidad calorífica. Otras propiedades del agua, como la tensión superficial y la viscosidad, se deben también, a su capacidad para formar un gran número de puentes de hidrógeno, véase la Sección 1.7.

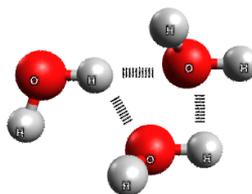


Figura 1.9: Puentes de hidrógeno en las moléculas del agua.

## 1.9. Alcoholes

Los alcoholes<sup>e</sup> son una de las moléculas más importantes en química orgánica. Se pueden disponer y convertir a partir de muchos tipos diferentes de compuestos. La fórmula molecular general para los alcoholes se expresa como:  $C_nH_{(2n+1)}OH$ . Una molécula de alcohol consta de dos partes; en primera, contiene el grupo alquilo y segundo, son moléculas que contienen el grupo funcional hidroxilo<sup>f</sup> ( $-OH$ ) en sustitución de un átomo de hidrógeno, de un alcano enlazado de forma covalente a un átomo de carbono, grupo carbinol ( $C-OH$ ). No obstante, este grupo es la clave para comprender las clasificaciones más comunes utilizadas para los alcoholes, ya

<sup>e</sup>La palabra alcohol proviene del árabe al *kuhul* que significa sutil.

<sup>f</sup>Las propiedades físicas y químicas de los alcoholes se deben principalmente a la presencia del grupo hidroxilo.

sean alcoholes primarios, secundarios o terciarios. Para determinar a que clasificación pertenece un alcohol, se examina el carbono unido al OH. Si ese carbono está unido a un carbono, el alcohol será clasificado como primario, si está unido a dos carbonos será denominado secundario y si está en unión con tres carbonos será un alcohol terciario.

La estructura de un alcohol se asemeja a la del agua puesto que un alcohol procede de la sustitución formal de uno de los hidrógenos del agua por un grupo alquilo.

## Principales propiedades de los alcoholes

### 1.9.1. Puentes de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno en el grupo polar OH, especialmente en los alcoholes, se aprecia por cuán polarizado<sup>§</sup> está este grupo, lo cual es la clave principal para comprender sus propiedades físicas. Teniendo en cuenta el dato general, escrito en la Sección 1.4, el grupo -OH formara puentes de hidrógeno porque se tiene que el  $\delta^-$  de O es un átomo más electronegativo que H ( $\delta^+$ ) y tendrá un mayor número de electrones a comparación de H, esto implica que, la densidad de electrones en el enlace OH esta enérgicamente polarizada hacia el oxígeno, lo que equivale a tener un fuerte dipolo.

Los puentes de hidrógeno en los alcoholes son análogos a los del agua en estado líquido, donde la red de enlaces de hidrógeno es aún más extensa porque O tiene dos H acoplados (H-O-H), ver la Fig. 1.10.

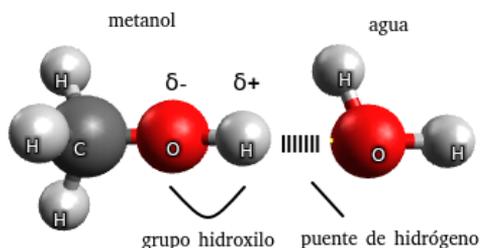


Figura 1.10: Unión por puente de hidrógeno de un alcohol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y una molécula de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Se representa el grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) en la molécula  $\text{CH}_3\text{OH}$  y su respectiva carga  $\delta^-$  y  $\delta^+$ .

<sup>§</sup>La polarización de la carga se define como el reordenamiento de las posiciones de las cargas dentro de los propios átomos y moléculas.

Con respecto al agua, el ángulo de enlace que forman los átomos H–O–H es de  $104.52^\circ$ , véase la Fig. 1.8, en cambio en el metanol, el ángulo de enlace C–O–H es de  $108.90^\circ$ . Este ángulo, por consiguiente es mayor que en el agua y esto debido a la presencia del grupo metilo<sup>h</sup>, que equilibra el efecto de compresión del ángulo de enlace que ocasionan los dos pares de electrones no enlazantes. Los átomos de carbono y oxígeno tienen una distancia media de aproximadamente  $1.430 \text{ \AA}$ , debido al mayor radio covalente del carbono en comparación con el hidrógeno (Fig. 1.11).

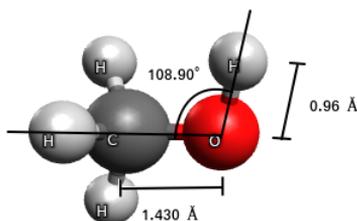


Figura 1.11: Modelo de una molécula de metanol.

### 1.9.2. Fuerzas de Van der Waals

#### El efecto de las fuerzas de Van der Waals en los puntos de ebullición de los alcoholes

Existen fuerzas intermoleculares en los alcoholes aparte de los puentes de hidrógeno; las fuerzas de Van der Waals y las interacciones dipolo-dipolo. El puente de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo serán muy similares para todo los alcoholes, en cambio, las fuerzas de Van der Waals aumentaran cuando los alcoholes se hagan más grandes. Las interacciones se fortalecen a medida que las moléculas se alargan y tienen más electrones. Eso aumenta el tamaño de los dipolos temporales que están configurados. Es por eso que, los puntos de ebullición serán elevados conforme incrementa el número de átomos en la cadena de carbono.

Por ejemplo, el etanol es una molécula larga (Fig. 1.4), y el oxígeno trae consigo ocho electrones adicionales y en ambos crecerá el tamaño de las fuerzas de dispersión de Van der Waals y por consiguiente, el punto de ebullición.

<sup>h</sup>El grupo funcional metilo es de carácter hidrófobo, consta de un átomo de carbono C y tres de hidrógeno H.

## 1.10. Compuestos químicos orgánicos

Por ejemplo, el metanol y el etanol, son dos compuestos químicos orgánicos que para el presente trabajo fueron de gran utilidad, es por eso que resulta indispensable dar a conocer sus principales características, tanto particulares, generales como sus usos y aplicaciones.

### 1.10.1. Metanol (CH<sub>3</sub>OH)

El metanol, como fórmula molecular CH<sub>3</sub>OH, es un compuesto orgánico perteneciente a la familia de los alcoholes; el primero de ellos, también conocido como *alcohol metílico*, *metil alcohol*, *carbinol*, *hidroximetano*, *metilol*, *monohidroximetano*, o simplemente, *alcohol de madera*. Este compuesto contiene un átomo de carbono en unión a tres átomos de hidrógeno y un grupo hidroxilo (–OH) en su estructura, ver la Fig. 1.12, y con una configuración electrónica de *sp*<sup>3</sup> en sus átomos.

El metanol en condiciones normales es un líquido incoloro, volátil, inflamable y altamente venenoso y nocivo para la salud con un olor alcohólico en estado puro (Fig. 1.13). Es miscible en agua, alcoholes, ésteres, cetonas y otros solventes [20]. Cabe destacar, el metanol es poco soluble en grasas y aceites, y se obtiene por síntesis a partir de gas natural, como combinación de óxidos de carbono e hidrógeno.

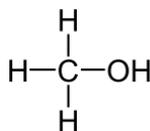


Figura 1.12: Estructura molecular del metanol.

### Usos y aplicaciones

El metanol es empleado como combustible para cocinas de camping y soldadores, como un disolvente de pintura; de limpieza y secado de fracciones de carbón en polvo. Es una alternativa para extraer la humedad y resinas de la madera, y limpieza de superficies metálicas. Como anticongelante líquido se usa para la deshidratación de oleoductos y limpia parabrisas para automóviles. El metanol es utilizado como

combustible<sup>i</sup> de automóviles, principalmente al mezclarlo con la gasolina.



Figura 1.13: Metanol comercial en estado líquido [21].

### 1.10.2. Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )

El etanol, de fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , es un compuesto orgánico que pertenece, de igual forma que el metanol, a la familia de los alcoholes, se le conoce como alcohol etílico, alcohol de grano, o simplemente, alcohol. Este compuesto está formado por dos átomos de carbono en unión con cinco hidrógenos y el grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), véase la Fig. 1.14(a).

Se presenta como un líquido transparente, incoloro e inflamable, de sabor quemado y olor agradable característico. Es un subproducto natural de fermentación vegetal, por ejemplo, de materias primas a base de almidón, de caña de azúcar, de hierba de sierra, de granos de maíz u otros productos naturales propios para el proceso de fermentación o destilación, sin embargo, también se puede producir mediante la hidratación del etileno. Dada su densidad, indica que es más pesado que el aire, en consecuencia, los vapores del etanol no se elevan y es menos tóxico que el metanol.

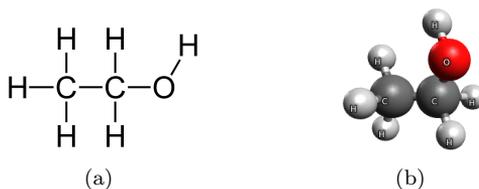


Figura 1.14: (a) Estructura y (b) modelo molecular del etanol.

<sup>i</sup>El metanol comenzó a tener fama como combustible durante la crisis del petróleo cerca del año 1970, ya que representaba una alternativa para uso en automóviles debido a su disponibilidad, bajo costo y los beneficios medioambientales.

## Usos y aplicaciones

El etanol, como usos y aplicaciones, es el principal ingrediente de toda bebida alcohólica, tal como, la cerveza, el vodka, el vino, la sidra, etc. debido a su bajo punto de congelación y su disolución fácilmente en el agua y otros compuestos orgánicos. El etanol es un componente común en productos de belleza como conservador en perfumes, también es un ingrediente de una gran variedad de productos, desde pinturas, barnices, desinfectantes para manos, combustibles, compuesto de partida en la síntesis del acetato de etilo, el éter dietílico, hasta como fluido en termómetros para medir temperaturas por debajo al punto de congelación del mercurio,  $-40^{\circ}\text{C}$ .



Figura 1.15: Etanol comercial en estado líquido [22].

## 1.11. Sistema material homogéneo e inhomogéneo

Los materiales se caracterizan por sus propiedades intensivas (no dependientes de la cantidad de materia o del tamaño de un cuerpo) que nos permiten analizar propiedades termodinámicas.

Los sistemas materiales se clasifican en dos, ambos de utilidad para este estudio:

1. **Sistema homogéneo:** Cuando se analizan las propiedades de un sistema se detecta que los valores son constantes en cualquier zona examinada. Todo sistema homogéneo presenta una sola fase, pero muchas veces esa fase puede estar formada por más de un componente. Por ejemplo, la estimación de la constante dieléctrica  $\epsilon$ , en una fase.
2. **Sistema inhomogéneo:** Cuando analizamos las propiedades de un sistema, aparentemente homogéneo, se detecta que los valores o propiedades no son constantes, esto quiere decir, son variables en ciertas ubicaciones del sistema. Por ejemplo, la estimación de la tensión superficial  $\gamma$ , en dos fases.

## 1.12. Mecánica estadística

La mecánica estadística estudia sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico. Los sistemas macroscópicos están formados aproximadamente de  $10^{23}$  partículas (sólidos, líquidos y gases). La mecánica estadística propone un enfoque distinto al de la mecánica newtoniana, estudiando el comportamiento colectivo del sistema y no individual de las partículas [23]. La descripción de los sistemas microscópicos está dada en términos de los estados cuánticos  $\varphi$  posibles que son compatibles con las propiedades macroscópicas del sistema. Dado que no es posible precisar en que estado cuántico se encuentra el sistema, se lleva a cabo un estudio estadístico haciendo uso de un concepto importante llamado ensamble.

Un ensamble es una representación de una colección de sistemas que son réplicas macroscópicas del sistema de interés. Para su análisis estadístico cada uno de ellos se debe encontrar en uno de los estados accesibles que son compatibles con el macroestado [24].

La mecánica estadística se fundamenta en tres importantes postulados:

1. **Postulado de igual probabilidad a priori:** este postulado se refiere a que cada microestado o estado permitido del sistema compatible con el macroestado tiene la misma probabilidad de ocurrir a priori.
2. **Postulado de Gibbs:** este postulado expresa el promedio de una variable microscópica correspondiente a propiedades termodinámicas del sistema, ya sea, la presión y la energía del sistema.

$$P \longleftrightarrow \langle P \rangle_{ensamble}$$

$$E \longleftrightarrow \langle E \rangle_{ensamble}$$

3. **Hipótesis ergódica:** este postulado expresa que el promedio de una variable  $M$  microscópica es igual al promedio temporal de esa variable  $M$ .

$$\langle M \rangle_{ensamble} = \langle M \rangle_{tiempo}$$

# Capítulo 2

## Simulación molecular

La simulación molecular actúa como un puente entre la longitud microscópica, las escalas de tiempo y el mundo macroscópico; es un puente entre la teoría y el experimento (Fig. 2.1).

Para sistemas físicos es necesario tener claro el problema en cuestión: identificando el tipo de propiedades de interés, los parámetros, la precisión, etc., y dada esta información se podrán seleccionar los detalles del modelo y el método de simulación más adecuado. Hoy en día existen muchos tipos de modelos, tanto teóricos, experimentales y de simulación molecular, que una vez llevados a cabo, los resultados obtenidos pueden ser comprobables entre sí. La simulación molecular también permite realizar estudios que en un laboratorio convencional son difíciles producir, por ejemplo, trabajar a presiones extremas, temperaturas muy altas, entre otros.

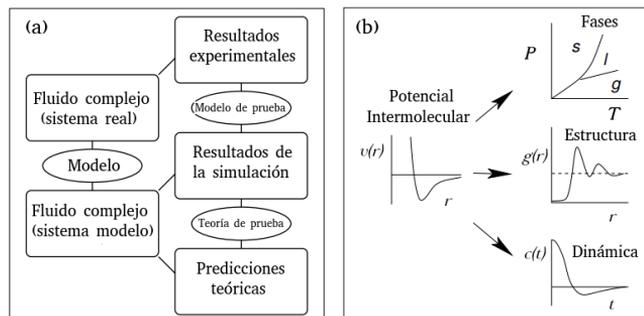


Figura 2.1: En simulación: (a) teoría y experimento, (b) análisis microscópico y macroscópico [25].

## 2.1. Dinámica molecular

Una de las razones por la que se hacen simulaciones moleculares es para comprender el comportamiento a nivel microscópico y macroscópico de las moléculas en conjunto, en relación con su topología y los diversos algoritmos computacionales.

En el área de la física de materiales se tienen cinco familias principales de algoritmos computacionales [2]: La Dinámica Molecular (MD) [26], Monte Carlo (MC) [27], Elementos Finitos [28], Aproximaciones Variacionales [29] y Cálculo de Desarrollo de Parámetros (Pattern Development Calculation) [27].

En este estudio nos centraremos en la Dinámica Molecular (MD, por sus siglas en inglés).

La Dinámica Molecular<sup>a, b</sup> es un método determinista que consiste en estimar posiciones y velocidades finales de sistemas moleculares a partir de las posiciones y velocidades iniciales con ayuda de modelos matemáticos que nos describen como interaccionan los átomos y las diversas moléculas entre si.

Los métodos de dinámica molecular son útiles para analizar sistemas en equilibrio termodinámico, ya sean, potenciales o fuerzas impulsoras balanceadas dentro del sistema, también son fiables para analizar sistemas fuera del equilibrio, en este caso, potenciales o fuerzas impulsoras no balanceadas dentro del sistema. Esto sirve como complemento de los experimentos convencionales, permitiéndonos aprender nuevas cosas, cosas que no se puede descubrir de otras formas.

En otras palabras, la simulación MD es la solución numérica, paso a paso, de las ecuaciones clásicas de movimiento de Isaac Newton. Para un sistema simple de partículas tenemos:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (2.1)$$

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U \quad (2.2)$$

donde  $\mathbf{F}_i$  es la fuerza que actuó sobre la partícula  $i$  debido a las interacciones con las  $N - 1$  partículas restantes,  $m_i$  es la masa y  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  es la aceleración de la partícula, respectivamente.

---

<sup>a</sup>La simulación por dinámica molecular aparece por primera vez en el año de 1956 por Ander y Wainwright en Livermore, simulando un conjunto de esferas duras [31].

<sup>b</sup>El primer test por MD real de un líquido fue generado en el año 1964 por Rahman y Argonne [32].

Para este objetivo, debe ser idóneo calcular las fuerzas  $\mathbf{F}_i$  que actúan entre las partículas, y estas generalmente se derivan de una energía potencial  $U(r^N)$ , donde  $r^N = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$  representa el conjunto completo de coordenadas de las partículas  $3N$  [25].

Previamente obtenidas las fuerzas  $\mathbf{F}_i$ , se resuelve la ecuación de movimiento y de este modo, obtener las nuevas configuraciones correspondientes al sistema en análisis. La trayectoria de las partículas es discreta en el tiempo, normalmente se elige un tiempo de paso suficientemente pequeño, del orden de femtosegundos,  $fs$ <sup>c</sup>, para evitar errores numéricos de discretización. Obtenida la nueva configuración, el proceso se vuelve a producir hasta que el sistema logra el equilibrio, a partir de ese momento, se calculan las propiedades macroscópicas del sistema.

La Mecánica Estadística también nos permite obtener dichas propiedades a través de la información generada microscópicamente (posiciones y velocidades) y obtener las propiedades macroscópicas.

La simulación de MD se construye mediante cinco partes fundamentales [26]:

1. Las condiciones iniciales.
2. Las condiciones de contorno periódicas.
3. El cálculo de fuerzas sobre las partículas.
4. La integración de las ecuaciones de movimiento.
5. El cálculo de las propiedades.

### 2.1.1. Condiciones iniciales

El paso inicial en la simulación MD es definir las posiciones iniciales de las partículas que lo integran. Se considera un sistema compuesto por  $N$  partículas. De manera simple, establecemos la estructura inicial del fluido, con densidad  $\rho$  y posiciones aleatorias a las  $N$  partículas dentro de un volumen  $N/\rho$ . No obstante, con este método las partículas se mantienen muy cercanas entre si, y esto acarrea que la energía de interacción entre ellas sea demasiado alta, situación que complica el paso número cuatro; la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema [8]. Para evitar este tipo de inconvenientes, se sitúan a las partículas inicialmente en las

---

<sup>c</sup>1  $fs = 1/1.000.000.000.000.000 = 1 \times 10^{-15}$  s, esto es, una milbillonésima parte de un segundo.

posiciones de una red cristalina, esto evita traslapes inesperados entre ellas. Se debe tener en cuenta que si elegimos una estructura cristalina al iniciar la propagación del sistema, esta se fundirá, debido a que las temperaturas y densidades típicas de los líquidos, el estado sólido no es termodinámicamente estable [30]. En principio se puede optar por cualquier red cristalina. En la práctica, se demuestra que los resultados de la simulación son prácticamente independientes de cuál sea la red cristalina inicial. Por consiguiente, se emplea la más sencilla de todas, la *red cúbica centrada en las caras* (Face Centered Cubic, FCC) [8].

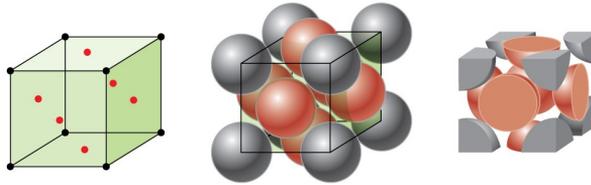


Figura 2.2: Red cúbica centrada en las caras (FCC) [33].

La celda unidad de una red cristalina se construye con réplicas, colocando un conjunto de partículas, constituida por el mínimo número de partículas necesario para definir la simetría de la red. Para la red FCC, la celda unidad incluye cuatro átomos, si se replica en las tres coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$ , el número de átomos que contendrá la red cristalina será  $N = 4I^3$ , con  $I$  un número entero positivo. Esto involucra que la red solo puede construirse con un delimitado número de átomos, ej. 32, 108, 256, 500, 864, y así sucesivamente.

### 2.1.2. Condiciones de contorno periódicas

Cuando se llevan a cabo simulaciones moleculares, en todo momento está involucrado un número muy pequeño de moléculas o átomos, del orden de  $10^3$ , a comparativa del número de Avogadro  $N_A$ <sup>d</sup>, con un orden de magnitud propia de una muestra macroscópica. En consecuencia, si se reitera lo que ocurre en el seno de un fluido, es necesario elegir condiciones de contorno periódicas (PBC, por sus siglas en inglés) que reproduzcan un entorno infinito de partículas rodeando el sistema de  $N$  partículas confinado en un volumen  $V$ , previamente establecido, y con esto minimizar los efectos de borde de la caja de simulación. Para alcanzar tal objetivos

<sup>d</sup> $N_A = 6.023 \times 10^{23}$  partículas = 1mol.

se utilizan condiciones de contorno periódicas, con una caja cubica<sup>e</sup> de simulación de tamaño  $L$ . Las partículas en la caja computacional central están unidas por partículas de imagen que residen en cada una de las réplicas periódicas de la caja central. Las partículas de la imagen se mueven exactamente de la misma manera que las partículas de el cuadro computacional central [34]. Las condiciones de contorno periódicas se implementan de modo que cuando una partícula se mueve fuera del cuadro central durante la simulación, su imagen periódica reaparece en el lado opuesto del cuadro central, véase la Fig. 2.3. La distancia entre partículas empleada en la simulación se calcula utilizando la convención de *imagen mínima*.

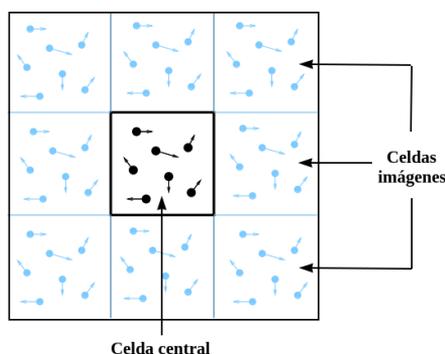


Figura 2.3: Celda central y celdas imágenes [58].

## 2.2. Campos de fuerza

Los campos de fuerzas abarcan un gran número de parámetros, tanto para pequeños y grandes sistemas modelados. Para este trabajo, el principal propósito al desarrollar los parámetros es buscar un modelo capaz de aproximarse lo mejor posible a las propiedades experimentales. En otras palabras, un campo de fuerzas se conforma por los parámetros empíricos utilizados por cada término y la energía potencial total del sistema  $U_{Total}$ . Este potencial se utiliza en la simulación y consiste de dos partes: en primera, los potenciales de interacciones intramoleculares que se refieren al que existe entre átomos de una misma molécula separados por hasta tres, cuatro enlaces, y en segunda, los potenciales de interacción intermoleculares que consiste en una interacción entre diferentes moléculas, partículas o átomos, y dentro de la misma molécula separados por más de cuatro enlaces, véase la Fig. 2.4.

<sup>e</sup>La caja cúbica es la más utilizada por ser la más simple en una simulación molecular.

En términos físicos, tenemos:

$$\begin{aligned}
 U_{Total}(r^N) &= [U_{intramolecular}] + [U_{intermolecular}] \\
 &= [U_{T. enlace} + U_{\acute{A}. enlace} + U_{\acute{A}. torsión}] + [U_{LJ} + U_C]
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

Cada potencial de la Ec. (2.3) será expuesto en las secciones siguientes.

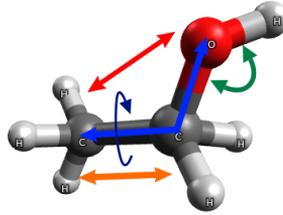


Figura 2.4: Representación gráfica de una molécula de etanol con las respectivas interacciones enlazantes y no enlazantes: *tensión de enlace* (anaranjado), *ángulo de enlace* (azul), *ángulo de torsión* (verde) e *interacciones no enlazantes* (rojo).

En breve se explica teóricamente como se construye un campo de fuerzas. Empezamos definiendo que son los potenciales de interacción.

## Potenciales de interacción

Los potenciales de interacción es una representación matemática que contiene abundantes parámetros moleculares que en nuestro caso se van a ajustar para reproducir propiedades experimentales.

Cuando se estudia un sistema de partículas es necesario conocer la forma en que éstas interactúan entre sí, porqué las interacciones entre las partículas determinaran las estructuras, las propiedades termodinámicas, etc. del sistema, las cuales están gobernadas por dos contribuciones: al movimiento térmico de las partículas; este movimiento produce la energía cinética del sistema, y segundo, las interacciones intermoleculares que producen la energía potencial.

Para un sistema que está conformado por  $N$  partículas o átomos, la energía potencial del sistema se expresa como la suma de términos dependientes de las coordenadas de las partículas matemáticamente se escribe como:

$$U(r_{ij}) = \sum_{j=1}^N U_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \tag{2.4}$$

donde el primer término  $U_1$  representa las interacciones de un cuerpo, en otras palabras, fuerzas externas. El término  $U_2$  son las interacciones de dos cuerpos, o pares y solo dependerán de la distancia interatómica  $r_{ij} = |r_j - r_i|$ ,  $U_3$  las interacciones de tres cuerpos, y para el resto de los términos  $U_4$ , etc., las llamadas, interacciones entre más cuerpos.

Dada la complejidad en el cálculo de los potenciales de interacción de tres o más cuerpos, se efectuó una aproximación a pares. Para el caso de los líquidos definimos un potencial efectivo  $U^{ef}$ , con interacciones con un máximo de tres cuerpos y despreciando los términos restantes:

$$U(r_{ij}) = \sum_{j=1}^N U_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U^{ef}(r_i, r_j). \quad (2.5)$$

### 2.3. Potenciales de interacción intramolecular

Estos tipos de potenciales están fuertemente asociados entre las partículas o átomos que componen a las moléculas por potenciales del tipo oscilador armónico. Las interacciones intramoleculares o *interacciones enlazantes* se originan por las vibraciones internas de la molécula propia, matemáticamente se expresan como:

$$\begin{aligned} U_{intra}(r, \theta, \varphi) = & \frac{1}{2} \sum_{T. \text{ enlace}} k_r (r - r_{eq})^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{Á. \text{ enlace}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \\ & + \sum_{Á. \text{ torsión}} \sum_{n=0}^5 C_n \cos^n(\varphi) \end{aligned} \quad (2.6)$$

#### Interacciones enlazantes

Las interacciones enlazantes se basan en una lista fija de átomos y no están compuestas por interacciones de a pares. Como se explicó en la Sección 2.2, también incluyen interacciones de tres o más átomos de una molécula: las interacciones de la *tensión de enlace* que se da entre dos cuerpos, de *ángulo de enlace* que se da entre tres cuerpos y de *ángulo de torsión* que se lleva a cabo entre cuatro cuerpos.

### 2.3.1. Tensión de enlace

La tensión de enlace mantiene las longitudes de enlace cerca de los valores de equilibrio proporcionados experimentalmente. La energía potencial para un enlace covalente se define mediante una *función de Morse*. Para fines prácticos, en dinámica molecular muy pocas veces se emplea este potencial en los campos de fuerza, dado que, los enlaces no suelen desviarse significativamente de sus valores de equilibrio.

En estos casos se usan expresiones sencillas, por ejemplo, la *ley de Hooke* que hace una variación de la energía en función de la trayectoria partiendo de una longitud de enlace  $r_0$ :

$$U(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2 \quad (2.7)$$

donde  $k_r$  es la constante del resorte,  $r$  la distancia existente entre los átomos, y  $r_0$  la distancia de enlace de equilibrio.

### 2.3.2. Ángulo de enlace

El ángulo de enlace modifica los ángulos con respecto a los valores de referencia. Tal potencial se representa por medio de un potencial armónico tipo *Hooke* (Ec. (2.8)), en cambio, cuando la distorsión respecto al equilibrio es mayor se hacen uso de funciones más complejas.

$$U(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.8)$$

donde  $k_\theta$  la constante del resorte,  $\theta$  el ángulo que existe entre los átomos y  $\theta_0$  el ángulo de enlace de equilibrio.

### 2.3.3. Ángulo de torsión

La función de energía potencial de torsión detalla los cambios de la energía molecular generados por la rotación alrededor de los enlaces entre cuatro átomos expresada comúnmente como una función de un ángulo  $\varphi$ :

$$U(\varphi) = \sum_{n=0}^5 C_n \cos^n(\varphi) \quad (2.9)$$

Ésta expresión fue formulada por Ryckaert y Bellemans [35], es una expansión en series de Taylor del coseno del ángulo  $\varphi$  truncado hasta el sexto orden, donde se considera a tres átomos en un plano y un cuarto átomo fuera de este, comúnmente nombrado *ángulo diedro* o *ángulo de torsión*.

## 2.4. Potenciales de interacción intermolecular

Los potenciales de interacción intermolecular o *interacciones no enlazantes* hacen referencia a la interacción que existe entre átomos o partículas de las distintas moléculas dentro del sistema. Una vez existente, se llevan a cabo dos contribuciones de gran importancia: una interacción de corto alcance; *el potencial de Lennard-Jones* y otra interacción de largo alcance; *el potencial de Coulomb*.

$$\begin{aligned}
 U_{inter}(r) &= U_{LJ} + U_C \\
 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 &\quad + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Los valores de  $\epsilon_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$  de la Ec. (2.10) se consiguen usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot para una mezcla [36], [37], estos valores se fundamentan en un promedio geométrico para  $\epsilon_{ij}$  y un promedio aritmético para el cálculo de  $\sigma_{ij}$ :

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad , \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \tag{2.11}$$

y por la regla de Berthelot que consiste con el promedio geométrico de  $\epsilon_{ij}$  y  $\sigma_{ij}$ :

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad , \quad \sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2} \tag{2.12}$$

### Interacciones no enlazantes

En algunas simulaciones de fluidos complejos, es suficiente usar los modelos más simples que representa fiable la física, por ejemplo, *el Potencial de Lennard-Jones* y *el Potencial de Coulomb*.

### 2.4.1. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones (LJ) es uno de los potenciales interatómicos más utilizados en dinámica molecular, explica la interacción entre dos átomos ya sea a cortas o grandes distancias. A distancias cortas actúa una fuerza repulsiva debida a la superposición de los orbitales electrónicos, conocida comúnmente como, *Principio de Exclusión de Pauli*, mientras que a distancias grandes actúa una fuerza atractiva llamada *fuerza de Van der Waals*. Este potencial es de gran utilidad para describir el comportamiento en geometrías complejas y/o la interacción molecular de los diferentes fluidos [30].

El potencial de interacción de Lennard-Jones se expresa con la siguiente ecuación:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.13)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia de separación entre las partículas  $i$  y  $j$ ,  $\epsilon$  representa la energía mínima de interacción y  $\sigma$  el diámetro de las partículas.

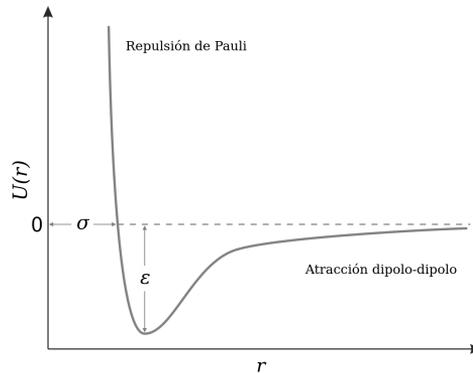


Figura 2.5: Potencial de Lennard-Jones [38].

Los términos  $(1/r)^{12}$  y  $(1/r)^6$  de la Ec. (2.13) están asociados a la repulsión de Pauli y a la atracción dipolo-dipolo, respectivamente.

Para potenciales de interacción de corto alcance se reduce el número de interacciones a calcular infligiendo una distancia de corte del potencial  $r_c$ , de tal manera que, más allá de esa distancia el potencial se considera despreciable, esto causa que no se evalúen las interacciones entre pares de átomos separados por distancias

mayores que las de corte, esto define un potencial truncado  $U_c(r_{ij})$ :

$$U_c(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2.14)$$

En la Fig. 2.5 se observa el potencial de Lennard-Jones el cual puede considerarse despreciable para distancias interatómicas mayores que  $2.5\sigma$ . Este valor se le conoce como *distancia de corte*.

### 2.4.2. Potencial de Coulomb

Al ordenar cargas puntuales se le asocia una distribución de carga a una molécula. Las cargas reproducen las propiedades electrostáticas de la molécula. La interacción electrostática de una molécula se calcula, como la suma de las interacciones entre pares de cargas puntuales según la ley de Coulomb:

$$U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.15)$$

donde  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas puntuales de cada átomo,  $r_{ij}$  la distancia entre ellas y  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica del medio que las separa. En general, si las cargas puntuales  $q_i$ ,  $q_j$  de dos átomos son contrarias se originara una atracción entre ellas, es decir,  $U < 0$ , en cambio, si  $U > 0$ , las cargas son iguales y existirá una repulsión entre ellas, véase la Fig. 2.6.

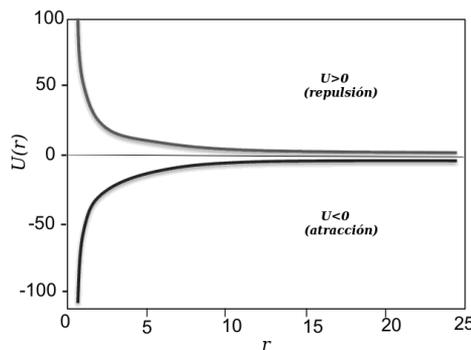


Figura 2.6: Potencial electrostático de Coulomb [57].

## 2.5. Sumas de Ewald

Las sumas de Ewald es una técnica importante para la simulación molecular. Desarrollado por Paul P. Ewald (1921), en un principio como un método para calcular la energía electrostática de cristales iónicos. Hoy en día se utiliza para sumar de manera eficaz las interacciones de largo alcance entre partículas dentro de una celda unitaria, véase la Fig. 2.3, y todas sus imágenes periódicas infinitas en el espacio de Fourier.

Para el presente trabajo, las sumas de Ewald fueron de importancia para contabilizar las contribuciones de largo alcance a la energía potencial del sistema. Supongamos que se quiere transformar una serie lenta y condicionalmente convergente en una suma de series que convergen rápidamente [39], por lo que:

$$U_{Ewald} = U^R + U^K + U^C \quad (2.16)$$

donde la suma de Ewald será la misma que la suma de tres expresiones: de  $U^R$  el espacio real, de  $U^K$  el espacio imaginario o de Fourier y de un término constante  $U^C$ , que corresponde a la autoenergía debida a la autointeracción de una partícula. Las sumas de Ewald también pueden representarse como:

$$\frac{1}{r} = \frac{G(r)}{r} + \frac{1 - G(r)}{r} \quad (2.17)$$

donde los términos de la suma del lado derecho están representados,  $G(r)/r$  en el espacio real y  $1 - G(r)/r$  en el espacio de Fourier. El primer término converge más rápido que el segundo, esto equivale a decir, que el primero tendera a cero más rápido. Para obtener la distribución de la interacción de largo alcance electrostática de un sistema de orden  $O(N^2)$  definimos cada uno de los términos de la Ec. (2.16), como:

$$U^R = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_n q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha \mathbf{r}_{ij,n})}{\mathbf{r}_{ij,n}} \quad (2.18)$$

$$U^K = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\exp \left[ - \left( \frac{\pi \mathbf{k}}{\alpha} \right)^2 + 2\pi i \mathbf{k} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right]}{\mathbf{k}^2} \quad (2.19)$$

$$U^C = - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \quad (2.20)$$

con  $V$  el volumen de la caja de simulación,  $\mathbf{k}$  es un vector en el espacio de Fourier con componentes  $k_x$ ,  $k_y$  y  $k_z$ ,  $\alpha$  es el factor de decaimiento o *factor de eficiencia computacional* [40] que modula la convergencia del potencial,  $erfc(x)$  es la función error complementaria, también definida como  $erfc(x) = 1 - erf(x)$ , la cual decrece monótonamente cuando  $x$  incrementa.

## 2.6. Integración de las ecuaciones de movimiento

Expresado en la Sección 2.1, el método por MD es la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton (Ec. 2.1), (Ec. 2.2), es necesario un potencial que cuya función sea continua de la distancia; para obtener la solución de las ecuaciones movimiento se requiere integrarlas y para ello se puede hacer uso de diversos algoritmos de integración: el *Método de Diferencias Finitas*, el *Algoritmo de Velvet* o el *Algoritmo de "Leap-Frog"*, por mencionar algunos.

### 2.6.1. Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas consiste, en discretizar un instante de tiempo  $t$ , en intervalos cortos de tiempo  $\delta t$  para poder saber la configuración del sistema en un tiempo próximo  $t + \delta t$ , esto dadas las posiciones  $r$ , velocidades  $v$  y las aceleraciones  $a$  de las partículas. Cabe mencionar que con este método existen más algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton, pero todos comparten el mismo propósito; asumir que  $r$ ,  $v$ ,  $a$ , etc. puedan ser aproximadas por una expansión en series de Taylor dado un tiempo  $t + \delta t$  [8].

Para la posición a  $t + \delta t$  tenemos:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v_r(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 a_r(t) + \frac{1}{6}(\delta t)^3 h_r(t) + \dots \quad (2.21)$$

para la velocidad:

$$v_r(t + \delta t) = v_r(t) + \delta t a_r(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 h_r(t) + \dots \quad (2.22)$$

donde  $h_r$  es el cambio en la aceleración  $a_r$ .

### 2.6.2. Algoritmo de Velvet

El algoritmo de Velvet es un algoritmo bastante utilizado en dinámica molecular para obtener la solución de las ecuaciones de movimiento [8]. Se basa en un desarrollo en series de Taylor usando la posición  $r(t)$ , la velocidad  $v_r(t)$ , la aceleración  $a_r(t)$  y la posición  $r(t - \delta t)$  para calcular las nuevas posiciones  $r(t + \delta t)$  de la forma:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v_r(t)\delta t + \frac{1}{2}a_r(t)(\delta t)^2 + \dots \quad (2.23)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - v_r(t)\delta t + \frac{1}{2}a_r(t)(\delta t)^2 - \dots \quad (2.24)$$

Al sumar la Ec. (2.23) y la Ec. (2.24), obtenemos:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a_r(t)(\delta t)^2 \quad (2.25)$$

La Ec. (2.25) indica que se sabe donde se encuentra una cierta molécula y en donde se encontraba en un paso anterior. Al calcular la aceleración se podría estimar el paso siguiente de la molécula, para eso, despejamos  $\ddot{r}_i$  de la Ec. (2.1) y sustituimos (2.2) en (2.1):

$$a_i^r(t) = \frac{F_i}{m_i} = \frac{-\frac{\partial}{\partial r_i}U}{m_i} \quad (2.26)$$

con  $\ddot{r}_i = a_i^r(t)$ .

Para resolver con exactitud las ecuaciones de movimiento se requiere que  $\delta t$  sea muy pequeño<sup>f</sup>. Finalmente, la velocidad asociada a la molécula  $i$  se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$v_r(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.27)$$

### 2.6.3. Algoritmo de “Leap-Frog”

El algoritmo de “Salto de Rana” o “Leap-Frog” es una modificación del esquema del algoritmo de Velvet original, véase la Sección 2.6.2, para llegar al algoritmo de “Leap-Frog” a partir del algoritmo de Velvet, es necesario definir las velocidades a la mitad de los pasos de integración [30]. Por medio de las expresiones análogas a

<sup>f</sup>Para fines prácticos se utiliza  $\delta t \approx 10^{-15}$ s.

la Ec. (2.27), tenemos:

$$v_r(t - \delta t/2) = \frac{r(t) - r(t - \delta t)}{\delta t} \quad (2.28)$$

$$v_r(t + \delta t/2) = \frac{r(t + \delta t) - r(t)}{\delta t} \quad (2.29)$$

Despejando la Ec. (2.29) se tiene una expresión para las nuevas posiciones:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v_r(t + \delta t/2)\delta t \quad (2.30)$$

sustituyendo la Ec. (2.30) en la ecuación del algoritmo de Velvet, Ec. (2.25), para las posiciones y teniendo en cuenta que  $a_r(t) = F(t)/m$ , tenemos:

$$v_r(t + \delta t/2) = \frac{r(t) - r(t - \delta t)}{\delta t} + \frac{F(t)}{m}\delta t \quad (2.31)$$

Ahora, utilizando la Ec. (2.28) podemos reescribir la ecuación anterior, como:

$$v_r(t + \delta t/2) = v_r(t - \delta t/2) + \frac{F(t)}{m}\delta t \quad (2.32)$$

Por lo tanto, la Ec. (2.30) y la Ec. (2.32) son consideradas las expresiones del algoritmo de "Leap-Frog". Una forma alternativa de expresar el algoritmo "Leap-Frog" es sustituyendo la Ec. (2.32) en (2.30):

$$r(t + \delta t) = r(t) + v_r(t - \delta t/2)\delta t + \frac{F(t)}{m}(\delta t)^2 \quad (2.33)$$

Con la ecuación anterior se pueden calcular las posiciones a un tiempo  $t + \delta t$  a partir de las posiciones y las fuerzas en tiempo  $t$ , y las velocidades en tiempo  $t - \delta t$ . Para las velocidades en tiempo  $t + \delta t/2$  se calculan a partir de la Ec. (2.30) de la siguiente manera:

$$v_r(t + \delta t/2) = \frac{r(t + \delta t) - r(t)}{\delta t} \quad (2.34)$$

Si se pide especificar las velocidades a tiempo  $t$ , es necesario promediar las velocidades, tanto, medio paso antes como medio paso después de la integración:

$$v_r(t) = \frac{v_r(t + \delta t/2) + v_r(t - \delta t/2)}{2} \quad (2.35)$$

En resumen, el algoritmo de Velvet y el algoritmo de "Leap-Frog" son algoritmos equivalentes, puesto que, proporcionan trayectorias idénticas. En ambos casos no

se presenta una ecuación explícita para la evolución de las velocidades simultáneamente a las posiciones.

## 2.7. Termostato

El ensamble microcanónico  $(N, V, E)$  es reproducido de manera directa cuando se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema aislado por el método de dinámica molecular. Este trabajo de investigación no ha sido representado como un sistema aislado, sino como un ensamble canónico  $(N, V, T)$ , el cual, circunvala e interacciona con otros por medio de un intercambio de energía, siendo así, la energía total del sistema diferente de cero. Para evitar una alteración en los resultados simulados se introdujeron algunas restricciones al sistema que permitió modificar las ecuaciones de movimiento de Newton para todas las partículas dentro del mismo y hacer que el intercambio energético mantenga la temperatura constante. Para este fin, se hizo uso de un termostato, específicamente, un *termostato de Nosé-Hoover*.

Un termostato actuá transfiriendo energía térmica al sistema o desde el sistema hacia este, en otras palabras, es una estructura matemática que produce una fluctuación en la energía total para disminuir las variaciones de temperatura del sistema respecto a la temperatura deseada.

Clasificación de los termostatos en el desarrollo de la dinámica molecular [41].

1. *Local y global*: Se conoce como termostato local cuando su acción comprende un subconjunto de partículas del sistema y un termostato es global cuando actuá en función de todas las partículas del sistema.
2. *Variante e invariante Galileano*: Un termostato variante Galileano es cuando su acción depende del sistema de referencia y no conserva, eventualmente, el momento lineal. De lo contrario, es denominado invariante Galileano.

### 2.7.1. Termostato de Nosé-Hoover

El termostato Nosé-Hoover (NH, por sus siglas en inglés) es considerado como un termostato global variante Galileano. El uso de este termostato está restringido a sistemas en donde no existen fuerzas externas, como las generadas por el campo gravitatorio o el campo electromagnético.

El Lagrangiano del sistema  $\mathcal{L}$  que representa virtualmente a un termostato según Nosé [42] está dado por la siguiente expresión:

$$\mathcal{L}_{Nose} = \sum_i^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln s \quad (2.36)$$

Donde  $s$  es una nueva coordenada agregada por Nosé en 1984 que actuó como un factor de escalamiento del tiempo de integración,  $Q$  es la masa generalizada, teniendo así una gran importancia en el desempeño del termostato y  $L$  una constante específica para generar el ensamble canónico  $(N, V, T)$ , también conocida como grados de libertad del sistema.

Obteniendo el Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  a través de la Ec. (2.36) tenemos,

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} - \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln s \quad (2.37)$$

Resolviendo la Ec. (2.37) obtenemos las ecuaciones de movimiento de NH en variables reales:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.38)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{d\mathcal{V}(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i \quad (2.39)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left( \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) \quad (2.40)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d \ln s}{dt} \quad (2.41)$$

donde  $\dot{\mathbf{r}}_i$  es la posición,  $\dot{\mathbf{p}}_i$  es el momento.

A este sistema de ecuaciones se le conoce como termostato de Nosé-Hoover con  $\xi$  el coeficiente de fricción que representa el acoplamiento del termostato al sistema de partículas. También se observa que los momentos  $\dot{\mathbf{p}}_i$  de las partículas se encuentran en función de  $\xi$  y por lo tanto, este representa el mecanismo mediante el cual se controla la temperatura, así mismo se observa que los términos del lado derecho de la Ec. (2.40) se denotan la diferencia de energía cinética instantánea del sistema y la energía cinética bajo la temperatura deseada, siendo  $k_B$  la constante de Boltzman.

Cabe destacar que, cuando  $Q$  se le asigna un valor pequeño, este provocara fuertes fluctuaciones en la temperatura, mientras que, para valores grandes de  $Q$ , las fluc-

tuciones en la temperatura serán muy pequeñas. Por lo tanto, el valor asignado a  $Q$  inflige la escala de tiempo a la que se alcanza la temperatura deseada.

Las *cadena de Nosé-Hoover* (NHC, por sus siglas en inglés), hace referencia a una expansión de las ecuaciones de NH. El objetivo de las NHC es unir  $M$  termostatos en serie entre si, de tal manera que únicamente el primer termostato interactúe e incorpore estos nuevos grados de libertad al sistema.

Las ecuaciones de movimiento desarrolladas por Martyna [43] para las *cadena de Nosé-Hoover*, están dadas de la siguiente forma:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.42)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{d\mathcal{V}(\mathbf{r})}{dr_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \quad (2.43)$$

$$\dot{\xi}_k = \frac{p_{\xi_k}}{Q_k} \quad (2.44)$$

$$\dot{p}_{\xi_1} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1} \quad (2.45)$$

$$\dot{p}_{\xi_k} = \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k} \quad (2.46)$$

$$\dot{p}_{\xi_M} = \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \quad (2.47)$$

las Ecs. (2.42) y (2.43) señalan la forma en las que evolucionan los momentos y posiciones de las partículas en el sistema, las Ecs. (2.44), (2.45), (2.46) y (2.47) hacen la misma función pero para los  $M$  termostatos. Es necesario señalar que, el momento de las partículas están bajo el control por los momentos del primer termostato, este primer termostato controlado por el momento del segundo termostato y sucesivamente, esto permite no solo controlar la temperatura del sistema, también lograr una distribución del espacio fase *ad hoc* al ensamble canónico.

## 2.8. Barostato

Al igual que con el control de temperatura, véase Sección 2.7, existen diversas clases de control de presión para efectuar simulaciones por el método de dinámica molecular. Un barostato cumple con esta función, mantener la presión constante en todo el sistema. Para el desarrollo de esta investigación se hizo uso de dos

barostatos: el *barostato de Berendsen* y el *barostato de Parrinello-Rahman*, los cuales se llevaron a cabo en el ensamble isobárico-isotermico ( $N, P, T$ ).

### 2.8.1. Barostato de Berendsen

Para este barostato se considera que el sistema está sometido en un “baño de presión” y este otorgue un que alcance la presión deseada. Utilizando el barostato de Berendsen el sistema se rige por la siguiente ecuación de movimiento:

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P - P_i}{\tau_P} \quad (2.48)$$

donde  $P$  es la presión,  $P_i$  la presión instantánea del sistema y  $\tau_P$  es considerada una constante de tiempo que fija el grado de acoplamiento entre el “baño” y el sistema. Se dice que, si  $\tau_P$  tiene un valor grande, el sistema alcanzara rápidamente la presión deseada, en caso opuesto, si  $\tau_P$  tiene un valor muy pequeño, el sistema tardara en llegar a la presión buscada. Con esto establecemos que las variaciones en el tiempo para fluctuaciones isotrópicas en el barostato de Berendsen, en cada paso el volumen de la celda es escalonado por medio de un factor  $\eta$  escrito como:

$$\eta = 1 - \frac{\beta \Delta t}{\tau_P} (P - P_i) \quad (2.49)$$

con  $\beta$  la compresibilidad isotérmica del sistema.

Si el factor de escalamiento  $\eta$  es  $\eta \approx 1$ , equivale a mencionar que el sistema, en promedio, está alcanzando la presión deseada.

### 2.8.2. Barostato de Parrinello-Rahman

A diferencia del barostato de Berendsen, el método de Parrinello-Rahman recupera las fluctuaciones del sistema para poder obtener un buen muestreo del ensamble isobárico-isotérmico, esto permite que la caja de simulación cambie su forma con el fin de cumplir con una nueva estructura. Se utiliza un esquema similar al del termostato de Nosé-Hoover, donde la longitud de los vectores de la caja viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{db^2}{dt^2} = \frac{V}{Wb^t} (P - P_i) \quad (2.50)$$

donde  $V$  es el volumen de la caja,  $b^t$  los vectores que definen la caja y  $W$  la matriz que determina la fuerza de acoplamiento del barostato [44].

## 2.9. GROMACS

GROningen MAchine for Chemical Simulations comúnmente llamado GROMACS<sup>§</sup>, es un software de código abierto para el desarrollo de simulaciones por el método de dinámica molecular, en otras palabras, simula las ecuaciones de movimiento newtonianas para sistemas con cientos a millones de partículas [7], [45].

Como archivos de entrada (*input*) en GROMACS, tenemos:

- **file.gro**: incluye el número de átomos, las coordenadas con unidades de *nm*, las velocidades en unidades de *nm/fs* y las dimensiones de la celda de simulación en unidades de *nm*.
- **file.mdp**: en este archivo se incluye el algoritmo de integración que utilizará el programa, el tiempo de integración en unidades de *fs*, el número de configuraciones, la frecuencia para guardar las posiciones, la frecuencia para guardar las velocidades, la frecuencia para imprimir los resultados, se anexa el radio de corte del potencial, la temperatura y la presión.
- **file.top**: este archivo contienen la topología del sistema, específicamente, los parámetros esenciales como la masa molar de los átomos, la carga de los átomos, los parámetros  $\sigma_{LJ}$  y  $\epsilon_{LJ}$  del potencial de Lennard-Jones, el potencial de Coulomb y los potenciales intramoleculares.

y como archivos de salida (*output*), tenemos:

- **file.log**: produce los resultados de manera parcial, por ejemplo, el número de pasos y valores promedio de las propiedades del sistema.
- **file.trr**: archivo binario donde se guardan las coordenadas y velocidades en función del tiempo.
- **file.edr**: en este archivo binario se guarda la información para calcular las propiedades termodinámicas: la temperatura  $T$ , la presión  $P$ , la densidad  $\rho$ , la constante dieléctrica  $\epsilon$ , la tensión superficial  $\gamma$ , etc.

---

<sup>§</sup>Los orígenes de GROMACS datan del año 1991, originalmente, en el Departamento de Química Biofísica de la Universidad de Groningen, Países Bajos.

## 2.10. Campo de fuerzas TIP4P/ $\epsilon$

Los modelos TIP4P son utilizados para el estudio de las propiedades termodinámicas y dinámicas del agua, principalmente. Fue propuesto por Jorgensen *et al.* [61], en 1983 y cuenta con una geometría similar al modelo de Bernal y Fowler [62], de 1933. El modelo TIP4P (*Four-Site Transferable Intermolecular Potential*) consiste de cuatro partículas por molécula que interactúan en una geometría rígida: el átomo de oxígeno O y los dos átomos de hidrógeno H representan tres partículas, y una cuarta partícula sin masa ubicada en la bisectriz angular H–O–H llamada *dummy atom* o sitio virtual, ver Fig. (2.7).

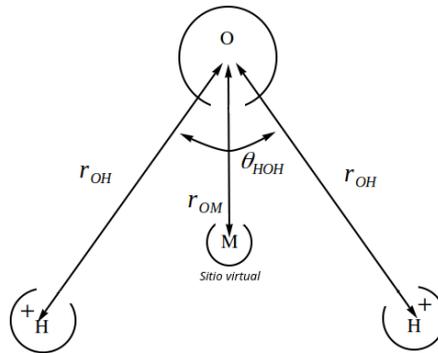


Figura 2.7: Geometría molecular del modelo de agua TIP4P/ $\epsilon$  [46].

Para este trabajo de tesis se utilizó el modelo para el agua TIP4P/ $\epsilon$ , que reproduce la constante dieléctrica experimental del agua,  $\epsilon$ , a presión atmosférica [10]. TIP4P/ $\epsilon$  es una re-parametrización del potencial TIP4P original para simulaciones de agua.

### Modelo

Cada molécula de agua  $i$  tiene una energía cinética  $K_i$  dada por:

$$K_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.51)$$

donde  $v_i$  es la velocidad del centro de masa.

Se toman en cuenta las interacciones a través del potencial de Lennard-Jones (LJ) entre los oxígenos y las interacciones electrostáticas entre los átomos de hidrógeno

y la carga negativa en el punto  $M$ :

$$U_{TIP4P/\varepsilon}(r_{ij}) = 4\epsilon_{OO} \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.52)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre el átomo  $i$  y el átomo  $j$ ,  $q_i$  es la carga eléctrica del átomo  $i$ ,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon_{OO}$  es la escala de energía LJ de las interacciones del oxígeno y  $\sigma_{OO}$  el diámetro de un par de oxígenos OO. El modelo TIP4P/ $\varepsilon$  tiene un sitio Lennard-Jones y carga en el átomo de oxígeno, además, una carga en cada átomo de hidrógeno [46].

Para TIP4P/ $\varepsilon$  los parámetros se eligen para que el modelo reproduzca la constante dieléctrica  $\varepsilon$ . Los parámetros de este campo de fuerzas se muestran en la Tabla 2.1.

Modelo	$q_H/e$	$q_M/e = 2q_H/e$	$r_{OM}(\text{Å})$	$\sigma_{OO}(\text{Å})$	$(\epsilon_{OO}/k_B)(\text{K})$
TIP4P/ $\varepsilon$	0.5270	1.054	0.105	3.165	93

Tabla 2.1: Parámetros para el campo de fuerzas TIP4P/ $\varepsilon$ . La carga  $q_M = -(2q_H)$  se encuentra en el sitio  $M$ .

## 2.11. Campo de fuerzas OPLS-UA

Un campo de fuerzas (FF, por sus siglas en inglés) incluye ecuaciones potenciales que especifican los distintos tipos de interacciones entre los átomos en el sistema. En la actualidad existen diversos FF utilizados para el estudio e investigación usando simulaciones computacionales, sea el ejemplo del software GROMACS que es compatible con más de 12 diferentes campos de fuerzas. Para el presente trabajo, se hizo uso del campo de fuerzas OPLS-UA (Optimized Potentials for Liquid Simulations - United Atoms) [47], basado en el campo de fuerzas AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement), fue desarrollado por el grupo del Profesor William L. Jorgensen. OPLS-UA cuenta con tres sitios diferentes de como los átomos pueden interactuar entre sí, en consecuencia, está conformado por cinco diferentes potenciales donde las interacciones de Van der Waals están regidas por el potencial de Lennard-Jones y los factores  $\sigma$  y  $\epsilon$  de tal ecuación, asumidos por la regla de Berthelot [48], véase la Ec. (2.12).

El campo de fuerzas OPLS-UA tiene la forma funcional siguiente:

$$\begin{aligned}
 U_{OPLS-UA}(r, \theta, \phi) = & \frac{1}{2} \sum_{T. enlace} k_r (r - r_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{A. enlace} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{A. torsión} \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\phi)] \\
 & \quad + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos(4\phi)] \\
 & + \sum_i^N \sum_j^M \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\} f_{ij}
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

Cuando se hace referencia al término UA (átomo unido) en los diversos campos de fuerzas, equivale a efectuar una reducción del número de átomos y el tiempo de simulación, sea el ejemplo de OPLS-UA, que trata a todos los átomos de las moléculas como un pseudoátomo, agrupándolos con átomos de carbono y en caso de tener más átomos del tipo CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, etc., es necesario fijar ciertos parámetros para una adecuada simulación. Un ejemplo de parametrización es mediante datos obtenidos de la química cuántica y a través de la experimentación de moléculas pequeñas, y se hace una comparación con datos experimentales observables.

## 2.12. Campo de fuerzas TraPPE

TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) es una familia de campos de fuerzas empleados en Mecánica Molecular, es conocida principalmente por la precisión y la efectividad computacional, asimismo, por su capacidad de predecir propiedades termofísicas de compuestos químicos y puntos de estado (por ejemplo, la presión, la temperatura, etc.). Desarrollado propiamente por el grupo de investigación de J. Ilja Siepmann en la Universidad de Minnesota para diseñar una representación de un átomo-unido (UA) para los segmentos de alquilo (TraPPE-UA). El campo de fuerza TraPPE es viable para una gran cantidad de familias compuestas, en las que destacan, los alcanos lineales y ramificados, los alcoholes, éteres, etc. Basado en el campo de fuerzas OPLS, TraPPE cuenta con distintas versiones principales en su mayoría, para moléculas orgánicas, TraPPE-CG (grano grueso), TraPPE-UA (átomo unido), TraPPE-EH (hidrógeno explícito), TraPPE-pol (polarizable) [49], TraPPE-SM (molécula pequeña) y TraPPE-zeo (zeolitas).

Para el presente trabajo se utilizó TraPPE-UA para reproducir la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , del etanol. En este modelo se agrupan todos los átomos de una molécula como un solo pseudoátomo.

## Modelo

El campo de fuerza TraPPE considera un potencial intermolecular y un potencial intramolecular. Para el potencial intermolecular se toma en cuenta la suma de los potenciales de Lennard-Jones y de Coulomb, donde las interacciones diferentes del potencial de LJ ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ) se asume la regla de combinación de Lorentz-Berthelot, ver Ec. (2.11). Y para el potencial intramolecular: el ángulo de enlace, el ángulo de torsión y un potencial diédrico armónico impropio [48]:

$$\begin{aligned}
 U_{TraPPE}(\theta, \psi, \phi) = & \frac{1}{2} \sum_{\text{Á. enlace}} k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{Á. torsión imp.}} k_{\psi}(\psi - \psi_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{Á. torsión}} c_1 [1 + \cos(\phi)] + c_2 [1 - \cos(2\phi)] + c_3 [1 + \cos(3\phi)] \\
 & + \sum_i^N \sum_j^M \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

donde el segundo término de la Ec. (2.54) es un tipo especial de potencial de torsión para imponer restricciones geométricas, con  $k_{\psi}$  una constante que determina la rigidez del potencial,  $\psi$  el ángulo impropio y  $\psi_0$  el ángulo de equilibrio. A este término de la ecuación se le llama comúnmente *torsión impropia* o *flexión fuera del plano*. La torsión impropia se efectúa entre cuatro átomos en una estructura ramificada, al incorporar el movimiento de flexión fuera del plano definimos un ángulo  $\psi$  entre un enlace del átomo central y el plano definido por este mismo átomo y los otros dos átomos.

## Detalles de la simulación

Para llevar a cabo el cálculo de la constante dieléctrica de los fluidos moleculares mencionados a través de simulación por dinámica molecular, se optó por una caja de simulación cubica, y dentro, un total de 512 moléculas en un arreglo cubico

centrado en las caras, esto nos permitirá asegurar que no exista algún traslape en la configuración inicial.

Para mover las moléculas en el espacio tridimensional usamos el algoritmo de “*Leap-Frog*” junto con las condiciones de frontera periódicas y la convención de imagen mínima.

Las Sumas de Ewald nos fueron de gran ayuda para calcular completa y eficazmente las interacciones de Coulomb. Propio de este método, está el espacio de Fourier, en el cual, para acelerar el cálculo en dicho espacio y disminuir el esfuerzo computacional, usamos la metodología *Particle Mesh Ewald* (PME), la idea de este método es reemplazar la suma directa de las energías de interacción entre partículas puntuales con dos sumas, básicamente, no es otra cosa que la transformada rápida de Fourier.

Por otra parte, para la función de Lennard-Jones utilizamos la aproximación del potencial esféricamente truncado de Lennard-Jones.  $1 fs$  fue el tiempo de paso y  $R_c = L_x/2$  el radio de corte usado en la parte real, donde  $L_x$  es la dimensión más pequeña de la caja de simulación. Las simulaciones fueron realizadas en un ensamble NPT, isotérmico-isobárico, fijando la presión a  $1 atm$ , posteriormente, usamos el termostato más simple, el cual consiste en “termalizar” las velocidades de cada sitio de interacción, también usamos el barostato de Berendsen para bajar el tiempo de ajuste de la presión de referencia. Cuando el sistema de interés logra llegar al equilibrio térmico e isobárico, se cambia al termostato de Nosé-Hoover y el barostato de Parrinello-Rahman para garantizar que la trayectoria configuracional es real al mantener la temperatura,  $T$ , y la presión,  $P$ , adecuadamente. Para la estimación de los promedios fue necesario llegar al equilibrio, para este trabajo llevamos a cabo  $1 \times 10^6$  pasos de integración y por la parte de los promedios realizamos  $9 \times 10^6$  pasos de simulación.

En términos de los detalles de simulación, cabe mencionar que para llevar a cabo el cálculo de la tensión superficial de los fluidos polares de interés, las simulaciones moleculares se ejecutan en un ensamble canónico (NVT), manteniendo la temperatura del sistema constante con el termostato de Nosé-Hoover, seguidamente, se construye una celda cúbica colocando 5000 moléculas y se extiende el lado  $z$ , dado lo anterior, se forma una caja paralelepípeda donde el lado más largo de la celda de simulación es  $L_z \leq L_x = L_y$ . El tiempo de paso para este proceso es de  $1 fs$ , con un tiempo de simulación de  $1 ns$  para lograr el equilibrio térmico y  $9 ns$  para hacer el cálculo de los promedios estadísticos.

# Propiedades de estudio

## 3.1. Constante dieléctrica, $\epsilon$

La constante dieléctrica,  $\epsilon$ , es una propiedad fundamental de un material o sustancia, definida como una medida de la facilidad con que un material es polarizado por un campo eléctrico en relación con el vacío que cambia de acuerdo a la naturaleza del sistema de interés. La constante dieléctrica<sup>a</sup> mide la interacción de un campo eléctrico oscilante con una molécula, es decir, un campo eléctrico que oscila entre valores positivos y negativos a una determinada frecuencia en una molécula.

En compuestos simples, los valores de punto de ebullición, viscosidad, etc. están fuertemente influenciados por su constante dieléctrica, el agua, por ejemplo, tiene una constante dieléctrica muy elevada, con un orden de magnitud más polarizable que la mayoría de los solventes orgánicos.

La constante dieléctrica de un fluido polar tiene una dependencia de cuatro factores elementales:

1. *El momento dipolar invariable de la molécula.*
2. *La facilidad con la que se reorientan las moléculas en presencia de un campo.*
3. *Qué tan cooperativa es la reorientación.*
4. *La densidad de los dipolos.*

---

<sup>a</sup>La constante dieléctrica no tiene unidades de medida, esto indica que es adimensional.

También sabemos que al reducir la temperatura aumentara la constante dieléctrica, dado que, disminuirán las fluctuaciones térmicas aleatorias que se oponen a la alineación dipolar por un campo electrostático.

La constante dieléctrica,  $\varepsilon$ , se calcula utilizando el momento dipolar del sistema, como:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi \langle \mathbf{M}^2 \rangle}{3k_B \langle V \rangle \langle T \rangle} \quad (3.1)$$

donde  $\varepsilon_{\infty}$  es la permitividad relativa de alta frecuencia, que por simplicidad se toma  $\varepsilon_{\infty} = 1$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Los brackets de  $T$ , la temperatura absoluta, de  $V$ , el volumen de la celda de simulación y  $\mathbf{M}$ , del momento dipolar del sistema, indican el valor promedio correspondiente [11].

### 3.2. Tensión superficial, $\gamma$

En estática de fluidos se demuestra que, en el campo de gravedad, la superficie libre de un líquido es plana y horizontal. Al introducir fuerzas adicionales que solo aparecen en las interfaces líquido-gas o líquido-sólido-gas, tendremos como consecuencia una fuerza que se denomina fuerza de tensión superficial o interfacial. Es una fuerza perpendicular a la superficie del líquido dirigida hacia el seno de este que nos permite interpretar la forma de las superficies y de películas líquidas, por ejemplo, las gotas, las burbujas de jabón, etc.

El origen de la fuerza de tensión superficial yace en los fenómenos de interfaz que se deben a fuerzas intermoleculares, las cuales, son interacciones de tipo Van der Waals, esto quiere decir, de atracción y/o repulsión. Dentro del líquido, las fuerzas ejercidas sobre una molécula y que provienen de las moléculas circundantes son compensadas por la simetría del sistema, véase la Fig. 3.1.

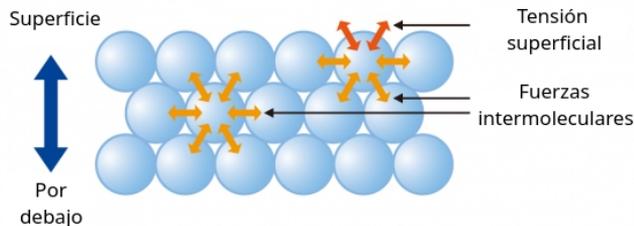


Figura 3.1: Tensión superficial de un fluido [50].

La tensión superficial,  $\gamma$ , de una interface plana podemos calcularla mediante:

$$\gamma = \int_0^\infty (P_N(z) - P_T(z)) dz \quad (3.2)$$

con  $P_N(z)$  la presión normal y  $P_T(z)$  la presión tangencial.

Para llegar a una expresión acorde al estudio, es necesario definir cada uno de los términos que conforman la Ec. (3.2). Entonces, definiendo la presión normal  $P_N$  por la presión  $P_{zz}$ , tenemos que:

$$P_{zz} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=0}^N m_i v_{iz} v_{iz} + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N F_{ij}^z (z_i - z_j) \right] \quad (3.3)$$

con  $V$  el volumen,  $m_i$  la masa de la partícula  $i$ ,  $v_{iz}$  la velocidad de la partícula  $i$  en dirección  $z$  y  $F_{ij}$  la fuerza de la partícula  $ij$ . Calculando el valor promedio de (3.3):

$$\langle P_{zz} \rangle = \frac{1}{L_z} \int P_{zz}(z) dz \quad (3.4)$$

con una longitud de la celda de simulación  $L_z$ . Análogamente, definimos el valor promedio para calcular la presión tangencial  $P_T$ :

$$\gamma = \frac{1}{2} L_z \left[ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (3.5)$$

donde  $P_{xx}$  y  $P_{yy}$  son las presiones obtenidas del valor promedio de  $P_T$  en dirección  $x$  y en  $y$ , respectivamente, para un sistema con dos interfaces.

La tensión superficial disminuirá al incrementar la temperatura y ésta, esta relacionada con la entropía superficial, el aumento de la energía cinética, el movimiento térmico y las tendencias de escape de acuerdo con la ecuación:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) = -S^s \quad (3.6)$$

# Capítulo 4

## Análisis y resultados

En la actualidad existen pocos resultados centrados exclusivamente en el cálculo de la constante dieléctrica en función de la tensión superficial de fluidos polares.

En el presente capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos de este trabajo en tres secciones diferentes: 1. El análisis de la dependencia de la constante dieléctrica y la tensión superficial por medio de una ecuación teórica, 2. El análisis de propiedades físicas y químicas mediante dinámica molecular del agua, metanol y etanol, y 3. El estudio de la constante dieléctrica en una mezcla binaria agua-metanol.

### **4.1. Ecuación teórica de la constante dieléctrica en función de la tensión superficial del agua, metanol y etanol**

Como primera parte, propusimos una ecuación que permite predecir la constante dieléctrica de los fluidos anteriormente descritos en base al conocimiento experimental preliminar de la tensión superficial.

Emprendimos el desafío de saber si una ecuación empírica o deducida de alguna manera es idónea para llevar a cabo una predicción de la constante dieléctrica en función de la tensión superficial o viceversa, y que tal ecuación contribuya a experimentos y/o resultados de simulación molecular a enfocarse en establecer un campo de fuerza apropiado que arroje resultados razonables y precisos de una de las dos propiedades termodinámicas,  $\epsilon$  o  $\gamma$ , permitiendo a la ecuación propuesta predecir la segunda propiedad termodinámica sin necesidad de elaborar mediciones experimentales en laboratorio o simulaciones computacionales a nivel molecular.

## Ecuación heurística

Heurística del verbo *hallar, descubrir, investigar*. Una ecuación heurística es una expresión matemática propuesta que, para el presente trabajo, nos permitió describir el comportamiento de dos propiedades termodinámicas que podrían estar relacionadas entre sí: la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , y la tensión superficial,  $\gamma$ .

Analizamos una ecuación del tipo trigonométrica, Ec. (4.1), propuesta por el Prof. César Monteiro de Barros [5], con esta misma, se tiene entendido que solo ha sido comprobada para calcular la constante dieléctrica del agua a temperaturas de  $323.15K$  y  $373.15K$ , en cambio, determinamos la misma propiedad termodinámica para el agua y dos alcoholes primarios: el metanol y el etanol, todos ellos disolventes polares próticos con diferente constante dieléctrica y presión de vapor (volatilidad), y capaces de promover puentes de hidrógeno.

La ecuación que relaciona la constante dieléctrica en función de la tensión superficial,  $\epsilon(\gamma)$ , está descrita de la siguiente manera:

$$\epsilon(\gamma) = \frac{A}{\left[ \arccos \left( \frac{\gamma}{1 \times 10^{-01}} \right) \right]^B} \quad (4.1)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes, y a su vez representan las conjeturas de la ecuación. Su valor es asignado dependiendo de cada uno de los fluidos de interés, para este caso, obtuvimos los valores de  $A$  y  $B$  de los fluidos polares estudiados mostrados en la siguiente tabla:

Ctes.	Fluido polar		
	Agua	Metanol	Etanol
$A$	42058.3	$1.64886 \times 10^{19}$	$7.5667602572263 \times 10^{21}$
$B$	1.6605	9.383720	10.845956748876

Tabla 4.1: Valores que le corresponden al agua, al metanol y etanol en la Ec. (4.1).

Posteriormente, propusimos una segunda ecuación del tipo exponencial, Ec. (4.2), esta se generó a partir de una técnica estadística comúnmente llamada *regresión no lineal paramétrica* y obtuvimos una relación entre la constante dieléctrica y la tensión superficial utilizando los datos experimentales de la tensión superficial como datos de entrada. Como resultado, modelamos la variable  $\varepsilon$  en función de una combinación de parámetros no lineales con la variable independiente  $\gamma$  y conseguimos como ecuación:

$$\varepsilon(\gamma) = A + Be^{\gamma C} \quad (4.2)$$

donde  $e$ , es la función exponencial de base “ $e$ ”.  $A$ ,  $B$  y  $C$ , semejante a la ecuación de C. Monteiro, son constantes y conjeturas de la ecuación, y su valor dependerá del tipo de fluido de interés.

A continuación, en la Tabla (4.2), se muestran los valores de las constantes que se obtuvieron para los tres diferentes fluidos polares estudiados.

Ctes.	Fluido polar		
	Agua	Metanol	Etanol
$A$	29.963743672421	2.5025205449358	1.2629718670538
$B$	1.4743461750634	5.3021164347471	3.6418303861893
$C$	48.632782817709	77.481670082996	85.473471489274

Tabla 4.2: Valores que le corresponden al agua, al metanol y etanol en la Ec. (4.2).

En las Tablas (4.4), (4.5) y (4.6) del Apéndice II, damos a conocer numéricamente los valores experimentales y los obtenidos por medio de las ecuaciones teóricas propuestas. En la Fig. (4.1) exponemos estos resultados de manera gráfica correspondientes al agua, al metanol y al etanol.

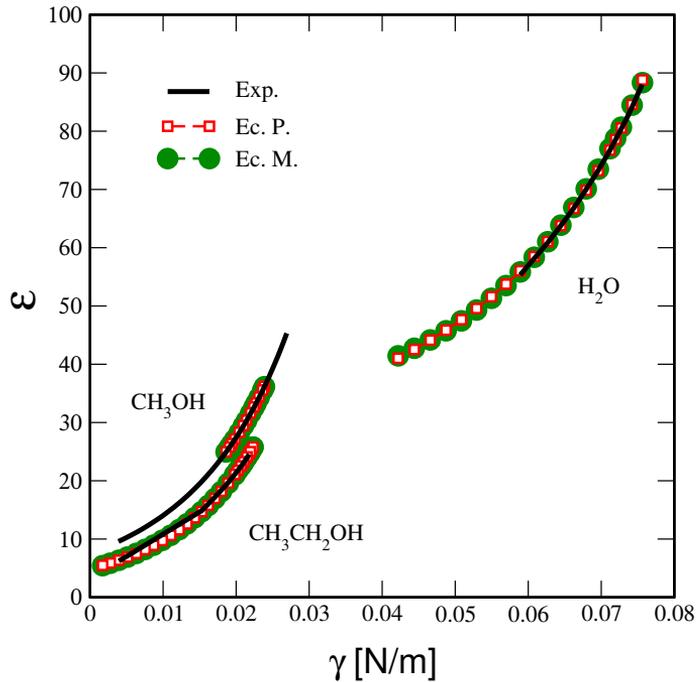


Figura 4.1: Representación gráfica de la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , sin unidades de medida (adimensional), en función de la tensión superficial,  $\gamma$ , en unidades de N/m. Comparación de los datos experimentales (línea negra (Exp.)) y los resultados de este trabajo obtenidos mediante las dos ecuaciones teóricas propuestas, Ec. (4.1) (círculos verdes (Ec. M.)) y Ec. (4.2) (cuadros rojos (Ec. P.)), para el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y el etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Para finalizar esta primera parte de resultados, en la figura anterior observamos que las ecuaciones propuestas predicen de forma óptima la propiedad de la constante dieléctrica experimental de todos los fluidos estudiados en este trabajo. Cabe destacar que no fue necesario realizar más experimentos de laboratorio ni mucho menos ejecutar simulaciones computacionales para predecir los datos anteriormente expuestos.

En la siguiente sección cuantificamos algunas propiedades fisicoquímicas de los tres fluidos mediante dinámica molecular empleando los campos de fuerzas que se formularon en el Capítulo 2.

## 4.2. La constante dieléctrica y propiedades fisicoquímicas del agua, metanol y etanol mediante dinámica molecular

Para llevar a cabo dinámica molecular, nos fue de gran ayuda el software computacional GROMACS, con el cual obtuvimos los resultados de la constante dieléctrica y las propiedades fisicoquímicas de los fluidos. A continuación se dan a conocer.

En principio, para el cálculo de la constante dieléctrica del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nos fue de gran ayuda utilizar el campo de fuerzas TIP4P/ $\epsilon$ , ya que es uno de los campos de fuerzas diseñado para obtener la constante dieléctrica del agua, de ahí el término  $\epsilon$ . Este campo de fuerzas nos otorgó de manera casi precisa los valores de la constante dieléctrica experimental a diferentes temperaturas. Para la constante dieléctrica desarrollamos la simulación en el ensamble isobárico-isotérmico (NPT) empleando un total de 512 moléculas de agua en una caja de simulación de  $L_x = L_y = L_z = 2.47414 \text{ nm}$ , un  $R_c = 1.23 \text{ nm}$  y como método de integración de las ecuaciones de movimiento el algoritmo de “Leap-Frog”. El intervalo de temperaturas que estudiamos para el agua fue de  $273\text{K}$  a  $373\text{K}$ , y para mantener la temperatura controlada hicimos uso del termostato de Nosé-Hoover y las cadenas de Nosé-Hoover, y para la presión el barostato de Parrinello-Rahman.

Para el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), en la Fig. (4.2) se aprecia su constante dieléctrica como una función de la temperatura en Kelvin, en esta misma anexamos datos experimentales de tres autores, y como primer propósito, los datos obtenidos a través de la simulación molecular. Es necesario agregar, Martínez-Jiménez y Saint-Martín [9], ambos investigadores en temas de simulación molecular, plantearon un campo de fuerzas MeOH-4P que se ajusta muy bien para reproducir propiedades líquidas, y equilibrios sólido-líquido y líquido-vapor. Consta de una parametrización fundamentada en dos modelos de agua y un modelo para el metanol: el modelo TIP4P-FB, el modelo TIP4P/ $\epsilon$  y el modelo OPLS/2006, respectivamente.

Una vez planteado el modelo, reprodujeron la constante dieléctrica experimental de la molécula del metanol llevando a cabo simulaciones moleculares en un intervalo de temperaturas de  $250K$  a  $360K$ . Los datos obtenidos se presentan en la Fig. (4.2) y son bastante buenos; las curvas entre si reflejan una gran similitud.

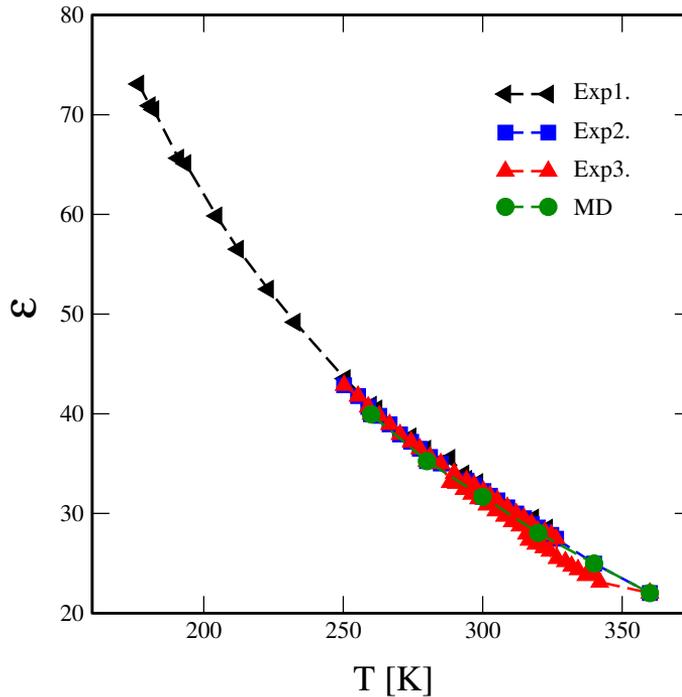


Figura 4.2: Representación gráfica de la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , en función de la temperatura,  $T$ , en Kelvin [K], del metanol. Los triángulos a la izquierda negros (Exp1.), los cuadros azules (Exp2.) y los triángulos rojos (Exp3.) son los datos experimentales obtenidos por diferentes autores, y los círculos verdes (MD) son los resultados que se obtuvieron a través de dinámica molecular.

Para la tensión superficial del metanol, el campo de fuerzas MeOH-4P es excelente reproduciendo los datos experimentales de la misma propiedad termodinámica tomando en cuenta un intervalo de temperaturas de  $250K$  a  $500K$ . La Fig. (4.3) resalta los resultados extraídos de la referencia [9] comparados con los resultados experimentales de la tensión superficial. Se observa que los datos generados con simulación molecular se encuentran ligeramente encima de las curvas experimentales a lo largo del intervalo de temperaturas.

Si consideramos hallar datos de la tensión superficial para el metanol, en necesario hacer un ajuste al campo de fuerza usado, puesto que, en principio, esto es factible pero no existe garantía alguna de que se logre en todos los casos de interés.

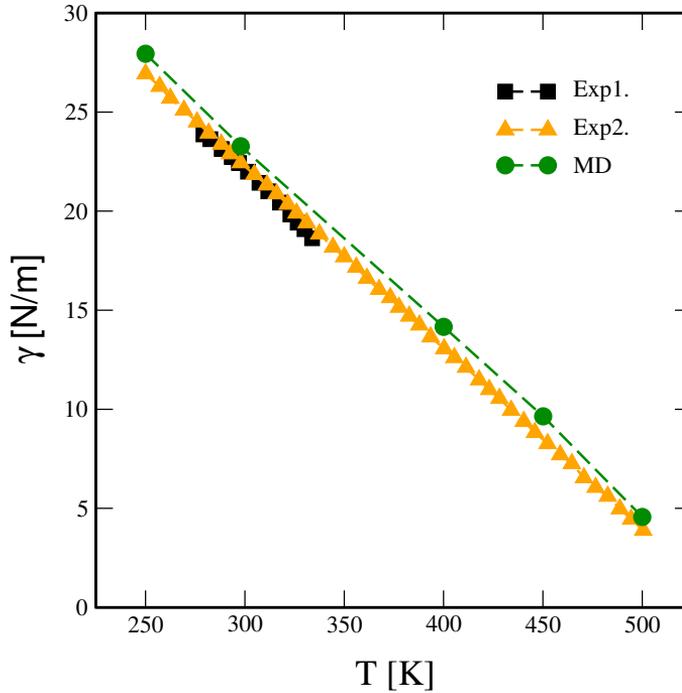


Figura 4.3: Gráfica de la tensión superficial,  $\gamma$ , en función de la temperatura. Los cuadros negros (Exp1.) y los triángulos naranjas (Exp2.) son los datos experimentales, y los círculos verdes (MD) los datos de dinámica molecular para el metanol.

En la Fig. (4.4), gráficamente exponemos todos los resultados que obtuvimos mediante dinámica molecular usando los campos de fuerzas: TIP4P/ $\epsilon$  para la molécula  $\text{H}_2\text{O}$ , OPLS-UA para la molécula  $\text{CH}_3\text{OH}$  y TraPPE para la molécula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Estos datos los comparamos con los datos teóricos y los datos experimentales.

Lo que percibimos con los datos de la teoría y de dinámica molecular es una semejanza muy notoria en comparación con los datos experimentales, exceptuando el etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), donde los datos de simulación arrojados por el campo de fuerzas TraPPE se encuentran muy separados de la teoría y experimentales. Para tener mejores resultados de simulación sería necesario modificar este campo de fuerzas y probablemente restar precisión a los datos de la tensión superficial que este mismo campo de fuerzas arroja.

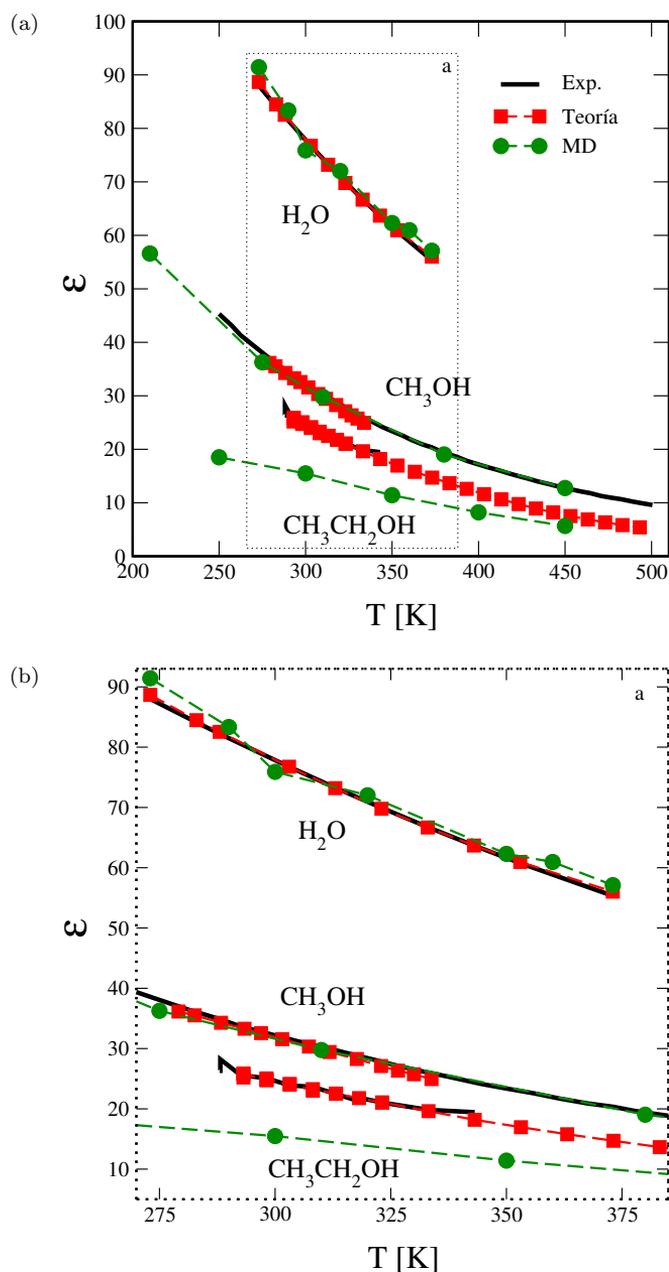


Figura 4.4: Gráfica de la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , en función de la temperatura,  $T$ , de los fluidos polares estudiados (agua, metanol y etanol). Se representan con línea negra los datos experimentales (Exp.), con cuadros rojos los datos teóricos (Teoría) y con círculos verdes los datos obtenidos con dinámica molecular (MD). El cuadro punteado central "a" de la gráfica (a), acota los puntos que no son muy visibles y el comportamiento de los mismos. Estos puntos se observan en la gráfica (b).

El campo de fuerzas TIP4P/ $\epsilon$  para la molécula de agua y el campo de fuerzas OPLS-UA para la de metanol, predijeron muy bien los datos teóricos y experimentales, mientras que para la molécula de etanol, existió un inconveniente al utilizar el campo de fuerzas TraPPE ajustado en un sistema homogéneo y seguidamente utilizar el mismo campo de fuerzas para calcular una propiedad en un sistema inhomogéneo de la misma molécula.

En las figuras siguientes mostramos los resultados conseguidos de dinámica molecular de las propiedades fisicoquímicas: *puentes de hidrógeno*,  $\eta$ ,  $D$  y  $\Delta H$ , de las sustancias que estudiamos con ayuda de los campos de fuerza correspondientes.

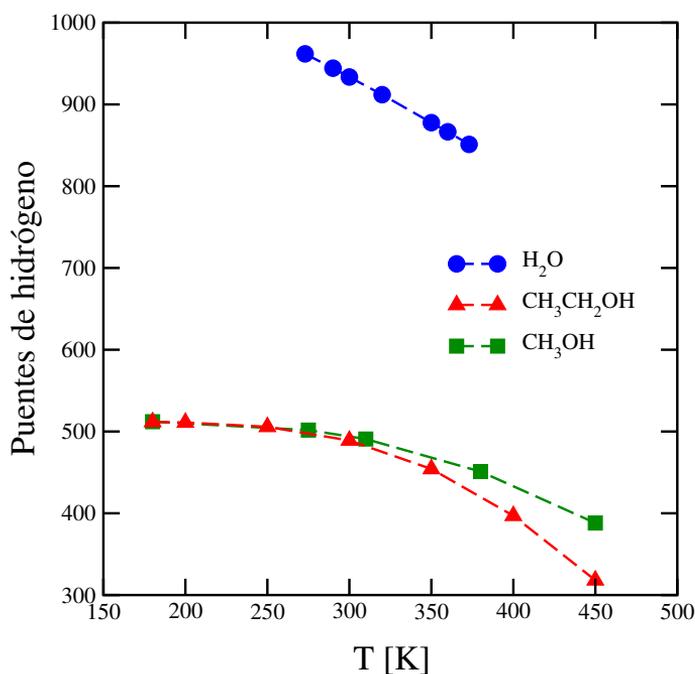


Figura 4.5: Puentes de hidrógeno en función de la temperatura,  $T$ , de las moléculas estudiadas mediante dinámica molecular. Con círculos azules se representan los datos obtenidos para el agua ( $H_2O$ ), con triángulos rojos para el etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) y con cuadros verdes para el metanol ( $CH_3OH$ ).

En la Fig. (4.5), se observan los puentes de hidrógeno del agua, metanol y etanol en un sistema homogéneo. Notoriamente el agua tiene la mayor cantidad de puentes de hidrógeno en comparación con los dos alcoholes, esto es gracias a la polaridad del agua, ya que las moléculas se atraen entre sí con gran facilidad que las otras dos sustancias.

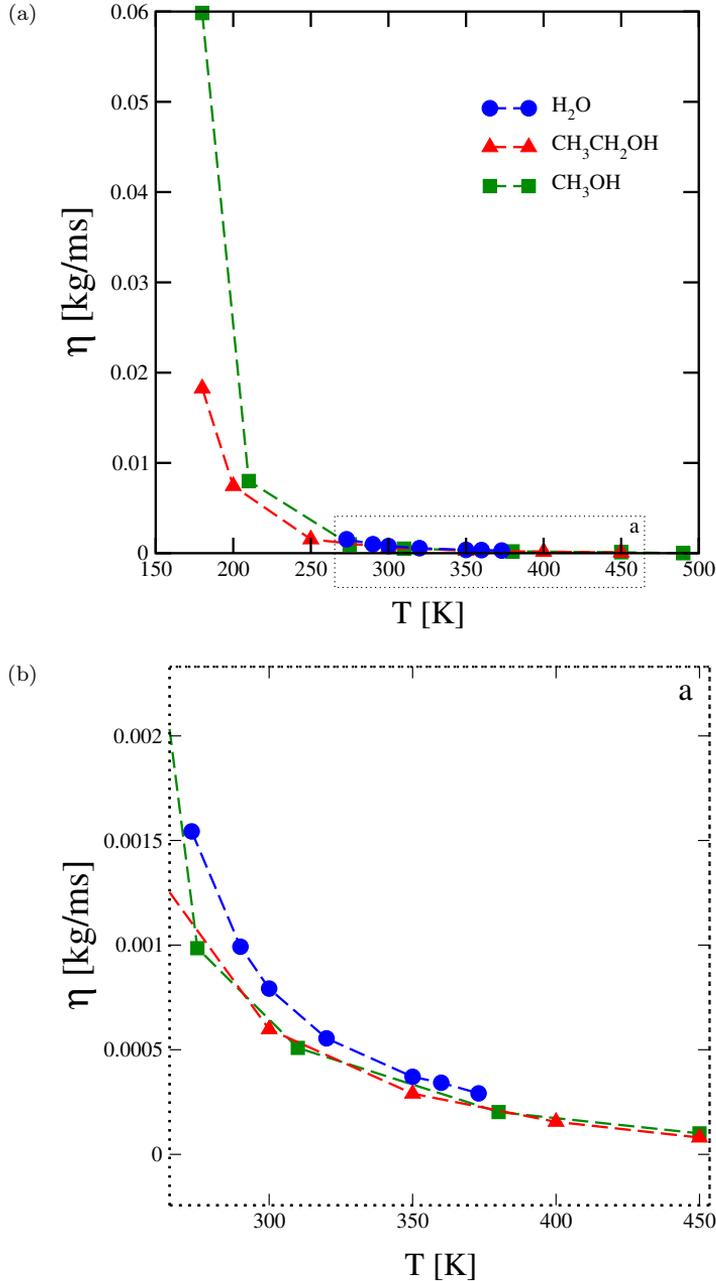


Figura 4.6: Viscosidad,  $\eta$ , en unidades de  $kg/ms$ , en función de la temperatura,  $T$ , de las moléculas estudiadas mediante dinámica molecular. Con círculos azules se representan los datos obtenidos para el agua, con triángulos rojos para el etanol y con cuadros verdes para el metanol. El cuadro punteado "a" de la gráfica (a), acota los puntos que no son muy visibles y el comportamiento de los mismos. Estos puntos se observan con mayor claridad en la gráfica (b).

Al ver la Fig. (4.6), notamos que al incrementar la temperatura de los fluidos estudiados, la viscosidad de corte,  $\eta$ , disminuirá de manera significativa. El agua, por su parte, es el fluido con una mayor viscosidad de corte, sus valores más altos se encuentran por encima de los valores del metanol. El etanol es el fluido polar que tiene una menor viscosidad de corte.

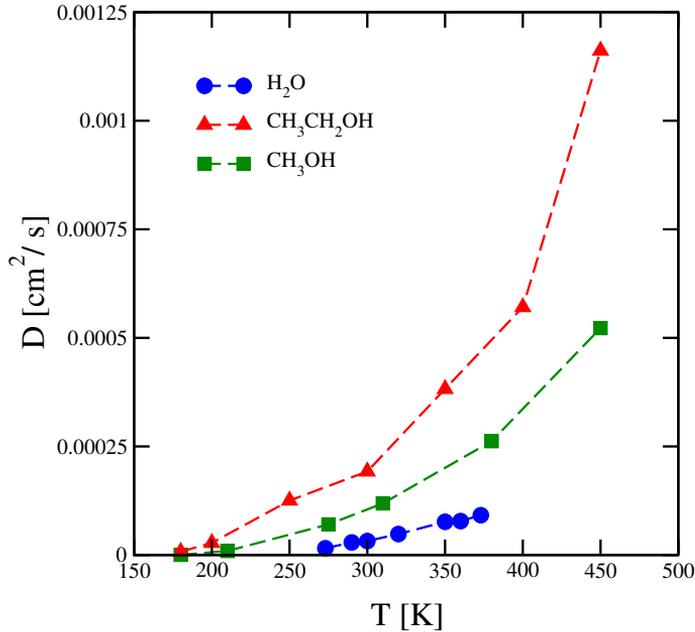


Figura 4.7: Difusión,  $D$ , en unidades de  $\text{cm}^2/\text{s}$ , en función de la temperatura. Con círculos azules se representan los datos obtenidos para el agua, con triángulos rojos para el etanol y con cuadros verdes para el metanol.

Sabemos que la difusión,  $D$ , es el movimiento de los átomos en un material y es una propiedad del sistema que depende de ciertos parámetros, uno en particular, la temperatura. Al analizar la Fig. (4.7), nos damos cuenta que el etanol es la sustancia que tiene una mayor difusión, seguido el metanol y finalmente el agua.

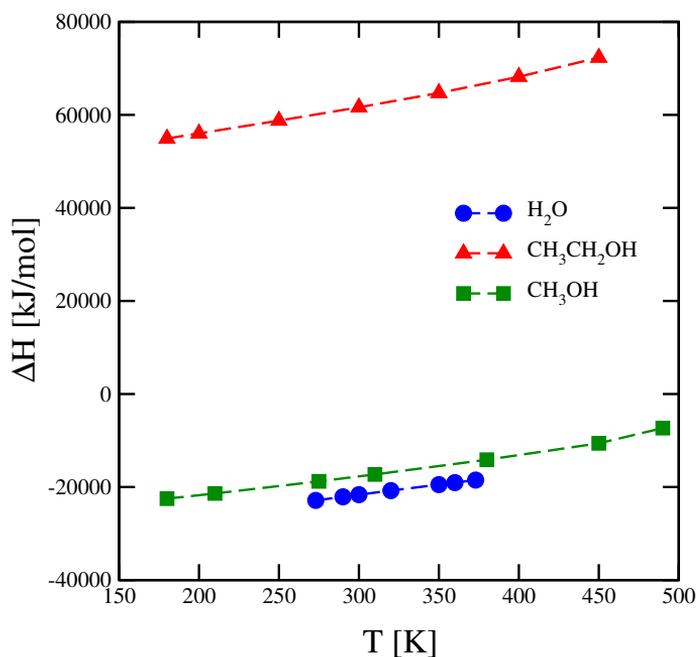


Figura 4.8: Entalpía,  $\Delta H$ , en unidades de  $\text{kJ/mol}$ , en función de la temperatura. Con círculos azules se representan los datos obtenidos para el agua, con triángulos rojos para el etanol y con cuadros verdes para el metanol.

Por último, en la Fig. (4.8), mostramos los resultados para la entalpía de solvatación de los mismos sistemas, hallamos que el etanol ofrece una alta facilidad para ser solvatado en comparación con el agua y el metanol.

Todos los resultados anteriores están en concordancia con la naturaleza de los sistemas analizados, lo que nos permite afirmar que los modelos de moléculas, ver Apéndice II, son razonables y realmente modelan los sistemas de interés.

### 4.3. Mezcla binaria agua-metanol. Comportamiento experimental y teórico de la constante dieléctrica al variar la concentración de agua

Se define una mezcla binaria como un sistema compuesto por la combinación de dos sustancias diferentes. En particular, una mezcla en estado líquido está dada por dos partes distintas: el subconjunto de los componentes de la mezcla llamado *disolvente* y los componentes restantes denominados *solutos*.

Para nuestro caso, llevamos a cabo la mezcla de dos fluidos polares, agua y metanol, en su estado de agregación líquido.

#### Mezcla binaria agua-metanol

Analizamos la mezcla binaria agua-metanol mediante una ecuación teórica propuesta de tipo algebraica, Ec. (4.3), donde esta regla de mezclado nos ayudó a predecir los valores de la constante dieléctrica de la mezcla teniendo en cuenta como datos de entrada (*input*) los valores de la constante dieléctrica de los fluidos puros [54].

Tomamos en consideración la mezcla binaria a cuatro temperaturas:  $273.15K$ ,  $283.15K$ ,  $298.15K$  y  $313.15K$ . La ecuación propuesta es la siguiente:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Mezcla} = & \chi_{agua}\varepsilon_{agua} + [1 - \chi_{agua}] \varepsilon_{metanol} \\ & + \chi_{agua} [1 - \chi_{agua}] \left[ \frac{\varepsilon_{agua}\varepsilon_{metanol}}{\varepsilon_{agua} + \varepsilon_{metanol}} \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde  $\chi_{agua}$  indica la fracción *mol* del agua,  $\varepsilon_{agua}$  y  $\varepsilon_{metanol}$  son las constantes dieléctricas del agua y del metanol, respectivamente.

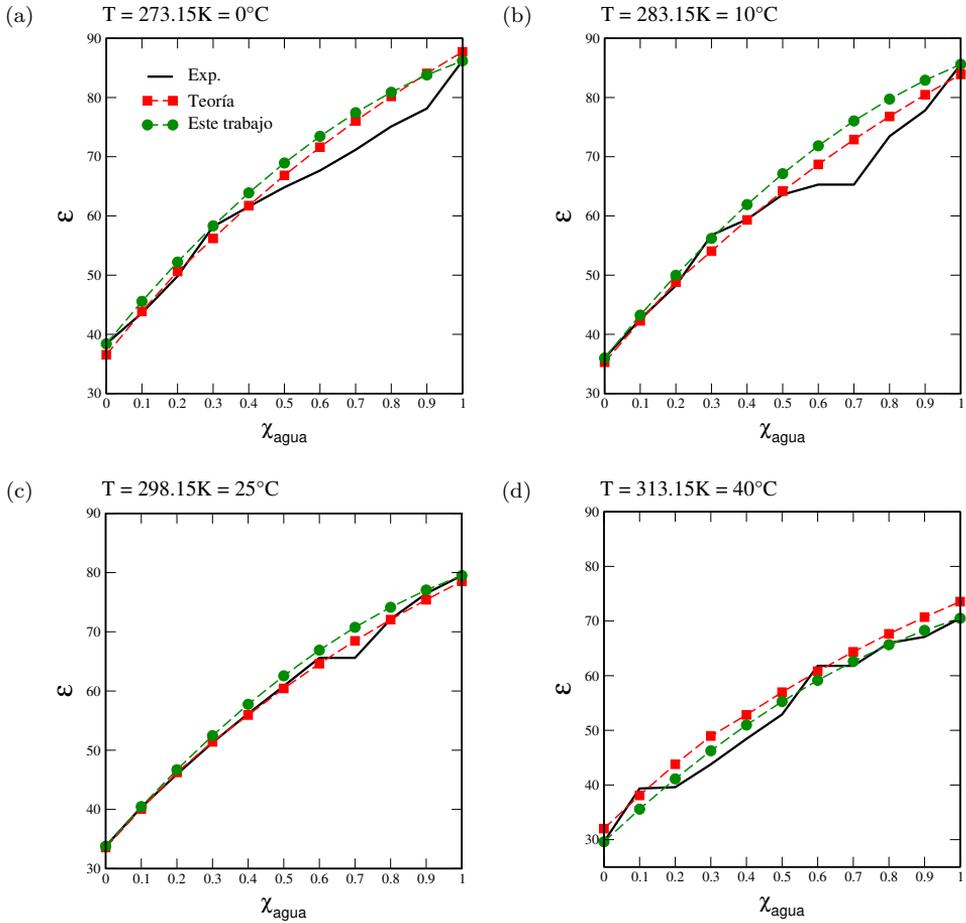


Figura 4.9: Constante dieléctrica,  $\epsilon$ , en función de la fracción *mol*,  $\chi$ , de la mezcla binaria agua-metanol a diferentes temperaturas. Las líneas negras representan los datos experimentales (Exp.), las curvas rojas son los datos teóricos (Teoría) y las curvas color verde (Este trabajo) son los datos que fueron generados con la regla de mezclado que proponemos, Ec. (4.3).

La Fig. (4.9) muestra el comportamiento de la constante dieléctrica como función de la fracción *mol* del agua para las temperaturas dadas: 0°C, 10°C, 25°C y 40°C. Se comparan los datos experimentales, teóricos y generados en este trabajo con la Ec. (4.3) propuesta. En la gráfica podemos apreciar que los datos que obtuvimos revelan una buena predicción con respecto al resto de los datos. Para este trabajo utilizamos como valores de entrada los datos de la constante dieléctrica experimental correspondiente a los fluidos puros: agua y metanol.

# Conclusiones y perspectivas

Analizamos de manera molecular la constante dieléctrica en función de la tensión superficial de fluidos polares. Se estudió de forma teórica y por medio de simulación molecular estas dos propiedades termodinámicas en tres fluidos polares próticos, en particular, el agua y dos alcoholes primarios, metanol y etanol.

Propusimos una ecuación empírica que relaciona la constante dieléctrica y la tensión superficial de estos fluidos considerando a la propiedad termodinámica interfacial,  $\gamma$ , como la variable independiente. Ocupamos como valores del dominio cada uno de los datos experimentales de la tensión superficial referentes a los fluidos de interés. Cabe resaltar que ha sido necesario tener a la mano la información de los datos experimentales de cualquiera de las dos propiedades termodinámicas, ya sea, de la tensión superficial o de la constante dieléctrica, o en su caso, contar con los datos de salida de simulaciones moleculares por computadora previas para que a partir de esta información se pueda predecir el comportamiento de la segunda propiedad termodinámica a través de la ecuación empírica que proponemos en este trabajo de tesis.

En otras palabras, se logró predecir la constante dieléctrica experimental de los mismos fluidos en un sistema homogéneo sin la necesidad de realizar nuevas simulaciones moleculares o experimentos de laboratorio para calcular la propiedad termodinámica desde los datos de un sistema inhomogéneo del mismo fluido.

Si la constante dieléctrica se calcula o se mide experimentalmente en las condiciones termodinámicas correspondientes donde el sistema se encuentra en una fase, comúnmente llamado sistema homogéneo, y por otra parte, la tensión superficial se calcula o se mide generalmente en condiciones termodinámicas donde el sistema

se encuentra en un equilibrio dinámico de dos fases (sistema inhomogéneo), entonces nos preguntamos, ¿qué tan viable es que funcione una ecuación empírica que implica el uso de dos propiedades termodinámicas; una medible en una fase y la otra medible en dos fases por separado? Pensamos y creemos que la respuesta a tal pregunta es sencilla: *el sistema no cambia su naturaleza, simplemente modifica su comportamiento al estado termodinámico, en el aspecto de que sus arreglos estructurales se ven modificados pero no su naturaleza.*

Las perspectivas en torno a esta tesis se encuentran enfocadas en la obtención de más y óptimos resultados de los aquí presentes, ya sea, proponiendo diferentes análisis, nuevas ecuaciones, realizando un mejor ajuste en las ecuaciones que establecemos, o bien, una modificación en los modelos de simulación molecular para tener una mayor precisión.

Como primera parte, de la sección 4.1 y 4.3, podemos argumentar que las ecuaciones propuestas no son únicas, no son generales y cada una debe ser ajustada para cada sistema estudiado, con esto damos a conocer que pueden existir ecuaciones con una gran exactitud en los datos resultantes al compararlos con los resultados experimentales mostrados en este trabajo. Es posible que, a través de este estudio se abra paso a comprobar las ecuaciones propuestas, Ec. (4.1) y Ec. (4.2), para el resto de los alcoholes (primarios, secundarios y/o terciarios). Asimismo, calcular y comparar los datos de salida de la constante dieléctrica en función de la tensión superficial por medio de dinámica molecular con los datos extraídos de la teoría y los experimentales. Para el caso de la una mezcla binaria agua-metanol, sería deseable realizar el cálculo de la constante dieléctrica mediante dinámica molecular variando la concentración de agua a diferentes y más temperaturas.

Para finalizar, de la sección 4.2, adquirir más número de puntos de simulación para el agua, el metanol y etanol, en algunos casos, nos permitiría apreciar con mayor claridad el tipo de comportamiento de cada fluido. Por otro lado y de manera específica, una modificación en el campo de fuerza TraPPE, planteado en este estudio para el etanol, sería de gran utilidad, ya que, por lo que se aprecia, los datos de simulación no están en concordancia con los datos experimentales y de la teoría, sin embargo, no sabemos si debió ser necesario más tiempo de cómputo para una mejor precisión, o simplemente, descartar el campo de fuerzas y buscar o crear uno acorde a los resultados experimentales, principalmente.

# Apéndice I

Tipo de interacción	Dependencia de la distancia	Magnitud de la energía ( $kJmol^{-1}$ ) <sup>a</sup>
Enlace covalente <sup>b</sup>	Sin expresión	200–800
Ion–ion	$\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r}$	40–400
Ion–dipolo	$\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$	5–60
Dipolo–dipolo	$\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{1}{k_B T}$	0.5–15
Ion–dipolo inducido	$\frac{1}{2} \frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r^4}$	0.4–4
Dipolo–dipolo inducido	$\frac{a\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6}$	0.4–4
Dispersión	$\frac{3}{4} \frac{a^2 I}{r^6}$	4–40
Puente de hidrógeno	Sin expresión	4–40

<sup>a</sup>El valor real dependera de la distancia de separación, la carga, el momento dipolar, la polarización y la constante dieléctrica del medio.

<sup>b</sup>Se enlista solo para fines de comparación

Tabla 4.3: Interacciones moleculares

# Apéndice II

Agua					
Exp. [51]		Ec. P. (4.2)		Exp. M. (4.1)	
$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$
0.07560	88.00	0.07564	88.803213	0.07564	88.333520
0.07420	84.11	0.07423	84.567883	0.07423	84.465123
0.07350	82.22	0.07275	80.553344	0.07275	80.680152
0.07120	76.75	0.07196	78.568740	0.07196	78.768589
0.06960	73.28	0.07120	76.753142	0.07120	76.997646
0.06790	69.94	0.06960	73.201574	0.06960	73.476591
0.06620	66.74	0.06794	69.858795	0.06794	70.101836
0.06440	63.68	0.06624	66.746220	0.06624	66.916863
0.06260	60.76	0.06447	63.793950	0.06447	63.869000
0.05890	55.33	0.06267	61.053125	0.06267	61.027167
-	-	0.06082	58.474962	0.06082	58.354409
-	-	0.05891	56.034629	0.05891	55.836015
-	-	0.05696	53.746146	0.05696	53.495194
-	-	0.05496	51.585769	0.05496	51.314182
-	-	0.05293	49.563158	0.05293	49.307075
-	-	0.05085	47.647633	0.05085	47.446089
-	-	0.04874	45.848111	0.04874	45.741110
-	-	0.04658	44.138928	0.04658	44.167828
-	-	0.04440	42.535353	0.04440	42.738999
-	-	0.04219	41.020874	0.04219	41.437147

Tabla 4.4: Datos de salida del agua

Metanol					
Exp. [51], [52]		Ec. P. (4.2)		Exp. M. (4.1)	
$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$
0.0269327	45.309697	0.02387	36.205743	0.02387	36.138284
0.0262968	43.204895	0.02363	35.584802	0.02363	35.514255
0.0256983	41.325546	0.02314	34.352344	0.02314	34.277987
0.0250998	39.539111	0.02273	33.356457	0.02273	33.281181
0.0245012	37.840121	0.02243	32.647544	0.02243	32.572732
0.0239401	36.322907	0.02199	31.637162	0.02199	31.564534
0.0233791	34.874994	0.02143	30.400051	0.02143	30.332371
0.0228928	33.672976	0.02100	29.485899	0.02100	29.423351
0.0224439	32.605175	0.02043	28.320123	0.02043	28.265745
0.0218454	31.241000	0.01983	27.147360	0.01983	27.102802
0.0213217	30.100450	0.01942	26.376760	0.01942	26.339391
0.0208728	29.160419	0.01909	25.774059	0.01909	25.742648
0.0203491	28.105681	0.01863	24.959232	0.01863	24.936255
0.0199002	27.236018	-	-	-	-
0.0194140	26.328402	-	-	-	-
0.0188529	25.323369	-	-	-	-
0.0181796	24.174350	-	-	-	-
0.0176933	23.381201	-	-	-	-
0.0171696	22.559853	-	-	-	-
0.0166085	21.715902	-	-	-	-
0.0160474	20.907507	-	-	-	-
0.0156359	20.336265	-	-	-	-
0.0151496	19.683803	-	-	-	-
0.0147007	19.102446	-	-	-	-
0.0142519	18.540525	-	-	-	-
0.0136534	17.819965	-	-	-	-
0.0130549	17.130828	-	-	-	-
0.0126060	16.633638	-	-	-	-
0.0121197	16.113277	-	-	-	-
0.0114838	15.460259	-	-	-	-
0.0109975	14.980929	-	-	-	-
0.0105486	14.553245	-	-	-	-
0.0099501	14.004200	-	-	-	-
0.0093890	13.510502	-	-	-	-
0.0088279	13.036237	-	-	-	-
0.0082668	12.580550	-	-	-	-
0.0077057	12.142623	-	-	-	-
0.0072569	11.804607	-	-	-	-
0.0065461	11.290575	-	-	-	-
0.0060599	10.953380	-	-	-	-
0.0056110	10.652009	-	-	-	-
0.0049751	10.240803	-	-	-	-
0.0044514	9.9154176	-	66	-	-
0.0038903	9.5795143	-	-	-	-

Tabla 4.5: Datos de salida del metanol

Etanol					
Exp. [51], [52]		Ec. P. (4.1)		Exp. M. (4.1)	
$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$	$\gamma$	$\varepsilon$
0.02178	24.550	0.02200	25.139666	0.02200	25.138734
0.02141	23.800	0.02230	25.738900	0.02230	25.747723
0.02062	22.370	0.02231	25.780777	0.02231	25.790328
0.01893	19.700	0.02178	24.694879	0.02178	24.687501
0.01710	17.200	0.02182	24.775129	0.02182	24.768864
0.01528	14.850	0.02193	24.997234	0.02193	24.994165
0.00394	6.2200	0.02141	23.965436	0.02141	23.948919
-	-	0.02148	24.101675	0.02148	24.086732
-	-	0.02090	22.997062	0.02090	22.971089
-	-	0.02104	23.258701	0.02104	23.234987
-	-	0.02062	22.483084	0.02062	22.453292
-	-	0.02064	22.519390	0.02064	22.489841
-	-	0.02022	21.769844	0.02022	21.736081
-	-	0.01979	21.029825	0.01979	20.993516
-	-	0.01982	21.080576	0.01982	21.044392
-	-	0.01893	19.628938	0.01893	19.591913
-	-	0.01798	18.196566	0.01798	18.163811
-	-	0.01710	16.969600	0.01710	16.943913
-	-	0.01619	15.794228	0.01619	15.777639
-	-	0.01528	14.706813	0.01528	14.700056
-	-	0.01432	13.647730	0.01432	13.651190
-	-	0.01327	12.584651	0.01327	12.598199
-	-	0.01219	11.586319	0.01219	11.608297
-	-	0.01104	10.619867	0.01104	10.648023
-	-	0.00988	9.7366472	0.00988	9.7676839
-	-	0.00869	8.9171442	0.00869	8.9473992
-	-	0.00752	8.1887260	0.00752	8.2144505
-	-	0.00632	7.5135801	0.00632	7.5308423
-	-	0.00511	6.8994300	0.00511	6.9044088
-	-	0.00394	6.3630298	0.00394	6.3527723
-	-	0.00276	5.8737342	0.00276	5.8450301
-	-	0.00171	5.4779570	0.00171	5.4304734

Tabla 4.6: Datos de salida del etanol

Molécula	Átomo	$\sigma(nm)$	$\epsilon(KJ/mol)$	$q(e)$	$L(nm)$	Ref.
Agua	0.39816	1.3918	1.007	0.3161	0.1994	[10]
Metanol	0.39816	1.3918	1.007	0.3161	0.1994	[9]
Etanol	0.39816	1.3918	1.007	0.3161	0.1994	[53]

Tabla 4.7: Modelos de las moléculas de agua, metanol y etanol.

# Bibliografía

- [1] G COX, G.R HEDWIG, A.J PARKER AND D.W WATTS, Solvation of Ions. XIX. Thermodynamic Properties for Transfer of Single Ions Between Protic and Dipolar Aprotic Solvents, *Australian J. Chem.* 27 (1974), 477.
- [2] JEFFREY, GEORGE A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press. (1997).
- [3] M. MOHSEN-NIA, H. AMIRI & B. JAZI, Dielectric Constants of Water, Methanol, Ethanol, Butanol and Acetone: Measurement and Computational Study, *J Solution Chem.* 39 (2010) 701.
- [4] G. VÁZQUEZ, E. ALVAREZ & J. M. NAVAZA, Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50°C, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 611.
- [5] [www.youtube.com/watch?v=YWxyaW4COyQ](http://www.youtube.com/watch?v=YWxyaW4COyQ)
- [6] Y. MARÉCHAL, Cap.12. Conclusion: H-Bond, Water Molecule and Life in The Hydrogen Bond and the Water Molecule, p. 307.
- [7] [www.gromacs.org/](http://www.gromacs.org/)
- [8] M. P. ALLEN & D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids*, First Edition, Oxford University Press. (1991).
- [9] M. MARTÍNEZ-JIMÉNEZ & H. SAINT-MARTIN, A Four-Site Molecular Model for Simulations of Liquid Methanol and Water-Methanol Mixtures: MeOH-4P, *J. Chem. Theory Comput.* 14 (2018) 2526.

- [10] R. FUENTES-AZCATL & J. ALEJANDRE, Non-Polarizable Force Field of Water Based on the Dielectric Constant: TIP4P/ $\epsilon$ , *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 1263.
- [11] N. E. DE JESUS-GONZÁLEZ, A. PEREZ DE LA LUZ, J. LÓPEZ-LEMUS & J. ALEJANDRE, Effect of the Dielectric Constant on the Solubility of Acetone in Water, *J. Chem. And Eng. Data*, 63 (2018) 1170.
- [12] WILKINSON, A., AND MCNAUGHT, A., IUPAC Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book") (1997).
- [13] [nukleerakademi.org/nukleer-guvenlik/radyasyon/](http://nukleerakademi.org/nukleer-guvenlik/radyasyon/)
- [14] J. N. ISRAELACHVILI, Intermolecular and Surface Forces, Third Edition, Academic Press, London (2003).
- [15] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER, Fundamentos de Física, Octava Edición, Vol. 2, (Trad. J.H Romo), Grupo Editorial Patria (2009).
- [16] [de.wikipedia.org/wiki/Polare\\_Atombindung](http://de.wikipedia.org/wiki/Polare_Atombindung)
- [17] S. H. MARON, C. F. PRUTTON, Fundamentos de Fisicoquímica, Primera Edición, Vigésima Reimpresión, Editorial Limusa, México, D.F. (1993).
- [18] L. D. LANDAU & E. M. LIFSHITZ, Teoría Clásica de los Campos, Vol. 2, REVERTÉ, 2da. Edición, Moscú (1992).
- [19] J. R. MCKEEN, T. MCKEE, Biochemistry: The Molecular Basis of Life, McGraw-Hill, Third Edition (2003).
- [20] [www.indiamart.com/proddetail/recovered-methanol-20971743512.html](http://www.indiamart.com/proddetail/recovered-methanol-20971743512.html)
- [21] [hdl.handle.net/11592/8331](http://hdl.handle.net/11592/8331)
- [22] [www.indiamart.com/proddetail/ethanol-liquid-19081690097.html](http://www.indiamart.com/proddetail/ethanol-liquid-19081690097.html)
- [23] L. GARCÍA-COLÍN, Introducción a la Física Estadística. El Colegio Nacional de México, D.F. (2005).
- [24] N. P. VÁSQUEZ, Mecánica Estadística: Una introducción. Universidad de Los Andes Mérida, Venezuela (2002).
- [25] M. P. ALLEN, Introduction to Molecular Dynamics Simulation, University of Warwick, United Kingdom (2004).

- [26] D. FRENKEL & B. SMIT, Introduction to Molecular Simulation and Statistical Thermodynamics, Delft, The Netherlands (2008).
- [27] ROBERT W. CAHN, The Coming of Materials Science, Elsevier Science Ltd. (2001).
- [28] BEELER, JR., J. R., The Role of Computer Experiments in Materials Research, in Advances in Materials Research, Vol. 4, ed. Herman, H. (Interscience, New York) (1970).
- [29] THOMAS J. R. HUGHES, The Finite Element Method, Dover (2000).
- [30] DAAN FRENKEL & BEREND SMIT, Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications, Academic Press. (2002).
- [31] B. J. ALDER & T. E. WAINWRIGHT, Molecular Dynamics by Electronic Computers. In I. Prigogine, editor, Proc. Of the Int. Symp. On Statistical Mechanical Theory of Transport Processes (Brussels, 1956), Interscience, Wiley, New York (1958).
- [32] A. RAHMAN, Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. Phys. Rev. (1964).
- [33] [m.blog.naver.com/papers/221217532360](http://m.blog.naver.com/papers/221217532360)
- [34] J. M. HAILE, Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods, A Wiley-Interscience Publication (1997).
- [35] J. P. RYCKAERT & A. BELLEMANS, Chem. Phys. (1975), 30, 123.
- [36] H. A. LORENTZ, Ann Phys. (1881), 12, 127.
- [37] D. BERTHELOT, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris (1898), 126, 1703.
- [38] Generalic, Eni., Lennard-Jones Potential. Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. 20 Oct. 2018. KTF-Split. 26 Jan. 2020.
- [39] P. P. EWALD, Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentiale. Ann. Phys., 369(3):253–287 (1921).
- [40] Z. DUAN AND R. KRASNY, J. Chem. Phys. (2000), 113, 3492.

- [41] STOYANOV D. S. Y GROOT D. R., From Molecular Dynamics to Hydrodynamics: A Novel Galilean invariant thermostat. *J. Chem. Phys.* (2005).
- [42] NOSÉ S., A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255–268 (1984).
- [43] MARTYNA G. Y TUCKERMAN M., Nosé-Hoover chains: The Canonical Ensemble via Continuous Dynamics. *J. Phys. Chem.*, 97(4), 2635–2643 (1992).
- [44] M. PARRINELLO Y A. RAHMAN, Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method. *Journal of Applied Physics*, 52(12), 7182–7190.
- [45] JAN C. SCHULZE, Molecular Dynamics Simulations in GROMACS, Norwegian University of Science and Technology, Germany (2017).
- [46] R. FUENTES-AZCATL AND MARIA C. BARBOSA, Thermodynamic and Dynamic Anomalous Behavior in the TIP4P/ $\epsilon$  Water Model, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil, (2016).
- [47] W. L. JORGENSEN, *Encyclopedia of Comp. Chem.*, 1754-1762 (1998).
- [48] B. KIRCHNER, J. VRABEC, *Multiscale Molecular Methods in Applied Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [49] BECKY L. EGGIMANN, AMARA J. SUNNARBORG, HUDSON D. STERN, ANDREW P. BLISS & J. ILJA SIEPMANN, An Online Parameter and Property Database for the TraPPE Force Field, *Molecular Simulation* (2014), 40:1-3, 101-105.
- [50] [www.face-kyowa.co.jp/english/en\\_science/en\\_what\\_Surface\\_tension](http://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_what_Surface_tension)
- [51] CHRISTIAN WOHLFARTH, *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, Supplement to Volume IV/24, Springer (2016).
- [52] MU SHIK JHON, E. R. VAN ARTSDALEN, JOSEPH GROSH, AND HENRY EYRING, Further Applications of the Domain Theory of Liquid Water: I. Surface Tension of Light and Heavy Water; II. Dielectric Constant of Lower Aliphatic Alcohols, *J. Chem. Phys.* 47, 2231 (1967).
- [53] FLORIAN MULLER-PLATHE, An All-Atom Force Field For Liquid Ethanol-Properties of Ethanol-Water Mixtures, *Molecular Simulation* (1996).

- [54] K.S. KANSE, S.D. CHAVAN, C.S. MAIL, A.C.KUMBHARKHANE AND S.C. MEHROTRA, Structural Study of Methanol-Water Mixture from Dielectric Parameters, *Indian J. Phys.* 80 (2006) 265–269.
- [55] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Acetone-displayed.png>
- [56] <https://byjus.com/chemistry/structure-of-benzene/>
- [57] [https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular\\_Simulation/Charge-Charge\\_Interactions](https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular_Simulation/Charge-Charge_Interactions)
- [58] E. R. HERNÁNDEZ *Molecular Dynamics: from Basic Techniques to Applications (A Molecular Dynamics Primer)* (2008).
- [59] S. KHOSHARAY, M. TALEBI, T. A. SAEED AND S. S. TALAGHANI, Experimental and Modeling Study of the Surface Tension and Interface of Aqueous Solutions of Alcohols, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Their Mixtures, *Journal of Molecular Liquids* (2018).
- [60] MONIKA SOUČKOVÁ, J. KLOMFAR, AND JAROSLAV PÁTEK, Measurement and Correlation of the Surface Tension-Temperature Relation for Methanol, *J. Chem. Eng. Data* (2008).
- [61] BERNAL, J. D.; FOWLER, R.H., A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *The Journal of Chemical Physics* (1933).
- [62] W. L. JORGENSEN, J. CHANDRASEKHAR, J. D. MADURA, R. W. IMPEY, AND M. L. KEIN, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *J. Chem. Phys.* (1983).