



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS MOLECULAR DEL DESEMPEÑO DE LA
DIISOPROPANOLAMINA (DIPA) EN EL PROCESO
DE ADSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

LOURDES REYES CERVANTES

ASESORES

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS
DRA. NELLY MA DE LA PAZ GONZÁLEZ RIVAS
DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO 2022

Índice

| | |
|---|-----|
| Contenido | i |
| Lista de tablas | iv |
| Abreviaturas | vi |
| Resumen | vii |
| Justificación | ix |
| Hipótesis | xi |
| Objetivos | xii |
| Introducción | 1 |
| 1 Antecedentes | 4 |
| 1.1 Adsorción | 4 |
| 1.2 Endulzamiento del gas natural con alcanolaminas | 6 |
| 1.3 Estudios previos | 7 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2 | Teoría de Funcionales de la Densidad | 9 |
| 2.1 | Descripción del método de Kohn-Sham | 12 |
| 2.2 | Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación | 15 |
| 2.3 | Conjuntos base | 16 |
| 3 | Índices de reactividad | 17 |
| 3.1 | Funciones de Fukui | 17 |
| 3.2 | Orbitales moleculares de frontera | 20 |
| 3.3 | Potencial electrostático molecular | 22 |
| 4 | Teoría cuántica de átomos en moléculas de Bader | 24 |
| 5 | Dinámica molecular | 28 |
| 5.1 | Algoritmos de integración | 29 |
| 5.2 | Condiciones iniciales | 30 |
| 5.3 | Condiciones periódicas de contorno y convención de mínima imagen | 31 |
| 5.4 | Truncamiento del potencial | 32 |
| 5.5 | Dinámica molecular a temperatura constante | 33 |
| 5.6 | Perfil de la densidad y adsorción relativa | 34 |
| 6 | Potenciales de interacción | 36 |
| 6.1 | Modelo de potencial: campo de fuerzas | 37 |
| 6.2 | Potencial intramolecular | 38 |
| 6.2.1 | Distancia de enlace | 39 |
| 6.2.2 | Ángulo de enlace | 39 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 6.2.3 | Ángulo de torsión propio | 39 |
| 6.2.4 | Ángulo de torsión impropio | 40 |
| 6.3 | Potencial intermolecular | 41 |
| 6.3.1 | Potencial de Lennard-Jones | 41 |
| 6.3.2 | Potencial de Coulomb | 42 |
| 7 | Resultados y discusión | 43 |
| 7.1 | Estereoisómeros de la Diisopropanolamina | 45 |
| 7.2 | Análisis NCI para las alcanolaminas y DIPA | 51 |
| 7.3 | Adsorción del CO_2 en la solución agua-DIPA | 58 |
| | Conclusiones | 61 |
| | Referencias | 63 |
| | Apéndices | 70 |
| A | Parámetros del potencial de interacción para la DIPA | 70 |
| B | NCI cualitativo de las alcanolaminas | 74 |
| C | Parámetros de interacción por HB | 76 |

Lista de tablas

| | | |
|-----|---|----|
| I | Notación usada para distinguir los sustituyentes R1, R2 y R3 en las alcanolaminas. | 2 |
| I | Diferencias entre la adsorción física y adsorción química | 6 |
| I | E_{rel} (Kcal/mol) en fase gas FG, acuosa FA y líquida FL para los estereoisómeros de la DIPA con la aproximación M06-2x/6-311++G(d,p). | 45 |
| II | Energía del HOMO (eV) para los estereoisómero I , II y III de la DIPA a nivel de teoría M06-2x/6-311++G(d,p) en FG, FA y FL, respectivamente. | 46 |
| III | Energía de ionización y afinidad en Kcal/mol en fase gas (FG) y fase acuosa (FA) de los estereoisómeros I , II.a , II.b y III de la DIPA con el funcional M06-2X conjunto base 6-311++G(d,p) y 6-311G(d,p). | 48 |
| IV | Momento dipolar (Debyes) para el estereoisómero I, II y III de la DIPA, con el funcional M06-2X conjunto base 6-311++G(d,p) | 49 |
| V | Energía de formación (KJ/mol) en fase gas con la aproximación M06-2x/6-311++G(d,p). | 53 |
| VI | Momento dipolar (Debyes) para MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA. | 53 |
| I | Parámetros geométricos de la DIPA calculados con el funcional M06-2X y conjunto de bases 6-311++g(d,p) en fase líquida. | 72 |
| II | Cargas de Bader, ChelpG y Hirshfeld para los estereoisómeros II a nivel de teoría M06-2x/6-311++G(d,p) en fase líquida. | 73 |
| III | Parámetros de los modelos de H ₂ O y CO ₂ utilizados en este trabajo. | 73 |

| | | |
|-----|--|----|
| I | Parámetros de interacción para HB intramoleculares en las moléculas MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA. | 77 |
| II | Parámetros de interacción por HB entre la MEA, DEA, TEA, DIPA y MDEA con dos moléculas de agua, respectivamente. | 77 |
| III | Parámetros de interacción por HB entre la MEA, DEA, TEA, DIPA y MDEA con dos moléculas de sulfuro de hidrógeno, respectivamente. | 78 |
| IV | Parámetros de interacción por HB entre la MEA, DEA, TEA, DIPA y MDEA con dos moléculas de dióxido de carbono, respectivamente. | 78 |

Abreviaturas

| | |
|--------|---|
| AMP | Aminometilpropanol |
| CHELPG | CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method |
| COSMO | Conductor-like Screening Model |
| DEA | Dietanolamina |
| DFT | Teoría de Funcionales de la Densidad (Density Functional Theory) |
| DIPA | Diisopropanolamina |
| DM | Dinámica Molecular |
| DMEA | Dimetiletanolamina |
| GGA | Aproximación de gradientes generalizados (Generalized Gradient Approximation) |
| HB | Puentes de hidrógeno (Hydrogen Bonds) |
| HF | Hartree Fock |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HSAB | Hard and Soft Acids and Bases |
| KS | Kohn-Sham |
| LSDA | Aproximación de la densidad local y de la densidad del espín local (Local Spin-Density Approximation) |
| LDA | Aproximación de la densidad local (Local Density Approximation) |
| LJ | Potencial de Lennard-Jones |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| MEA | Monoetanolamina |
| MEP | Molecular Electrostatic Potential |
| NCI | No Covalent Interactions |
| NPT | Ensamble isobárico-isotérmico (Número de partículas, presión y temperatura constantes) |
| NVE | Ensamble microcanónico (Número de partículas, volumen y energía constantes) |
| NVT | Ensamble canónico (Número de partículas, volumen y temperatura constantes) |
| OPLS | Campo de fuerzas OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) |
| QTAIM | Quantum Theory of Atoms In Molecules |
| SMD | Solvent Model Density |
| TEA | Trietanolamina |

Resumen

En la presente tesis se realizó un análisis de los orbitales de frontera HOMO y LUMO, las funciones de Fukui y potencial electrostático molecular de la alcanolamina Di-Diisopropanolamina (DIPA) mediante el uso de cálculos computacionales basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Asimismo, se llevó a cabo un análisis del gradiente de densidad reducida también conocido como índice de interacciones no covalentes (NCI) en el que se incluyen, a parte de la DIPA, otras alcanolaminas como la monoetanolamina, dietalonamina, trietanolamina y dimetiletanolamina en presencia de moléculas de agua y los gases ácidos dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Estos sistemas moleculares fueron estudiados al nivel de teoría M06-2X/6-311++G** y con el programa NWCHEM. Los resultados obtenidos con DFT muestran que la estabilidad de las alcanolaminas, excepto la MEA, se debe a la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular que favorece estructuras similares a un anillo. Todas las moléculas mostraron afinidad por el agua la cual aumentó la estabilidad en los puentes de hidrógeno intramoleculares presentes en dichas moléculas. Mientras que en presencia de sulfuro de hidrógeno se observó el siguiente orden $MDEA > MEA > DIPA > DEA > TEA$. Este orden indicó que la formación de puentes de hidrógeno es más fuerte en MDEA y más débil en TEA durante la interacción de las alcanolaminas con sulfuro de hidrógeno, además se observó mayor prevalencia de interacciones de Van der Waals. Este estudio facilitó reconocer los sitios que tienen mayor disposición a ceder un electrón, las regiones con mayor y menor densidad de carga negativa y el tipo de interacción no covalente que predomina en los sistemas moleculares. De esta forma se comparó la eficiencia de la molécula DIPA con respecto a la capacidad de adsorber gases ácidos de soluciones acuosas con otras alcanolaminas. Por otra parte, se obtuvieron los parámetros del potencial intramolecular (conjunto de parámetros geométricos: distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión) así como las cargas electrostáticas a partir del análisis de población con el criterio de Bader, HIRSHFELD y CHELPG y que constituyeron el campo de fuerzas de la DIPA. Con este campo de fuerzas fue posible realizar la simulación de la

adsorción gases ácidos de la mezcla agua-DIPA mediante dinámica molecular. De las simulaciones con dinámica molecular del sistema agua-DIPA se analizó la adsorción de los gases ácidos en la interfase líquido-vapor a 350 K. Como resultado la DIPA tiene mejor respuesta para atrapar una mayor cantidad de dióxido de carbono en comparación con lo observado con la DEA bajo las mismas condiciones.

Justificación

El gas natural es una mezcla compuesta en mayor medida por hidrocarburos como el metano, etano, propano, butano y otros gases como CO_2 y H_2S . Dependiendo de las cantidades presentes de estos no-hidrocarburos, se puede distinguir dos tipos de gases: los dulces y los amargos. Si la presencia de CO_2 y H_2S es significativa entonces diremos que es un gas amargo, caso contrario hablaremos de un gas dulce. Dentro del gas natural estos gases se consideran “contaminantes” y al permanecer en el hidrocarburo provoca que su capacidad de combustión baje y la contaminación del aire aumente al quemar gases que acompañan al gas natural, esto se ve reflejado en un bajo valor comercial del gas. Por tal motivo se han impuesto límites a la cantidad de contaminantes, gases ácidos, y otras condiciones para que sea considerado como gas comercial. Por lo que se realiza un proceso de endulzamiento del gas natural y consiste en la separación de CO_2 y H_2S , gases ácidos, del mismo. Es común separar los gases ácidos del gas natural mediante el uso de membranas y/o por medio de soluciones acuosas de alcanolaminas. En particular, las alcanolaminas ternarias tales como MDEA y TEA son usualmente empleadas en la separación selectiva de H_2S , mientras que la MEA y DEA son solventes comunes en la separación de CO_2 [1]. Se han realizado estudios teóricos y experimentales sobre el aumento de la selectividad mediante manipulación de parámetros de transferencia de masa en solución acuosa de la DIPA, así como estudios teóricos de la absorción de CO_2 y H_2S en varias soluciones acuosas de alcanolamina. Con lo cual se ha señalado que el desempeño de tal molécula es mejor que el mostrado por moléculas tales como la MEA, DEA y MDEA [?, ?, 2–4], sin embargo, aun queda pendiente una explicación completa y válida del porque se obtiene dicho resultado, y por tanto, no es posible obtener información precisa sobre el uso de reactores para procesos de tratamiento de gases en general y en especial para la aplicación de procesos de remoción selectiva de CO_2 y H_2S durante el proceso de purificación de gas natural. Además casi todos los experimentos se llevaron a cabo en aparatos a escala de laboratorio. No obstante, la simulación por computadora ha mostrado ser una herramienta poderosa para analizar sistemas moleculares, en particular esta herramienta permite analizar el proceso de adsorción relativa del CO_2 y H_2S en agua. Aunque DIPA es una alcanolamina importante, para nuestro conocimiento, la información que se ha generado en este sentido es escasa. Las moléculas mencionadas tienen grupos metilos que en las alcanolaminas juegan un rol muy importante en el fenómeno de la adsorción relativa de gases, por lo que es conveniente explorar si estos grupos son los responsables del desempeño antes mencionado ya que son cortas en extensión (número de sitios). Y un

estudio de simulación molecular mediante Teoría de Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular permite analizar propiedades de reactividad desde la perspectiva de la densidad electrónica y de bulto, respectivamente. La experiencia que resulte de este tipo de análisis podría ser útil al realizar el diseño de nuevos solventes y que pueden ser atractivos para la industria petrolera para aumentar la tasa de gas endulzado, considerándose este punto como el aspecto innovador de la presente propuesta.

Hipótesis

Los grupos metilo, CH_3 , de la DIPA influyen en la disminución de la tensión superficial del agua, provocando que dicha alcanolamina sea más efectiva que la DMEA para adsorber moléculas de gas ácido en la interfase líquido-vapor de la mezcla agua-alcanolamina.

Objetivo

Analizar el proceso de adsorción de gases ácidos en la interfaz líquido-vapor de la mezcla agua-DIPA a través de dinámica molecular.

Particulares

- Determinar mediante Teoría de Funcionales de la Densidad:
 - Orbitales de frontera HOMO y LUMO
 - Funciones de Fukui
 - Potencial electrostático molecular
 - Cargas electrostáticas
 - Obtener los parámetros del potencial intramolecular
 - El gradiente reducido de la densidad
 - NCI de la DIPA con moléculas de agua, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono
- Determinar el valor de la constante dieléctrica de la DIPA
- Simular la adsorción de gases ácidos en la solución acuosa de la DIPA

Introducción

En el presente trabajo se estudia a la Diisopropanolamina (DIPA) en conjunto con la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dimetiletanolamina (DMEA). Este grupo de moléculas son ampliamente utilizadas en la fabricación de productos farmacéuticos, insecticidas, tensioactivos, cosméticos así como intermediarios químicos. Además son de gran interés en la industria del petróleo, ya que por medio de soluciones acuosas de dichas moléculas es posible separar gases ácidos como el sulfuro de hidrógeno, H_2S , y dióxido de carbono, CO_2 , durante el proceso de edulcoración del gas natural ([1, 5]).

La DIPA, MEA, DEA, TEA y DMEA son alcanolaminas que se obtienen a partir de la reacción química del amoníaco con óxido de etileno, el óxido de propileno, o el óxido de butileno. Presentan un grupo hidroxilo y un grupo amino sobre una columna alcano. Y de acuerdo a la sustitución de uno, dos o tres hidrógenos del grupo amino por otro grupo funcional se clasifican en primarias, secundarias y terciarias, respectivamente. En la figura 1 se muestra el esquema básico de las moléculas estudiadas en este trabajo. Mientras que en la Tabla I, se definen los sustituyentes R1, R2 y R3 de este grupo de alcanolaminas. En el caso particular la DIPA IUPAC:1-(2-Hydroxypropylamino)propan-2-ol, presenta dos estereocentros que producen tres estereoisómeros: *trans*-(2R,7R)-DIPA, *cis*-(2R,7S)-DIPA y *trans*-(2S,7S)-DIPA y nos referiremos a estos estereoisómeros como **I**, **II** y **III**, respectivamente.

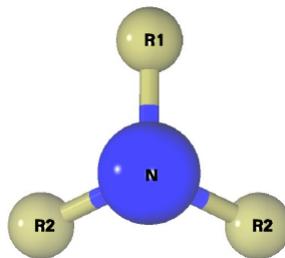


Figura 1: Esquema de la estructura básica de las moléculas MEA, DEA, TEA, DMEA y DIPA.

Como se mencionó antes, este grupo de alcanolaminas se emplean en mezclas durante la edulcoración del gas natural. El gas natural es un término que se reserva para gases minerales extraídos de depósitos del subsuelo. Estos gases se asocian con el petróleo crudo. Cuando el

Tabla I: Notación usada para distinguir los sustituyentes R1, R2 y R3 en las alcanolaminas.

| Molécula | R1 | R2 | R3 |
|----------|--------------------|---------------|-------------------|
| MEA | $-C_2H_4OH$ | $-H$ | $-H$ |
| DEA | $-CH_2CH_2OH$ | $-H$ | $-CH_2CH_2OH$ |
| TEA | $-CH_2CH_2OH$ | $-CH_2CH_2OH$ | $-CH_2CH_2OH$ |
| DMEA | $-CH_2CH_2OH$ | $-CH_3$ | $-CH_3$ |
| AMP | $-C(CH_3)_2CH_2OH$ | $-H$ | $-H$ |
| DIPA | $-CH_2CH(CH_3)OH$ | $-H$ | $-CH_2CH(CH_3)OH$ |

gas natural se extrae de los pozos es una mezcla de componentes hidrocarburos y otros que no son hidrocarburos. Entre los hidrocarburos se encuentra el metano y en otras proporciones etano, propano, butano, pentano y hexano. Los elementos no hidrocarburos son considerados impurezas como el sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, nitrógeno, mercurio, agua, mercaptanos y sulfuro de carbono. Siendo el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono los gases ácidos más comunes. Se considera la presencia de un gas ácido^a cuando el contenido de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno es mayor al 5% en volumen y 5.7 mg por metro cúbico normal de gas, respectivamente. Si estos contenidos son menores al gas se le denomina gas dulce. Por tal motivo se han impuesto límites a la cantidad de impurezas, poder calorífico y otras condiciones para que sea considerado como gas comercial.

Así los gases ácidos constituyen contaminantes que tienen efectos industriales y efectos ambientales. Entre los efectos industriales se tiene que el dióxido de carbono es un material corrosivo, además reduce el poder calorífico del gas natural ya que el mismo tiene un poder calorífico con valor cero por no ser un combustible. En 2021, los niveles de dióxido de carbono superaron las 416 partes por millón en la atmósfera [6]. Por otro lado, el sulfuro de hidrógeno es un gas tóxico y peligroso para la salud [7, 8], incoloro, inflamable y se puede acumular sobre todo en espacios confinados lo que lo hace muy peligroso. También presentan efectos ambientales contribuyendo al calentamiento global ya que su combustión aporta gases de efecto invernadero, los contaminantes que contienen azufre contribuyen a la lluvia ácida [9].

Debido a la importancia de estos gases para ser removidos durante la purificación del gas natural como de las corrientes gaseosas así es importante su estudio, y mas específicamente tener datos sobre sus propiedades al interactuar con alcanolaminas principalmente la DIPA.

Cabe mencionar, que la MEA, DEA, TEA, DMEA, AMP y DIPA son compuestos polares y tienden a formar fuertes enlaces de hidrógeno. Como los enlaces de hidrógeno son un tipo de interacción no covalente responsables de ciertas propiedades fisicoquímicas y bioquímicas

^aUn gas ácido es un compuesto gaseoso que crean soluciones ácidas cuando se agregan en agua.

que presentan diversos materiales como el agua, ácidos nucleicos y proteínas. Un enlace de hidrógeno típico se puede representar como $D - H \dots A$ en el que D es más electronegativo que H, donde D representa el átomo donador y A representa el átomo aceptor, de acuerdo a la definición de la IUPAC [10].

Al respecto, estamos interesados en elucidar a nivel micro y macroscópico si la formación de enlaces de hidrógenos son los principales responsables en favorecer la adsorción de los gases ácidos entre MEA, DEA, TEA, DMEA, AMP y DIPA con agua, sulfuro de hidrógeno o dióxido de carbono.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual un componente de un sistema tiende a concentrarse en la interfase. Tiene lugar en sistemas compuestos por dos fases como el líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido. Se denomina *interfase* a la región donde interactúan moléculas de ambas fases. Y es en la interfase donde tiene lugar el proceso de adsorción. El componente que se adsorbe o se concentra en la interfase se llama adsorbato y la sustancia que adsorbe o retiene al componente se nombra adsorbente como se aprecia en la figura 1.1.



Figura 1.1: Adsorción entre las dos fases líquido-vapor.

La adsorción no se debe confundir con el fenómeno de absorción ya que en la adsorción el adsorbato no se incorpora al volumen del adsorbente, contrario a la absorción en la que las moléculas de una fase penetran casi uniformemente otra fase constituyéndose así una solución, ver figura 1.2.

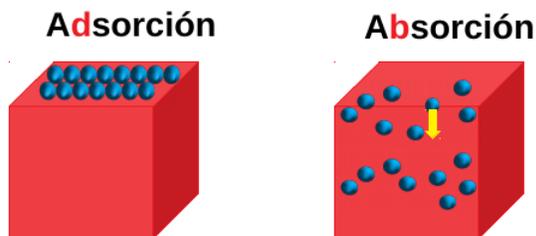


Figura 1.2: Proceso de adsorción.

Por otro lado, tenemos dos tipos de adsorción, la adsorción química y adsorción física, figura 1.3. La *adsorción química* o *quimisorción* ocurre cuando el adsorbato sufre una reacción química con el adsorbente y esta favorecida a una temperatura alta, durante el proceso de reacción las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, dando lugar a una especie distinta, esto implica la formación de enlaces de carácter iónico o covalente entre el adsorbato y adsorbente. En una *adsorción física* o *fisisorción* no se altera la estructura química del adsorbato y adsorbente. Para que se de el proceso de fisisorción, es necesario que se presenten fuerzas de caracter atractivo y repulsivo entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente, y dichas fuerzas son de tipo Van der Waals. En la tabla I mostramos algunas diferencias entre los procesos de fisisorción y quimisorción.

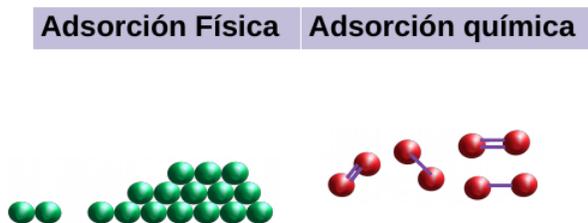


Figura 1.3: Proceso de adsorción y absorción.

Una ejemplo directo de la adsorción física en la interfase líquido-vapor es el proceso de endulzamiento del gas natural que se caracteriza por adsorber de manera preferencial diferentes componentes como los gases ácidos de la corriente de gas natural.

Tabla I: Diferencias entre la adsorción física y adsorción química

| Parámetro | Adsorción física | Adsorción química |
|-----------------------|---|--|
| Adsorbente | Todos los sólidos | Algunos sólidos |
| Adsorbato | Todos los gases | Algunos gases |
| Interacciones | Fuerzas débiles: WdW, dispersión de Londón, dipolo-dipolo | Fuerzas fuertes: iónico, covalente, metálico |
| Activación de energía | No | Si |
| Tipo de reacción | Reversible | Irreversible |
| Temperatura | Baja | Alta |
| Calor de reacción | Bajo | Alto |
| Especificidad | Ninguna; todo en la superficie | Alta; sitios específicos |
| Superficie cubierta | Multicapa | Monocapa |

1.2 Endulzamiento del gas natural con alcanolaminas

Las alcanolaminas ternarias como la DMEA y TEA son usualmente empleadas en la separación selectiva de H_2S , mientras que la MEA y DEA son solventes comunes en la separación de CO_2 [1, 2, 11]. El proceso de separación de gases ácidos del gas natural se lleva a cabo a nivel industrial por medio de soluciones acuosas de dichas alcanolaminas, sin embargo su empleo es muy costoso con respecto a la eficiencia de remoción de los mismos.

Solo la MEA ha sido objeto de estudio con diferentes metodologías: Density Funcional Theory (DFT), HF y second-order Moller-Plesset Theory (MP2) [12–14]. La MEA ha sido simulada en fase líquida usando un modelo de potencial simplificado para calcular las interacciones electrostáticas, posteriormente se mostró un campo de fuerza para MEA usando cálculos de estructura electrónica [15] y simulación clásica mediante dinámica molecular en la interfase líquido-vapor [13]. Más trabajos pueden ser revisados y encontrados en la literatura donde se muestran los estudios a nivel molecular que se han llevado a cabo con MEA en soluciones acuosas analizando las interacciones de los puentes de hidrógeno [16–18].

Bringas(2015) desarrolló un campo de fuerzas para la DMEA usando *ab-initio* y le permitio estudiar las propiedades en fase condensada [19]. Probo la precisión del campo de fuerza calculando la coexistencia del líquido-vapor y propiedades interfaciales, figura 1.4, así como conductividades térmicas en una amplia gama de estados termodinámicos. Hasta donde sabemos no hay un trabajo equivalente para soluciones acuosas de alcanolaminas más complejas o mayores tales como la DEA, TEA y DIPA, o mezclas de ellas.

Tampoco se ha explorado el uso de alcanolaminas que contengan una mayor cantidad de grupos metilo, lo que favorecería las interacciones hidrófobas. Se tiene la sospecha de que los grupos metilos de las alcanolaminas juegan un rol muy importante en el fenómeno de la adsorción relativa de gases, por lo que es conveniente explorar los efectos de las alcanolaminas propuestas ya que son cortas en extensión (número de sitios) y contienen algún o algunos grupos metilos y al final ayudaría a una mayor adsorción de gases en la interfase de las soluciones acuosas.

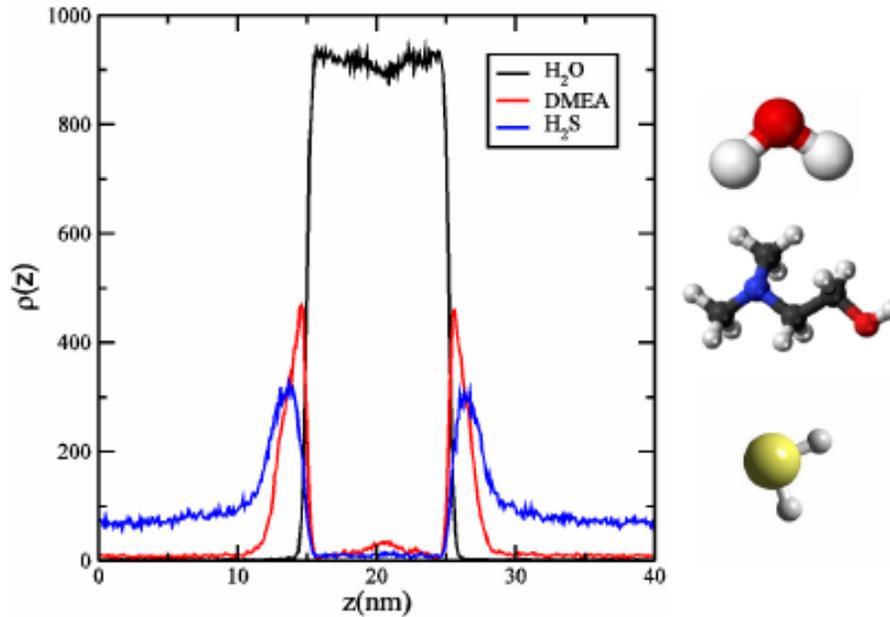


Figura 1.4: Adsorción del H_2S en la interfase líquido-vapor de la mezcla agua-DMEA- H_2S . *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 50355046

Si se confirma lo anterior, lo cual es parte de nuestra hipótesis, entonces estaremos en posición de dar a conocer resultados los cuales podrían llegar a ser atractivos para la industria petrolera para aumentar la tasa de gas endulzado, considerándose este punto como el aspecto innovador de la presente propuesta.

1.3 Estudios previos

Existe escasez respecto a estudios por simulación computacional para la diisopropanolamina. Los datos de propiedades termodinámicas que se encuentran provienen de estudios experimentales y que listamos a continuación.

Blauwhoff y van Swaaij (1985) [20] concluyeron que se puede obtener una mayor selectividad (del gas ácido) mediante la manipulación de los parámetros de transferencia de masa en una solución acuosa de diisopropanolamina (DIPA). Una forma posible de aumentar esta relación es la variación de los flujos de gas y líquido en el contenedor en un amplio rango; esta variación, sin embargo, a menudo está restringida por las limitaciones hidrodinámicas impuestas a una operación estable del reactor. Blauwhoff *et.al*(1985) [21] estudiaron teóricamente la absorción de CO_2 y H_2S en varias soluciones acuosas de alcanolamina y compararon la selectividad calculada con el resultado de los cálculos para el absorbedor de bandeja. Hassan Pahlavanzadeh *et.al*(2009) [22] reportan un modelo de la solubilidad de gases ácidos, sulfuro de hidrógeno, en solución acuosa de la DIPA en un rango de concentración de masa de 30% a

40% para una presión de 101 a 325 Pa y para una temperatura de 313 a 343 K para el diseño de un absorbente en el endulzamiento del gas natural. Mazloumi *et.al* (2012) [23] han medido las solubilidades de sulfuro de hidrógeno en soluciones acuosas de diisopropanolamina y en mezclas acuosas de diisopropanolamina y piperazina (Pz) a temperaturas de 315.15, 335.15 y 353.15 K en el rango de presión (19 a 1554) kPa. Henni *et.al*(2003) [24] reportan la densidad y viscosidad de la solución acuososa de la DIPA en un rango de temperatura de 298.15 a 343.15 K, además reporta que la adición de DIPA al agua no tuvo efecto sobre su estructura.

Capítulo 2

Teoría de Funcionales de la Densidad

Para analizar las estructuras moleculares de la DIPA y resto de alcanolaminas recurrimos a los fundamentos de la física cuántica. A continuación se presenta un resumen de los tópicos más importantes de la Teoría de Funcionales de la Densidad DFT.

Muchas de las propiedades físicas y químicas, incluso biológicas, de un sistema a nivel macroscópico son determinadas por el comportamiento a un nivel microscópico del mismo. Uno de los objetivos en mecánica cuántica es describir la interacción entre electrones, electrones y núcleos, y núcleos. Sin embargo, aún no existen, de forma analítica, las ecuaciones que permitan dar solución al problema de tres cuerpos. No obstante, se puede dar una aproximación a la solución del problema de interacción de más de dos cuerpos si se considera al sistema independiente del tiempo y si además no se incluyen efectos relativistas, y con ello plantear un problema de valores propios descrito por la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde \hat{H} representa el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E la energía del sistema. \hat{H} es separable en operadores de energía cinética \hat{T} y potencial \hat{V}

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

Para un sistema de M núcleos y N electrones, sin presencia de campos eléctricos y magnéticos, resulta factible aplicar la aproximación de *Born-Oppenheimer* en estos sistemas porque considera que el movimiento de los electrones es más rápido que el movimiento de los núcleos, debido a que la masa del núcleo es mucho mayor a la masa del electrón, de manera que

los núcleos se mantienen estáticos, así al aislar la interacción que existe entre los núcleos, finalmente se puede definir el Hamiltoniano electrónico como,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_{ele} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.3)$$

donde \hat{T}_{ele} es el operador de energía cinética de los electrones, \hat{V}_{Ne} el operador de energía potencial de interacción entre núcleos y electrones y \hat{V}_{ee} el operador de energía potencial interacción entre electrones. A partir de la interpretación probabilística de la función de onda podemos definir la densidad electrónica para un sistema con N electrones como,

$$\rho(r) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dw_1 dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) proporciona la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera en la posición \mathbf{r} estando los demás electrones en una posición y un espín arbitrarios. La densidad electrónica depende de tres variables (coordenadas espaciales), esto es una simplificación con respecto a la función de onda. Si consideramos que la densidad electrónica contiene toda la información acerca del sistema al igual que la función de onda, hay que determinar la manera de acceder a dicha información y en particular en acceder a la energía electrónica. La aplicación que proporciona la información del sistema, en este caso la energía se conoce como *funcional*, y un funcional es una magnitud variable, cuyos valores se determinan mediante la elección de una o varias funciones.

A continuación describimos dos teoremas en los que se fundamenta la DFT y que fueron formulados por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 [25].

Primer Teorema. El potencial externo^b, $v_{ext}(\mathbf{r})$ es (excepto por una constante) un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$; ya que el potencial externo determina, a su vez, la forma del Hamiltoniano electrónico, se observa que el estado fundamental del sistema de partículas (electrones) es un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ como se muestra en la ecuación 2.5. Sin embargo, no dice la manera de cómo se construye este funcional.

Segundo Teorema. La energía exacta, que se obtiene de aplicar la densidad electrónica asociada al potencial externo del sistema, es la mínima energía que arroja este funcional en relación a todas las densidades electrónicas asociadas a cualquier potencial externo.

$$E[\rho] = T_{ele}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.5)$$

^bSe refiere al potencial externo al sistema de electrones que, en el caso de las moléculas, es el potencial de interacción con los núcleos.

Entre estos términos, el funcional $V_{Ne}[\rho]$ es el único que depende del sistema concreto que estamos tratando, su expresión se deriva a partir del funcional correspondiente de la función de onda. En la expresión (2.6) se describe para un sistema de N electrones teniendo en cuenta la *indistinguibilidad* de los electrones

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle &= \int \cdots \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_\alpha|} \right] \Psi dx_1 \cdots dx_N \\
&= \int \left(\sum_i^N \int \cdots \int |\Psi|^2 dw_i dx_1 \cdots dx_N \right) \left[\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] dr_i \\
&= \int \rho(\mathbf{r}) \left[\sum_{A=1}^M \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] d\mathbf{r} = V_{Ne}[\rho]
\end{aligned} \tag{2.6}$$

El término $T_{ele}[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son independientes del sistema, esto da lugar a una funcional universal \mathbf{F} que describe la contribución de la energía cinética y la interacción electrónica de la forma:

$$F[\rho] = T_{ele}[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{2.7}$$

De la ecuación (2.7) no se puede deducir una expresión para los términos del funcional \mathbf{F} , como en el caso de la interacción entre núcleos y electrones. Lo más factible de hacer es, introducir un potencial similar para el que se conoce su expresión en función de la densidad ρ , como el potencial de interacción de Coulomb clásico entre dos densidades electrónicas, $J[\rho]$, y con ello definir el funcional $V_{ee}[\rho]$ como,

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_j)\rho(r_i)}{|r_j - r_i|} dr_i dr_j + V_{nel}[\rho] = J[\rho] + V_{nel}[\rho] \tag{2.8}$$

donde $V_{nel}[\rho]$ contiene los efectos no-clásicos de la interacción inter-electrónica. Para determinar $T_{ele}[\rho]$ se debe de emplear otro modelo que represente la mayor parte de la energía exacta.

Ahora bien, en el segundo teorema, la forma más general de plantear la búsqueda variacional de la densidad electrónica del estado fundamental es el enfoque de la búsqueda restringida de Levy [26], que se expresa como

$$E_{exacta} = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(r) V_{Ne} d(r) \right) \quad (2.9)$$

Así pues, dada una densidad ρ , que integre el número de electrones del sistema, $F[\rho] + \int \rho(r) V_{Ne} d(r)$ proporciona la energía correspondiente a dicha densidad, y minimizando esa expresión, se obtiene la densidad y energía del estado fundamental. De tal forma que el funcional universal \mathbf{F} queda definido más ampliamente como

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T}_{ele} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

2.1 Descripción del método de Kohn-Sham

Mencionamos que la densidad electrónica puede determinar unívocamente la energía del sistema, de manera equivalente con en el caso de la función de onda, aun sin contar con la forma analítica y precisa. La ecuación (2.5) en términos de la ecuación 2.11, se debe mencionar que solo se conoce la expresión para $V_{Ne}[\rho]$ y $J[\rho]$ dadas por (2.6) y (2.8) respectivamente. El término $V_{nel}[\rho]$ contiene todos los efectos no-clásicos.

$$E[\rho] = T_{ele}[\rho] + J[\rho] + V_{nel}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.11)$$

Es importante mencionar que hasta ahora no se desarrollado la parte cinetica, de hecho, la teoría DFT trabaja con con sistemas de partículas no interactuantes. Kohn y Sham propusieron el método que lleva sus apellidos, Kohn-Sham (KS) [27], el cual propone calcular la energía cinética del sistema de referencia no interactuante, que se puede obtener de forma exacta y debe ser similar a la energía cinética del sistema real, y así incorporar las componentes desconocidas en el funcional de la densidad.

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{T}_{ele} | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.12)$$

Básicamente se introduce un sistema de referencia que esta constituido por electrones no interactuantes y además incorporando los efectos del sistema real en un término adicional.

La ecuación (2.12) trata de un funcional de la densidad ρ ya que la densidad electrónica esta relacionada con los orbitales mediante la siguiente ecuación,

$$\rho_s(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 = \rho_{exacta}(r) \quad (2.13)$$

En la ecuación (2.12) y (2.13) la letra S identifica al sistema de referencia no interactuante, y ψ_i son los orbitales espaciales de KS. Con esto, cabe la posibilidad de seleccionar un potencial de tal forma que la función de onda resultante de lugar a la densidad electrónica exacta.

Si introducimos la energía cinética de la ecuación (2.12) en la ecuación (2.11), el funcional toma la forma,

$$E[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] + J[\rho] + V_{nel}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.14)$$

donde se ha introducido el funcional, $T_C[\rho] = T_{ele}[\rho] - T_S[\rho]$, que es la diferencia entre la energía cinética total y la exacta. Con esta última expresión podemos calcular la interacción interelectrónica con el modelo $J[\rho]$, y la energía cinética a partir del sistema de referencia no interactuante, $T_S[\rho]$. Agrupamos los términos $T_C[\rho]$ y $V_{nel}[\rho]$, cuyas expresiones son desconocidas, en un funcional llamado **funcional de intercambio y correlación**, V_{XC} en las ecuaciones de KS, correspondiente a la diferencia entre la energía cinética T y la interacción electrónica V_{ee} exactas para el estado fundamental y los funcionales $T_S[\rho]$ y $J[\rho]$, cuya forma es,

$$V_{XC}[\rho] = T_{ele}[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.15)$$

Así pues, podemos construir un funcional de la densidad que proporcione la energía del sistema como:

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho] + J[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.16)$$

T_S es el término de la energía cinética, V_{Ne} incluye los términos que describen la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre núcleos. J es el término repulsión electrón-electrón, V_{XC} es el término de intercambio y correlación que incluye parte de las interacciones electrón-electrón.

Empleando el método variacional, y con la restricción de que los orbitales de KS sean normalizados [28, 29], se llega a un problema de valores propios, que no es otra cosa mas que la resolución de una ecuación de partículas independientes para cada estado electrónico i

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left\{ \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} + \int \frac{\rho(r_j)}{|r_j - r_i|} + v_{XC} + v_{ext}(\mathbf{r}) \right\} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.17)$$

las expresiones matemáticas de la ecuación anterior son conocidas como las ecuaciones de KS, y están expresadas en unidades atómicas, donde V_{eff} es conocido como un potencial efectivo, los orbitales ψ_i son las funciones propias provenientes de los orbitales $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{s})$ y los valores propios ϵ_i son las energías de cada orbital.

El problema se resume a encontrar los orbitales que minimizan a la energía y que son precisamente los resultantes de la ecuación (2.17), donde v_{XC} es la derivada del funcional de correlación e intercambio respecto a la densidad electrónica,

$$v_{XC} = \frac{\delta V_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

El potencial v_{XC} puede ser dividido en sus dos contribuciones de intercambio y correlación, de las cuales la primera es conocida de manera exacta para un gas ideal de electrones gracias al modelo de Thomas-Fermi-Dirac [30] y para la segunda sólo ha sido aproximada [31–35]

La expresión del potencial V_{XC} no es conocida con exactitud, sin embargo se cuenta con varias aproximaciones a ella. La primera aproximación propuesta por KS [27], se basó en la idea de que la energía de intercambio y correlación de un sistema de partículas interactuantes en cada punto puede aproximarse como la de un gas electrónico homogéneo con la misma densidad, asumiéndose así que los V_{XC} dependen sólo de factores locales de la densidad,

$$V_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r)) dr \quad (2.19)$$

donde $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r))$ es la energía de intercambio y correlación de un gas homogéneo que tiene la misma densidad que la del sistema real en el punto r .

2.2 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Para aproximar el funcional de intercambio y correlación E_{XC} , se han propuesto varios funcionales que se pueden clasificar en grupos:

Los funcionales LSDA, que se basan en el modelo del gas de electrones, representan la estructura electrónica de átomos en su estado fundamental como un gas uniforme y sin perturbaciones externas. Este método es una buena aproximación para obtener geometrías en cálculos moleculares, frecuencias de modos normales de vibración y en general para obtener una descripción cualitativa de energías de enlace; GGA: este método proporciona mejores resultados que los LDA en moléculas aisladas y cúmulos sencillos de moléculas. Pues los funcionales GGA incluyen términos de gradientes de la densidad, además, la inclusión de estos términos favorece el estudio de interacciones débiles; meta-GGA: los funcionales meta-GGA son más precisos que los GGA, ya que en su forma original incluye la segunda derivada de la densidad electrónica (laplaciana); Funcionales híbridos: este tipo de funcionales, toman parte de los métodos LDA y GGA, se combinan con una fracción de intercambio de HF, E_{HF}^X que contribuyen disminuyendo la energía total como lo son los funcionales Minnesota.

Los funcionales de Minnesota (Myz) se basan en la aproximación meta-GGA, es decir, incluyen términos que dependen de la densidad de energía cinética. Son un grupo de funcionales que aproximan la energía de intercambio y correlación y que están altamente parametrizados en base a datos comparativos de alta calidad en la DFT. Fueron desarrollados por el grupo del Prof. Donald Truhlar en la Universidad de Minnesota. Estos funcionales se usan y prueban ampliamente dentro de la comunidad química cuántica y en los cálculos de física del estado sólido [36–39].

Por ejemplo, el funcional M06-2X el cual es un híbrido global con un 54% de intercambio HF e introduce 32 parámetros optimizados empíricamente en el funcional de correlación de intercambio [40]. Tiene el mejor desempeño dentro de los funcionales 06 para la termoquímica del grupo principal, la cinética y las interacciones no covalentes [41]. Además este funcional toma en cuenta las interacciones débiles, interacciones de dipolo y las 'π – π stacking' debido a que los meta-GGA, depende de ρ_σ , $|\nabla\rho_\sigma|$, y de $\tau_\sigma \propto |\nabla\phi_i^\sigma|^2$. También se ha demostrado que los funcionales, Minnesota, pueden reproducir funciones de Fukui [42] y por lo cual se hace uso en el cálculo de las propiedades electrónicas y de reactividad reportadas en esta tesis.

2.3 Conjuntos base

Como se mencionó en el apartado 2.1, la energía de cada orbital se plantea como un problema mono-electrónico. Donde la función de onda electrónica es un ente matemático de alta complejidad, que se puede representar a partir de una combinación de determinantes de Slater, formados a su vez por espín-orbitales de la forma $\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{s})$, donde ψ es un orbital espacial y σ es una función de espín. Frecuentemente se recurre a funciones localizadas en los núcleos, que son modeladas como una combinación lineal de orbitales atómicos

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^k C_{ai}\phi_a(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

donde C_{ai} son coeficientes de expansión, $\phi_a(\mathbf{r})$ las funciones monoeléctricas. El número y tipo de orbitales o las funciones monoeléctricas se conocen como el *conjunto base*, ya que juegan un papel similar al de los vectores que forman una base vectorial. A partir de un conjunto base dado, se buscan los mejores coeficientes de expansión C_{ai} que cumplan $\frac{\partial E}{\partial C_{ai}} = 0$ con la restricción de mantener las $\varphi_i(\mathbf{r})$ y con ello minimizar la energía del sistema. La búsqueda y obtención de estos coeficientes depende en gran medida del tamaño del conjunto base que se emplea.

En la teoría, la expansión de la función desconocida $\psi_i(\mathbf{r})$ (orbital molecular) en términos de un conjunto de funciones conocidas $\phi_a(\mathbf{r})$ (función de base) no es una aproximación si la base está completa, es decir, si se emplea un número infinito de funciones de base $\phi_a(\mathbf{r})$. No obstante, en la práctica se emplea un número finito de funciones base convenientemente elegidas, en esta elección radica el éxito de nuestros cálculos. Por lo que debemos de tomar en cuenta: el número de funciones (cuanto más pequeña sea la base peor será la representación) y el tipo de funciones de base (cuanto mejor sea la función base menor será el número de funciones requeridas para alcanzar el mismo nivel de precisión).

Capítulo 3

Índices de reactividad

3.1 Funciones de Fukui

Uno de los criterios más importantes para describir la reactividad es el principio de HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) [43–45]. Este principio fue desarrollado para describir las reacciones mayoritarias de las especies ácido y base de Lewis a través de los términos “duro”^c y “blando”^d.

Como se mencionó en el capítulo 2, dentro de la metodología de DFT la energía puede ser expresada en términos de N electrones y el potencial externo $v_{ext}(r)$, $E[\rho(\mathbf{r})] \equiv E[N, v(\mathbf{r})]$. Y las derivadas de $E[N, v_{ext}(\mathbf{r})]$ con respecto al N y $v_{ext}(\mathbf{r})$ dan lugar a un conjunto de propiedades globales y locales que permiten cuantificar el concepto de reactividad y selectividad del sitio.

El potencial químico (μ) puede definirse como la primera derivada de la energía con respecto al número total de electrones a potencial externo constante

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v_{ext}(\mathbf{r})} \quad (3.1)$$

El potencial químico electrónico, ecuación (3.1), corresponde al potencial externo eficaz experimentado por la densidad electrónica si fuera introducida en ésta una partícula adicional, manteniendo la entropía y volumen constantes.

^cEl término “duro” se aplica a aquellas especies químicas que son pequeñas, tienen un elevado estado de oxidación o carga grande, y son débilmente polarizables.

^dEl término “blando” se aplica a aquellas especies químicas que son grandes, tienen un bajo estado de oxidación o carga pequeña, y son fuertemente polarizables.

La variación de la energía con respecto al potencial externo, que depende sólo de la posición \mathbf{r} , ecuación (3.2), da información local y se define como un índice de selectividad.

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial E}{\partial v_{ext}(\mathbf{r})} \right]_N \quad (3.2)$$

Esto conlleva a definir un nuevo parámetro denominado función de Fukui, que permite comparar la reactividad de los sitios de toda una molécula respecto a su capacidad de aceptar y donar electrones. La función de Fukui se define como:

$$f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{v_{ext}(\mathbf{r})} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial v_{ext}(\mathbf{r})} \right] = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v_{ext}(\mathbf{r})} \right]_N \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) es una medida de cómo varía la densidad electrónica respecto al número de electrones del sistema. Sin embargo, la ecuación (3.3) presenta un problema de discontinuidad respecto a N . Cuando se aproxima por el método de diferencias finitas, da lugar a tres aproximaciones de la función de Fukui, estas expresiones son:

$$f^+(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})}^+ = [\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r})] = \rho_{LUMO}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

$$f^-(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})}^- = [\rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})] = \rho_{HOMO}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}[\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

En el punto \mathbf{r} , $f^+(\mathbf{r})$ mide la reactividad para un ataque nucleofílico^e, $f^-(\mathbf{r})$ mide la reactividad para un ataque electrofílico^f y $f^0(\mathbf{r})$ describe un ataque por radicales libres^g y se obtienen a partir de la ecuación (3.4) y (3.5), estas últimas tres ecuaciones son llamadas funciones de Fukui (FF). La cuantificación de las FF es posible a través de un esquema de condensación sobre la región atómica específica, se pueden escribir usando las técnicas de análisis poblacional, lo que da lugar a las siguientes ecuaciones:

$$f_i^+ = \int_i [\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r})] = [q_i(N+1) - q_i(N)] \quad (3.7)$$

^eEspecie química afín con las cargas positivas

^fEspecie química afín con las cargas negativas

^gEspecie química (orgánica e inorgánica), caracterizada por poseer uno o más electrones desapareados

$$f_i^- = \int_i [\rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})] = [q_i(N) - q_i(N-1)] \quad (3.8)$$

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[f_i^+ + f_i^-] = \frac{1}{2}[q_i(N+1) - q_i(N-1)] \quad (3.9)$$

donde $\rho_N(\mathbf{r})$, $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$ y $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$ son las densidades electrónicas del sistema con N , $N+1$ y $N-1$ electrones, respectivamente, evaluadas en la geometría del estado basal del sistema con N electrones. En el punto \mathbf{r} , la función $f^+(\mathbf{r})$ mide la reactividad ante un ataque nucleofílico y se asocia al proceso de ganar carga, es decir, un electrón. Análogamente, la función $f^-(\mathbf{r})$ mide la reactividad ante un ataque electrofílico: se asocia al proceso de perder carga, es decir, un electrón. La primera aproximación de $f^+(\mathbf{r})$ y $f^-(\mathbf{r})$, veáse figura 3.1, corresponde a la densidad electrónica de los orbitales moleculares LUMO y HOMO, respectivamente, y entraremos en más detalle en la siguiente sección. Finalmente, la función $f^0(\mathbf{r})$ describe un ataque por radicales libres. Puesto que la densidad electrónica del sistema contiene toda la información del sistema, la reactividad química debe ser reflejada en su sensibilidad a las perturbaciones así, a mayor densidad electrónica de $f(\mathbf{r})$ mayor reactividad del sitio.

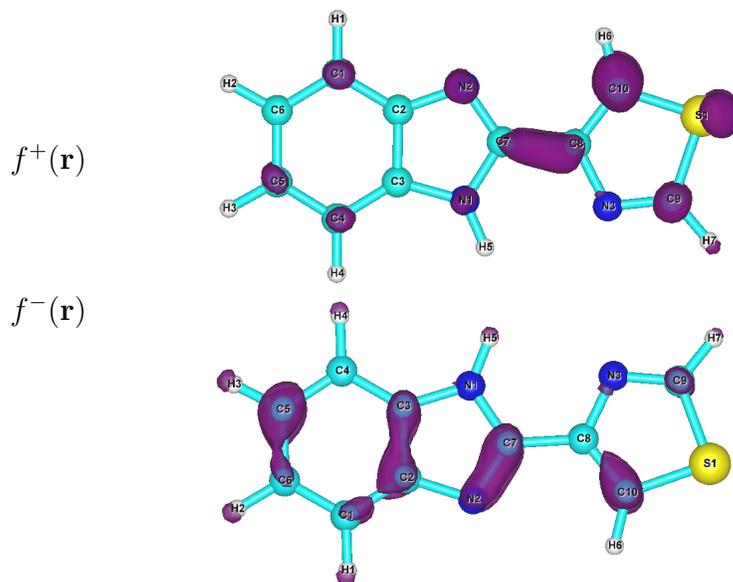


Figura 3.1: Isosuperficie de las funciones de Fukui de isovalor=0.004 u.a en color violeta para el tiabendazol en fase gas a nivel B3LYP/6-311+g(d,p). Para $f^+(\mathbf{r})$ los sitios de mayor reactividad por ataque nucleofílico se encuentra en el carbono 9 y 10, En $f^-(\mathbf{r})$ los sitios de mayor reactividad por ataque electrofílico se presenta en el carbono 2, 3, 5, 7 y 10, y nitrógeno 2.

La derivada de FF de ecuación 3.3, con respecto al número de electrones conlleva a otro índice de reactividad conocido como descriptor dual [46]. Las aproximaciones de diferencias

finitas a la primera y segunda derivadas, para un sistema de N electrones, que resultan de esta interpolación cuadrática suave es [47]:

$$\Delta f(\mathbf{r}) = f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

Los valores de $\Delta f(\mathbf{r})$ permiten identificar simultáneamente los sitios nucleofílicos y electrofílicos en una molécula, es decir, las regiones donde el signo del descriptor dual es positivo son favorecidas por un ataque nucleofílico, mientras que los sitios donde el signo del descriptor dual es negativo son favorecidos por un ataque electrofílico [48].

Las funciones de Fukui se emplean para calcular el índice de reactividad de las moléculas y con ello poder precisar la ubicación de los sitios reactivos, es decir, los lugares en la molécula que interactuarían más rápido con alguna otra sustancia. El conocimiento de estos sitios activos en el compuesto químico permitirá explicar y predecir los lugares más reactivos en MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA cuando entran en contacto con gases ácidos.

3.2 Orbitales moleculares de frontera

El movimiento de un electrón en un espacio tridimensional es asociado a una onda estacionaria que se representa por una función de onda. La amplitud de esa onda puede tener signo matemático (+) ó (-) en la función. El volumen que representamos como orbital atómico (OA) refleja la probabilidad de encontrar un electrón en ese espacio.

La Teoría de los Orbitales Moleculares (TOM) describe la situación electrónica de las moléculas en términos de orbitales moleculares (OM) cuyo papel es similar al que cumplen los OA en los átomos. Una característica principal de los OM es que se extienden entre todos los átomos de una molécula y los mantienen unidos. Al igual que un OA, un OM es una función de onda que describe a uno de los electrones de una molécula. Los orbitales moleculares se suelen representar como una Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA) a razón de que, cuando un electrón está cerca del núcleo de un átomo dado, su función de onda debe de parecerse a un orbital atómico de dicho átomo.

De la mecánica cuántica podemos asociar los niveles energéticos, que son las funciones propias del operador Hamiltoniano y sus energías respectivas son sus valores propios, con los orbitales, y a su vez relacionar la distribución de carga eléctrica con la reactividad del sistema.

En el estado fundamental sólo los niveles energéticos inferiores están ocupados, así definimos el orbital ocupado de más alta energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital no ocupado de más baja energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Lo que permite examinar los orbitales moleculares en dichas moléculas. Los orbitales de frontera más importantes en una molécula son HOMO y LUMO. La diferencia de energía o

energía de separación entre el HOMO y LUMO se denomina hueco HOMO-LUMO. Para una molécula esta distribución puede cambiar cuando se somete a una excitación y se promueven los electrones a niveles superiores de energía (estados excitados).

Los orbitales HOMO y LUMO de una especie química van a interactuar con los orbitales de otra especie durante el curso de una reacción química formando nuevos orbitales moleculares en la especie química resultante. La especie química puede ser el producto final de la reacción o, lo que es más frecuente, un estado de transición. Donde la energía, la forma, la simetría y la condición enlazante de los orbitales definen su naturaleza, veáse figura 3.2. El tipo de interacción y sus consecuencias se refiere al tipo de reacción, mecanismo que sigue, barreras de activación y productos finales.

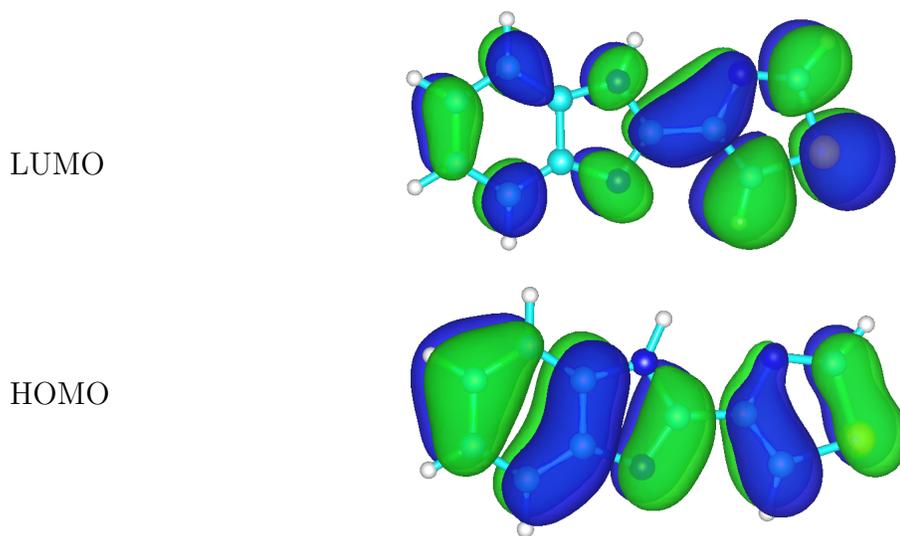


Figura 3.2: Mapa 3D de los orbitales moleculares HOMO y LUMO en fase gas para tiabendazol a nivel *B3LYP/6-311+g(d,p)* e *isovalor=0.03 u.a.* El lóbulo identificado con signo (+) de la amplitud de la onda orbital se indica en color verde mientras que el lóbulo identificado con signo (-) es representado en color azul.

No es el objetivo de este apartado el desarrollar las bases matemáticas y físicas de la TOM, sino únicamente emplear los aspectos claves de este modelo para predecir y/o comprender las propiedades moleculares de nuestros sistemas en cuestión.

3.3 Potencial electrostático molecular

Una propiedad de gran interés en esta tesis, es el potencial electrostático generado por un sistema de cargas (molécula), que da para cada punto en el espacio, $r(x, y, z)$, la energía de interacción entre el sistema de cargas y una partícula con carga $+1$.

La molécula de la figura 3.3a consta de una nube de densidad de electrones y varios núcleos cargados positivamente. Si queremos conocer el potencial electrostático que esta molécula genera en el punto $r(x, y, z)$, podemos obtener el potencial electrostático mediante la introducción de una carga $+1$ en el punto $r(x, y, z)$, figura 3.3b, y calculando el cambio en la energía potencial.

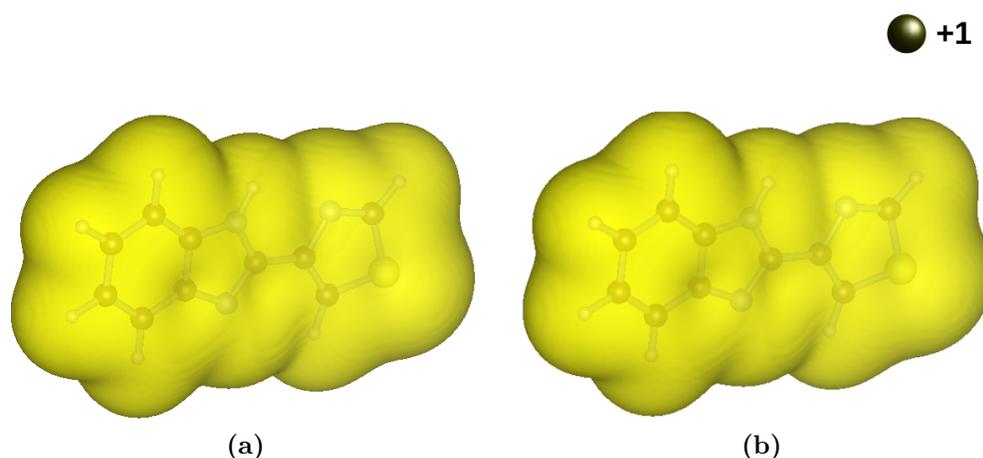


Figura 3.3: (a) Densidad electrónica del tiabendazol con núcleos cargados, (b) introducción de una carga $+1$ a la molécula tiabendazol.

El potencial electrostático depende del punto $r(x, y, z)$ que optamos por investigar. Si seleccionamos un punto donde la carga $+1$ es atraída por la molécula, el potencial será negativo en este punto. Por otro lado, si seleccionamos un punto donde es repelida la carga $+1$, el potencial será positivo. Con lo cual se asignan colores de acuerdo al valor del potencial en diferentes puntos. La superficie de color arco iris resultante se denomina mapa de potencial electrostático. Un mapa de potencial electrostático, también conocido como potencial electrostático molecular (MEP *Molecular Electrostatic Potential*), describe la manera en que está distribuida la carga en una molécula en tres dimensiones empleando un espectro de color, véase figura 3.4.

La asimetría en la distribución de carga se indicará con el código de colores que varía en tonalidad de acuerdo al valor del potencial electrostático: el color azul indica una zona de la estructura con elevada carga negativa, debido a la presencia de átomos electronegativos, mientras que en color rojo indica la zona en la estructura con elevada carga positiva. En la figura 3.4 se muestra el espectro de color estándar respecto al potencial electrostático molecular.

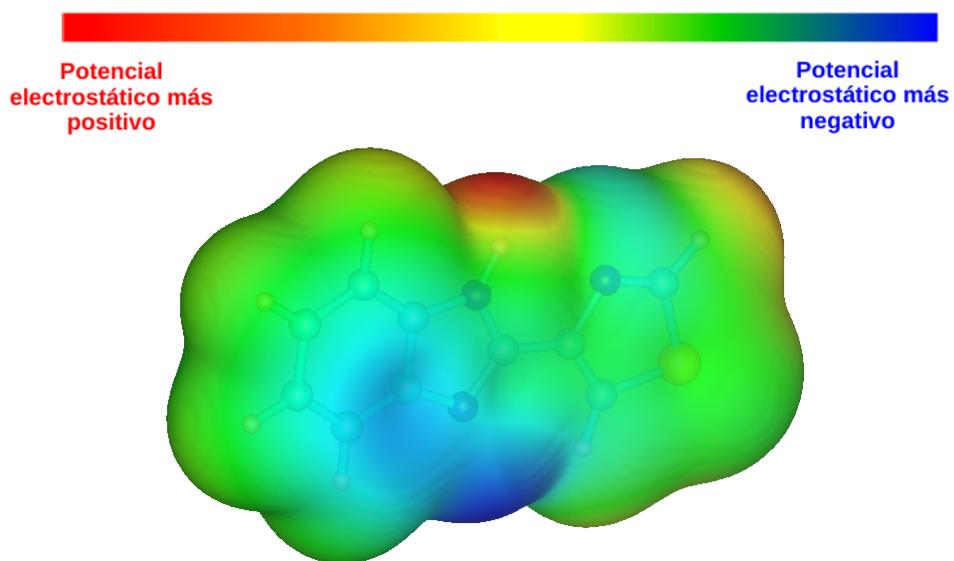


Figura 3.4: *Potencial electrostático molecular (MEP) para el tiabendazol en fase gas a nivel B3LYP/6-311+g(d,p) e isovalor=0.03 u.a. El color azul indica regiones ricas en electrones mientras que en color rojo se ilustra regiones deficientes de electrones.*

Capítulo 4

Teoría cuántica de átomos en moléculas de Bader

Dentro de la teoría de átomos en moléculas desarrollada por Bader (QTAIM) y colaboradores [49], se ofrece una descripción detallada de conceptos como ¿Qué es un enlace en una molécula? o ¿Qué es átomo en una molécula o en un cristal? basada en observables como la densidad electrónica y la densidad de energía. QTAIM es una metodología libre del concepto de orbital, proporciona un vínculo cuantitativo entre la densidad electrónica total (independientemente de como se generó, calculada usando métodos de estructura electrónica o experimental, por ejemplo: mediante difracción de rayos X) [50] y las propiedades físico-químicas de una molécula, sin pasar necesariamente por la función de onda en el análisis.

La forma que toma la distribución de carga eléctrica en una molécula se da por la manifestación de fuerzas ejercidas por los núcleos, [50, 51]. Esta interacción es responsable de la propiedad topológica más importante de $\rho(\mathbf{r})$ en una molécula, la presencia de máximos locales corresponden a la posiciones de los núcleos atómicos.

Por medio de estas propiedades se puede obtener información acerca de la estructura molecular dentro del marco conceptual de QTAIM. Las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ pueden ser estudiadas con base en sus puntos críticos que se caracterizan porque el gradiente de la densidad electrónica en estos puntos es igual cero:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial\rho}{\partial x} \\ \frac{\partial\rho}{\partial y} \\ \frac{\partial\rho}{\partial z} \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (4.1)$$

Una manera de clasificar un punto crítico se basa en las segundas derivadas parciales de $\rho(\mathbf{r})$. Existen nueve segundas derivadas que conducen a las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ en el espacio y estas

se colocan en la matriz Hessiana, que evaluada en el punto crítico es:

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

La matriz Hessiana $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ puede ser diagonalizada, lo cual implica una rotación de los ejes cartesianos, lo que conduce a un nuevo sistema de coordenadas,

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

donde λ_1 , λ_2 y λ_3 son los eigenvalores de la matriz Hessiana y estos corresponden a las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ respecto a los ejes principales. Los máximos y mínimos locales de un campo escalar se caracterizan por curvaturas negativas y positivas respectivamente. Los puntos críticos se etiquetan de acuerdo a dos valores, ω y σ , el primero se conoce como rango, es decir, el número de curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ distintas a cero, y el segundo valor -llamado firma- equivale a la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Los valores de ω menores a tres indican puntos críticos degenerados, los cuales son inestables a perturbaciones en $\rho(\mathbf{r})$ causado por un desplazamiento de los núcleos, por lo que los valores más comunes son $\omega = 3$. Los cuatro tipos de puntos críticos estables de $\rho(\mathbf{r})$ que se pueden encontrar con $\omega = 3$. Los máximos locales (3,-3), corresponden a las posiciones de núcleos atómicos. Los puntos silla (3,-1), mínimos en una dirección y máximos en el plano perpendicular se denominan puntos críticos de enlace; los (3,+1) máximos en una dirección y mínimos en el plano perpendicular se denominan puntos críticos de anillo, y los mínimos locales (3,+3) se denominan puntos críticos de caja. Una representación de estos puntos se puede apreciar en la figura 4.1.

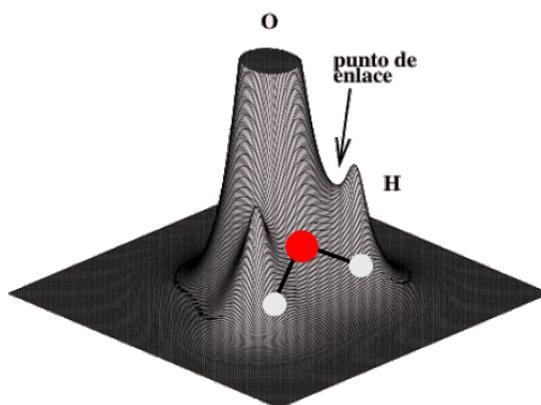


Figura 4.1: Representación del gradiente de la densidad. Los puntos máximos corresponden a la posición de los núcleos atómicos, y el punto silla corresponde a un punto de enlace.

El enfoque NCI (*No covalent interactions*) hace uso de la densidad electrónica y de su gradiente reducido $RDG(\mathbf{r})$, con lo cual se genera el índice NCI el cual permite identificar y caracterizar a las interacciones no covalentes. El gradiente reducido de la densidad electrónica está definido como [52]:

$$RDG(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (4.4)$$

Para identificar las interacciones no covalentes, el índice NCI hace uso de un gráfico 2D de la relación entre $RDG(\mathbf{r})$ y $\rho(\mathbf{r})$ en el cual se revela un patrón característico de interacciones no covalentes intermoleculares o intramoleculares, que se reflejan como picos en la región de baja densidad y de bajo gradiente reducido. Tales picos son indicativos de interacciones no covalentes que pueden ser asociadas con puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$, véase figura 4.2. Los valores de densidad de estos picos son considerados como un indicador de la fuerza de la interacción correspondiente. Para distinguir entre interacciones atractivas y repulsivas, como por ejemplo, enlaces de hidrógeno e impedimento estérico, respectivamente, se consideran las segundas derivadas de la densidad electrónica; más específicamente, los valores propios de la matriz Hessiana. Estas componentes son tres eigenvalores λ_i de la matriz Hessiana de la densidad electrónica, tal que

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (4.5)$$

de manera que $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$. Los signos de λ_i dependerán del tipo de punto crítico de $\rho(\mathbf{r})$ en cuestión. En los núcleos o en atractores no nucleares la densidad es un máximo local $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \lambda_3 < 0$. En regiones interatómicas entre átomos enlazados (interacciones covalentes) se tiene que $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \lambda_3 > 0$, por lo que $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ es usualmente negativo. Para NCI débiles $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ la región intermolecular es dominada por la contribución positiva. Las interacciones enlazantes se pueden identificar por el signo negativo de λ_2 , mientras que los átomos que tengan un contacto repulsivo presentarán $\lambda_2 > 0$ en la región interatómica ($\lambda_3 > 0$ y $\lambda_1 < 0$). En resumen, λ_2 nos permite distinguir los diferentes tipos de interacciones y la densidad proporciona información acerca de la magnitud de las mismas [52, 53].

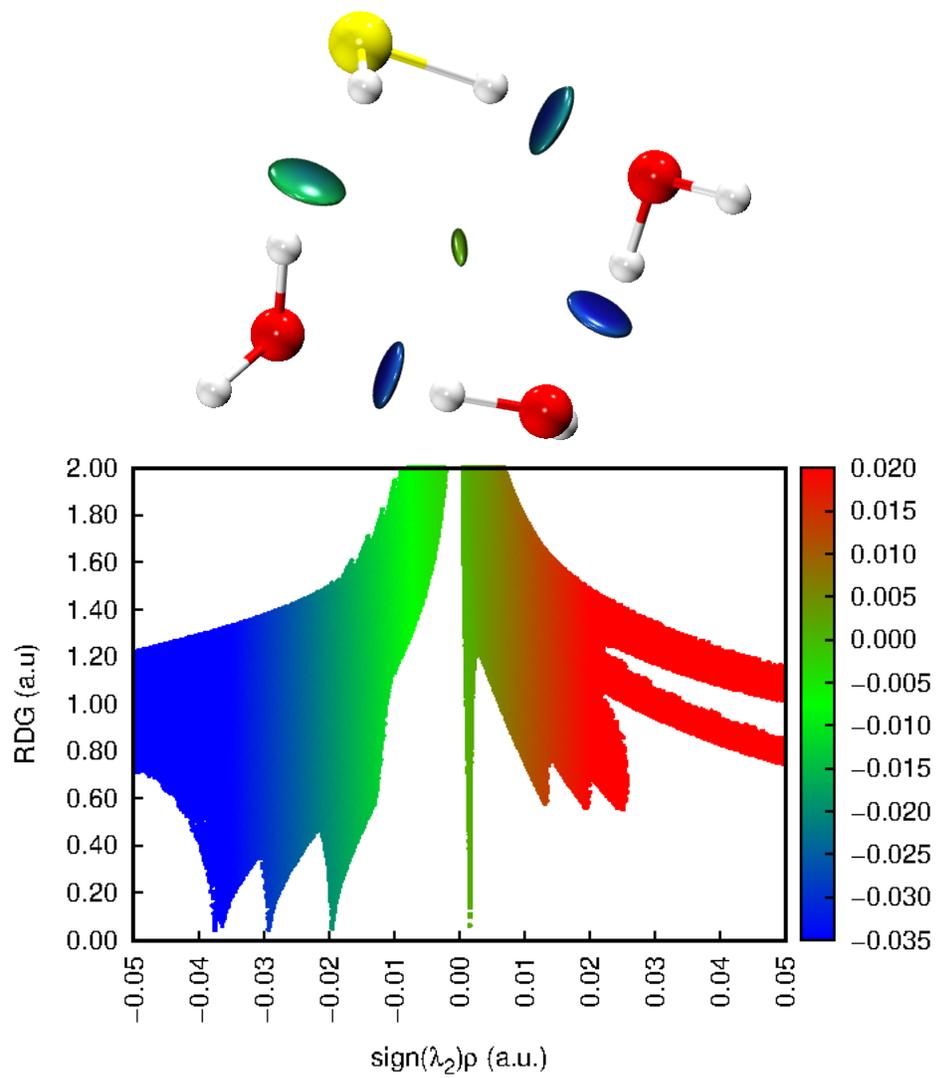


Figura 4.2: A la derecha se muestra el NCI cualitativo mediante isosuperficies, a la izquierda el NCI cuantitativo en un gráfico 2D. En ambos casos se representan las interacciones no covalentes entre tres moléculas de agua y una de sulfuro de hidrógeno.

Capítulo 5

Dinámica molecular

En este capítulo se describe la metodología de la dinámica molecular que emplea para analizar la adsorción de gases ácidos en la solución agua-DIPA.

El método de la dinámica molecular (DM) se basa principalmente en resolver de forma numérica las ecuaciones de movimiento para un sistema de N partículas con masa m_i y posiciones r_i a un tiempo t a través de la segunda ley de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad i = 1, \dots, N \quad (5.1)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza total que actúan sobre la partícula i debida a un potencial por pares $U(r_{ij})$ producto de las interacciones con las $N-1$ partículas restantes.

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (5.2)$$

\mathbf{F}_{ij} es la fuerza intermolecular entre las moléculas i y j , y es expresada como la suma de todas las fuerzas que actúan entre los átomos de estas moléculas

$$\mathbf{F}_i = \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} (\mathbf{f}_{iajb}) = \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} -\frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \frac{\mathbf{r}_{iajb}}{r_{iajb}} \quad (5.3)$$

donde $r_{iajb} = |\mathbf{r}_{iajb}| = |\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}|$ es la distancia relativa entre las partículas a y b de las moléculas i y j .

El movimiento del sistema inicia al realizar el cálculo de todas las fuerzas que actúan entre las partículas del sistema a partir de una configuración inicial (posiciones y velocidades) una vez obtenidas esas fuerzas se resuelve la ecuación de movimiento 5.1, para la obtener las nuevas configuraciones. En este punto es necesario resaltar que las partículas se moverán en tiempos del orden de femtosegundos. Una vez que se obtienen la nueva configuración el proceso se repite hasta que el sistema alcanza el equilibrio y, a partir de este momento se podrían calcular las propiedades macroscópicas del sistema. Con la mecánica estadística se puede acceder a la información que se genera microscópicamente (posiciones y velocidades) y así obtener las propiedades termodinámicas de nuestro interés. En otras palabras, una DM parte de una configuración inicial, calcula las fuerzas e integra las ecuaciones de movimiento y finalmente, calcula las propiedades de interés.

5.1 Algoritmos de integración

La DM consiste básicamente en resolver las ecuaciones diferenciales de movimiento de Newton 5.1 para un sistema de N partículas, lo que nos permite obtener la evolución temporal de este sistema a lo largo del tiempo. Una manera de resolver estas ecuaciones diferenciales es a través del método de diferencias finitas. Esta metodología nos brinda la posibilidad de pasar de una ecuación diferencial a una ecuación de diferencias finitas. Básicamente, este método consiste en discretizar la parte infinitesimal de una ecuación diferencial, por ejemplo, en nuestro caso debemos discretizar el tiempo en pequeños intervalos Δt y aproximar las posiciones \mathbf{r} y velocidades \mathbf{v} mediante una expansión en series de Taylor para un tiempo $t + \Delta t$, es decir:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (5.4)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{F}(t)\frac{\Delta t}{m} \quad (5.5)$$

Obsérvese que, si se conoce las posiciones, velocidades y fuerzas sobre las partículas en un instante de tiempo t al usar las ecuaciones anteriores podremos conocer la configuración del sistema en un tiempo $t + \Delta t$. A este procedimiento seguido para resolver la ecuación de movimiento es a lo que se le llama algoritmo de integración. En la literatura existe una gran variedad de algoritmos de integración basados en el método de diferencias finitas. Por ejemplo, si realizamos una expansión en series de Taylor para $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ y $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ obtenemos el algoritmo de *verlet* y es representado por las siguientes ecuaciones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 \quad (5.6)$$

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (5.7)$$

las ecuaciones 5.6 y 5.7 permiten conocer la forma en que evolucionan las posiciones y velocidades de las partículas en el tiempo. Otro algoritmo de integración es el de *Leap-frog* o *salto de rana*. y es representado por las expresiones

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (5.8)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \quad (5.9)$$

donde a partir de las velocidades en el tiempo $t + \frac{\Delta t}{2}$ y la fuerza en t es posible obtener las velocidades en $t + \frac{\Delta t}{2}$. Una vez conocidas estas velocidades es posible obtener la posición en $t + \Delta t$. Obsérvese que el cálculo de la posición y velocidad no corresponden al mismo intervalo de tiempo, existe un desfase de $\frac{\Delta t}{2}$. Para calcular las velocidades en un tiempo t se hace uso de la ecuación 5.10.

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2})}{2} \quad (5.10)$$

De esta forma el algoritmo de *Leap-frog* reproduce la misma trayectoria que el algoritmo de *verlet*. Estos algoritmos se encuentran dentro de los más usados por su estabilidad, precisión, facilidad de implementación y el bajo coste computacional que presentan comparados con otros algoritmos.

5.2 Condiciones iniciales

Se ha mencionado anteriormente que el primer paso para la simulación de un fluido mediante DM consiste en especificar las posiciones iniciales de las partículas que lo constituyen. Así, para un sistema compuesto por N partículas una forma de establecer la estructura inicial de un fluido, cuya densidad de partículas sea ρ , es asignar posiciones aleatorias a las N partículas contenidas en un volumen N/ρ . Sin embargo, este procedimiento trae consigo inconvenientes prácticos ya que algunas partículas pueden quedar muy próximas entre sí, ocasionando que la energía de interacción sea extremadamente alta, situación muy improbable en la realidad, lo que dificulta la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema. Por ello, es conveniente que la configuración inicial de las partículas sean las posiciones de una red cristalina, evitando así los traslapes entre ellas. De hecho, los resultados de la simulación

son independientes de la elección de la red cristalina inicial en tal caso, se utiliza una red cúbica centrada en la cara FCC (*Face Cubic Center*). Donde el número de átomos contenidos en una red será $N = 4n^3$, siendo n un número entero positivo.

Una vez asignadas las posiciones para los átomos del sistema, deben también especificarse sus velocidades iniciales, las cuales se eligen de forma aleatoria dentro de un cierto intervalo, distribuidas de manera uniforme o mediante una distribución gaussiana. En la práctica, esta distribución inicial no influye en la velocidad a la que el sistema se aproxima al equilibrio [54–56].

5.3 Condiciones periódicas de contorno y convención de mínima imagen

Puesto que los tiempo de máquina divergen rápidamente debido a la evaluación de las fuerzas entre los átomos no es posible resolver las ecuaciones de movimiento de cada partícula para un número muy grande de ellas, es necesario mantener un número reducido (comparado con el número de partículas, del orden de 10^{23}) el inconveniente es que hacerlo de esta forma no se tiene una buena representación del sistema.

El sistema que se simula es una celda de DM que contiene un número dado de celdas primitivas de nuestro sistema molecular. Con estas celdas se pueden estudiar las propiedades de volumen del sistema en interés. Ya que la simulación del sistema no es suficientemente grande como para despreciar las propiedades de la superficie de la caja y para eliminar los efectos de superficie se toman condiciones periódicas de contorno. En esta técnica, se considera una celda primaria L con N partículas rodeada con replicas exactas de la celda primaria (llamadas celdas imagen) en todas las direcciones, llenando todo el espacio, desplazando al infinito las superficies libres.

Durante la simulación, cada uno de los átomos de las celdas imagen se mueven de igual forma que los átomos de la celda primaria, de tal modo que si un átomo de la celda primaria “sale” por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta “entra” en la celda primaria. Como se ha generado una red infinita, solo es necesario almacenar los datos de la celda primaria, pues de estos datos se pueden deducir los de las celda imagen, véase figura 5.2a.

Por otro lado, no solo se requiere de la evaluación de las fuerzas que se ejercen sobre cada molécula para todas las demás moléculas del sistema, sino también de las interacciones con las partículas de las celdas imagen. De la Figura (5.2b, si las fuerzas son de corto alcance (tipo Lennard-Jones) se considera que la partícula se encuentra en el centro de una celda cúbica con dimensión igual a la de la celda primaria y sólo interactúa con las partículas que están dentro de esta caja, es decir, con las imágenes más próximas dentro de una distancia que identificamos como radio de corte, este procedimiento es denominado criterio de mínima

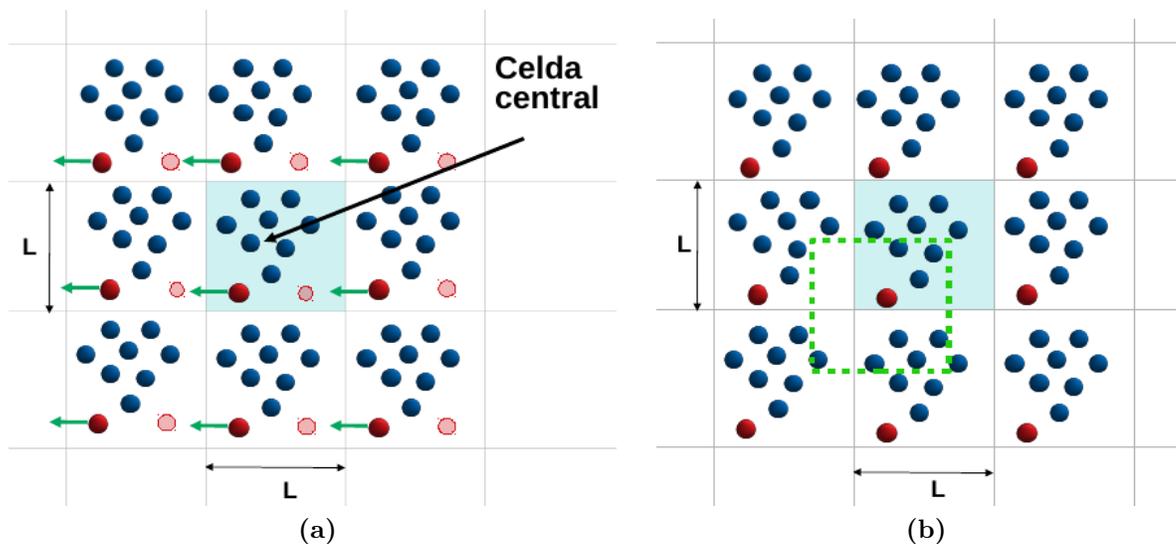


Figura 5.1: Condiciones periódicas de contorno en un sistema bidimensional. (a) La celda sombreada en azul corresponde a la celda primaria. (b) Criterio de mínima imagen en un sistema bidimensional. La partícula resaltada en rojo interactúa solo con las partículas que están dentro de la caja centrada en ella, línea punteada en verde.

imagen [54–56]. En el caso de potenciales de interacción de largo alcance no es posible aplicar este criterio, pues las fuerzas son todavía intensas entorno a las longitudes típicas de las cajas utilizadas en las simulaciones de DM.

5.4 Truncamiento del potencial

El costo computacional de una DM recae en el cálculo de las interacciones intermoleculares. Para un sistema de N partículas donde se consideran interacciones por pares, las cuales dependerán de la distancia de separación entre ellas (r_{ij}), existirán en principio $N(N - 1)/2$ pares de interacción a tomar en cuenta, lo cual implica que el costo computacional invertido en el proceso del cálculo de estas interacciones sea proporcional a N^2 . Una manera de aminorar el costo computacional consiste en reducir el número de interacciones, esto se logra si se trunca el potencial de interacción intermolecular. La idea de este método consiste en establecer cierta distancia de separación r_{ij} entre partículas a partir de la cual el potencial se considera nulo, esta distancia se conoce como radio de corte, r_c . Así, solo las interacciones entre partículas separadas por una distancia menor que r_c serán tomadas en cuenta, véase figura 5.2.

Con el uso de las condiciones periódicas de contorno y la convención de mínima imagen el radio de corte debe ser menor que la mitad de la longitud más pequeña de la caja de simulación, $r_c \leq \frac{l}{2}$, puesto que puede ocurrir una interacción entre una partícula i y dos imágenes pertenecientes a la misma partícula j .

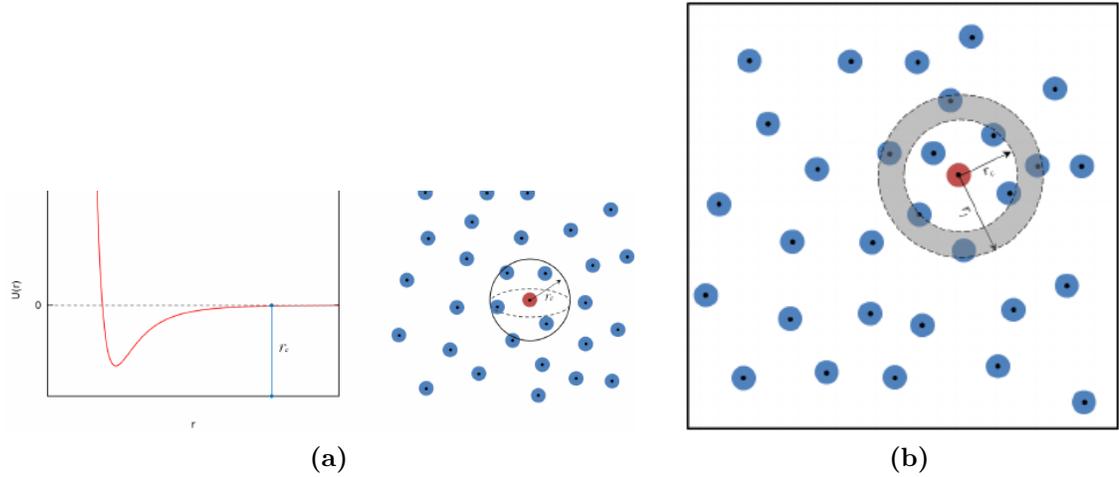


Figura 5.2: Radio de corte y radio de lista. (a) La partícula roja solo tomará en cuenta las interacciones con las partículas contenidas en la esfera de radio r_c . (b) El cálculo de la distancia de separación entre pares de partículas, r_{ij} , solo se realizara con aquellas partículas contenidas en la esfera azul de radio r_{list} .

Las *listas de vecinos de verlet* [57] es otra metodología empleada y en la cual se toma en cuenta el hecho de que la vecindad de cualquier partícula no cambia en un cierto intervalo de tiempo. Esto es de gran utilidad ya que saber cuáles son las partículas que forman esa vecindad y durante unos cuantos pasos de integración no será necesario evaluar todas las distancias de separación de la partícula i con las $N - 1$ restantes. En la práctica esa vecindad debe estar formada por la región de simetría esférica cuyo radio r_{list} , llamado radio de lista, es ligeramente mayor que el radio de corte de la partícula i , $r_{list} > r_c$, véase figura 5.2. Así, se generará una lista con las partículas que se encuentran dentro de esta región, la cual debe actualizarse periódicamente de modo que se evite que una partícula que no se encuentre en las listas, entre en la región donde se toman en cuenta las interacciones, es decir, dentro de la vecindad del radio de corte [54, 55].

5.5 Dinámica molecular a temperatura constante

Las propiedades macroscópicas que se obtienen de una simulación son calculadas en sí como promedios de cantidades microscópicas sobre distintas configuraciones.

Cuando tenemos un ensamble canónico (NVT), también llamado ensamble a temperatura constante; tenemos un sistema cerrado, donde las partículas, contenidas en un volumen fijo, mantienen contacto con sus alrededores intercambiando calor pero no materia.

En la actualidad existe una gran cantidad de metodologías empleadas para mantener la temperatura del sistema constante. En esta tesis se emplea el termostato llamado “Cadenas de Nosé-Hoover” (CNH), cuyo funcionamiento se describe a continuación.

En un primer intento por mantener la temperatura constante de un sistema Nosé consideró que el sistema estaba acoplado a un baño térmico el cual le permitía mantener la temperatura deseada. Esto introdujo dos variables adicionales al sistema, la primera de ellas corresponde al baño de calor, el cual actúa como un factor de escalamiento del tiempo de integración, y se denota como s , mientras que la segunda es un parámetro Q que se considera como la masa asociada al baño de calor, s . Sin embargo, la implementación numérica de las ecuaciones de movimiento resultantes del enfoque de Nosé están lejos de ser simple, por lo que Hoover propuso una forma simplificada del método de Nosé, en la cual se introduce un coeficiente termodinámico de fricción ξ el cual elimina el factor de escalamiento del tiempo de integración [58]. A esta reformulación del método de Nosé por parte de Hoover para mantener la temperatura constante se le conoce como termostato de Nosé-Hoover (NH) [55]. Las ecuaciones de movimiento de NH para mantener la temperatura constante en una DM son:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \xi \mathbf{p}_i \\ \dot{\xi} &= \left(\sum_i^N \frac{p_i^2}{m_i} - N_f k_B T \right) / Q\end{aligned}\tag{5.11}$$

donde \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i y \mathbf{F}_i son la posición, momento y fuerza aplicada a cada partícula respectivamente.

5.6 Perfil de la densidad y adsorción relativa

Como es sabido, el arreglo espacial de las moléculas que conforman una fase es diferente al arreglo que adoptan las mismas moléculas estando en otra fase. Si estas fases se encuentran en contacto, el arreglo estructural de las moléculas en la interfase será distinto al arreglo de cada fase. Esto resulta de gran interés ya que permite determinar el comportamiento de las moléculas de un sistema con respecto a su ubicación espacial dentro del mismo sistema. Y una propiedad termodinámica fundamental en dinámica molecular es el perfil de densidad, su análisis nos permite observar la forma en que varía la densidad a lo largo de los ejes de la caja de simulación, que corresponden a las diferentes fases del sistema.

Las densidades del líquido y del vapor en la interfase se pueden obtener a través de una función hiperbólica usando los datos del perfil de densidad del sistema de interés [59]

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V)\tanh\left[\frac{2(z - z_0)}{\delta}\right] \quad (5.12)$$

donde ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y del vapor, respectivamente. z_0 es la posición media de la interfase líquido-vapor y $\delta/2$ es el ancho de tal interfase. Para determinar los parámetros anteriores se debe seguir un procedimiento iterativo donde se minimiza la función hiperbólica a través de un método cuasi-Newtoniano, se introduce la unidad como número semilla para todos los parámetros por determinar [60].

La fisorción puede observarse en un sistema de mezclas binarias, por ejemplo: en la segregación de una especie B de menor tensión superficial con respecto a una segunda especie A la cual tiene mayor tensión superficial. De aquí se define la *adsorción relativa* de una especie B respecto a una especie A. Para obtener la concentración superficial de exceso de la especie B relativa a la A se hace bajo la siguiente expresión

$$\Gamma^B = \int_{-\infty}^{z_A} [\rho^B(z) - \rho_{vap}^B] dz + \int_{z_A}^{\infty} [\rho^B(z) - \rho_{liq}^B] dz \quad (5.13)$$

donde Γ^B es la adsorción relativa de la especie B en la especie A, $\rho^B(z)$ es el perfil de densidad de la especie B, ρ_{vap}^B y ρ_{liq}^B son las densidades de equilibrio del vapor y líquido para la especie B. Finalmente z_A es la posición promedio de la interfase de la especie A. Cuando Γ^B es positiva significa que la especie B es adsorbida en la interfase.

Capítulo 6

Potenciales de interacción

En este apartado se describe el potencial de interacción en la contribución intramolecular e intermolecular, bajo el cual es parametrizado el campo de fuerzas de la DIPA.

Las interacciones que se dan a nivel molecular permiten calcular propiedades y determinar estructuras de fluidos y sólidos. De esta manera, en sistemas atómicos las interacciones se dividen en términos dependientes de átomos individuales, pares, tercias, etc. de la siguiente forma:

$$U = \underbrace{\sum_i U_1(\mathbf{r}_i)}_I + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}_{II} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)}_{III} + \dots \quad (6.1)$$

El término **I** de la ecuación (6.1) representa el efecto de un campo externo sobre el sistema; el término **II** es el potencial entre pares que mejor describe al sistema, entre otras cosas depende de la magnitud de separación entre dos átomos y de sus cargas. Este potencial tiene una cola atractiva debida a la correlación entre las nubes de electrones que rodean los átomos, esta presencia es de un pozo negativo responsable de la cohesión en fases condensadas, y a distancias cortas hay una parte muy repulsiva debida al traslape no enlazante de las nubes de electrones que rodean los átomos. El término **III** involucra la interacción entre grupos de tres átomos, este potencial es importante a densidades de la magnitud de los líquidos.

6.1 Modelo de potencial: campo de fuerzas

La energía potencia total del sistema molecular tiene dos contribuciones:

$$U_p(r) = \underbrace{U_{intra}(r, \theta, \phi)}_I + \underbrace{U_{inter}(r)}_{II} \quad (6.2)$$

donde U_{intra} es la energía intramolecular que representa la interacción entre átomos de una misma molécula, mientras que U_{inter} es la energía intermolecular que por su parte representa la interacción entre moléculas distintas. En la ecuación (6.2), el término I se representa como:

$$U_{intra}(r, \theta, \phi) = U(r_{ij}) + U(\phi_{ijk}) + U(\phi_{ijkl}) \quad (6.3)$$

aquí $U(r_{ij})$ y $U(\phi_{ijk})$ representan la energía potencial debida a la distancia de enlace y ángulos de enlace respectivamente, $U(\phi_{ijkl})$ representa la energía debida a la rotación del ángulo de torsión. E término II corresponde a la energía intermolecular por dos tipos de interacciones, de Van der Wals y Coulomb, potenciales de corto y largo alcance respectivamente, mediante la relación:

$$U_{inter} = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Coulomb}(r_{ij}) \quad (6.4)$$

Una simulación con DM depende de una adecuada descripción del sistema en términos de potenciales intramoleculares y potenciales intermoleculares, que constituyen el modelo de potencial de interacción y a su vez un campo de fuerzas, por lo tanto la ecuación 6.2 se expresa como

$$U_p(\mathbf{r}) = \frac{k_r}{2}(r_{ij} - r_0)^2 + \frac{k_\theta}{2}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{i=0}^5 C_i \cos(\phi) \\ + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (6.5)$$

donde $r_{iajb} = |\mathbf{r}_{iajb}| = |\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb}|$ es la distancia relativa entre las partículas a y b de las moléculas i y j .

Dentro de la DM un campo de fuerzas se define como un conjunto de ecuaciones analíticas que permiten caracterizar cada uno de los grados de libertad de los componentes de un sistema

Potencial de interacción

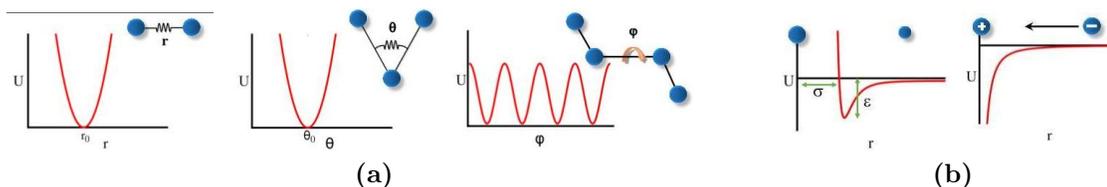


Figura 6.1: (a) potencial de interacción intramolecular, (b) potencial de interacción intermolecular

molecular bajo ciertos parámetros. Hoy en día se tiene en existencia campos de fuerza estándares como OPLS [61], AMBER [62] o CHARMM [63], que fueron parametrizados a partir de datos experimentales para una amplia gama de moléculas orgánicas. Puesto que el campo de fuerzas de la DIPA no está implementado en la base de datos del campo de fuerzas OPLS, por lo que en la presente tesis se desarrolla un modelo propio bajo el perfil del campo de fuerzas OPLS-AA.

La interacción entre el núcleo y la nube de electrones de un par de moléculas i y j da como resultado una función complicada para las posiciones de la molécula r_i y r_j así como para sus orientaciones. De tal forma que la manera de modelar una molécula es a través de la posición y tamaño de los átomos que la constituyen [64]. Cuando se trata de moléculas medianas y grandes se hace una mayor aproximación y estas se describen a través de la posición y el tamaño de grupos de átomos constituyentes de la molécula (Modelo de Pseudo Átomo o Átomo unido).

6.2 Potencial intramolecular

Nos referimos a un potencial intramolecular cuando en un sistema molecular podemos utilizar potenciales atómicos para describir la interacción entre átomos pertenecientes a una misma molécula, estas interacciones son debidas a vibraciones internas de la molécula. En esta contribución energética se consideran tres grados de libertad: distancia de enlace, las cuales se pueden modelar fijas o armónicas; el ángulo de enlace que se forma entre tres átomos adyacentes modelados por una función de tipo armónico y el ángulo de torsión que se forma entre los planos de cuatro átomos consecutivos de una molécula. Este tipo de contribuciones de representan en la figura 6.1a y son expuestos a continuación.

6.2.1 Distancia de enlace

Las distancias de enlace entre átomos se modelan mediante una función de tipo armónico:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2}(r_{ij} - r_0)^2 \quad (6.6)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , r_0 es la distancia de equilibrio y k_r la constante de enlace. Los parámetros r_0 y k_r pueden obtenerse por medio de técnicas experimentales o bien por métodos teóricos.

6.2.2 Ángulo de enlace

Los ángulos de enlace están relacionados con la estructura de la molécula, y a su vez están relacionados con la disposición de los pares de electrones. Estos ángulos de enlace no varían mucho del ángulo de equilibrio a temperatura ambiente. Para simularlos usamos un potencial tipo armónico que dependa del ángulo que forman los enlaces en los átomos.

$$U(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (6.7)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace entre los átomos i , j y k . Mientras que θ_0 es el ángulo de equilibrio y k_θ la constante de enlace que puede obtener por técnicas experimentales o métodos teóricos.

6.2.3 Ángulo de torsión propio

Se consideran los ángulos de torsión, como un tercer de grado de libertad conformacional. Este tipo de torsiones están relacionados con los cambios de energía que se presentan en una molécula cuando los átomos giran al rededor de los enlaces sencillos. La forma del potencial $U(\phi_{ijkl})$ es una función periódica en el ángulo de torsión asociado a los cuatro átomos involucrados (i, j, k, l). El potencial que describe este tipo de interacción esta dado por el potencial de Ryckaert y Bellemans [65].

$$\sum_{i=0}^5 C_i \cos(\phi) \quad (6.8)$$

donde ϕ es el ángulo diedro en la molécula y denota los movimientos que hacen algunos átomos de las moléculas que salen o sobresalen del plano donde está contenida la molécula

en cuestión. Las constantes C_i son las constantes en el desarrollo del potencial y que se ajustan de acuerdo a las barreras rotacionales y diferentes estados de energía permitidos de la molécula.

6.2.4 Ángulo de torsión impropio

Considera un grado de libertad adicional que son los ángulos de torsión impropios. Pueden ser modelados de forma análoga a los ángulos de torsión definidos anteriormente. Son incluidos con el fin de estabilizar una geometría dada evitando transiciones configuracionales. El ángulo de torsión impropio es básicamente la planaridad de un sistema de cuatro átomos en los cuales uno de ellos, de la posición central, está enlazado a los otros tres. Estos ángulos también son representados por una función de tipo armónico como:

$$U(\phi_{ijkl}) = \frac{k_\phi}{2}(\phi_{ijkl} - \phi_0)^2 \quad (6.9)$$

aquí ϕ_{ijkl} es el ángulo de torsión entre los átomos i , j , k y l . k_ϕ es la constante de enlace ϕ_0 es el ángulo de torsión de equilibrio.

6.3 Potencial intermolecular

Los potenciales intermoleculares describen las interacciones entre moléculas, es decir, cada átomo de una molécula interacciona con los átomos de otra molécula a través un potencial por pares. Este potencial tiene dos contribuciones una de corto alcance y otra de largo alcance, dichas contribuciones están dadas por los potenciales de Lennard-Jones y Coulomb, respectivamente y se representan en la figura 6.1b.

6.3.1 Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones describe las interacciones de corto alcance entre los átomos. Para nuestro sistema la interacción entre el átomo a de la molécula i y el átomo b en la molécula j está dado por:

$$U_{LJ} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} U_{LJ}(r_{iajb}) \quad (6.10)$$

$$U_{LJ} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] \quad (6.11)$$

donde el termino $\left(\frac{\sigma}{r_{iajb}}\right)^{12}$ nos muestra la contribución atractiva y el término $\left(\frac{\sigma}{r_{iajb}}\right)^6$ la contribución repulsiva, σ es una medida del diámetro de los átomos que interaccionan y ϵ es la profundidad del pozo que representa la atracción entre los sitios en moléculas distintas, y r_{iajb} es la distancia entre sitio a en la molécula i y el sitio b en la molécula j .

Cada uno de los sitios de interacción de las moléculas a y b tiene asignado un valor para σ y ϵ , generalmente estos parámetros no se especifican cuando interaccionan diferentes átomos ($i - j$) pertenezcan o no a una misma molécula. Sin embargo resulta conveniente obtenerlos a partir de los parámetros de las interacciones $i - i$ y $j - j$. De aquí surge el término de regla de combinación [66] y no es mas que el procedimiento que se debe realizar para obtener los parámetros σ_{ij} y ϵ_{ij} a partir σ_{ii} y ϵ_{jj} . Las reglas de Lorentz Berthelod [54, 55] son las reglas de combinación más recurridas, y se definen en la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \end{aligned} \quad (6.12)$$

6.3.2 Potencial de Coulomb

La energía electrostática entre dos cargas moleculares está dada por

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (6.13)$$

siendo ϵ_0 la permitividad en el vacío y r_{iajb} la distancia relativa entre la carga q_{ia} del átomo a en la molécula i , y q_{jb} la carga del átomo b en la molécula j .

A diferencia del potencial de LJ, el potencial de Coulomb es un potencial de largo alcance, las interacciones coulombianas decaen lentamente con la distancia entre las partículas, alcanzando valores apreciables incluso en posiciones muy alejadas entre ellas. Esto hace que el alcance de este potencial sea mayor que la mitad de la arista de las cajas que se usan habitualmente en una simulación y no es posible realizar un truncamiento del potencial. No obstante, existe un método eficiente para el cálculo de interacciones electrostáticas en un sistema periódico infinito definido mediante condiciones periódicas, conocido como sumas de Ewald. La principal característica de las sumas de Ewald es que transforman una serie lenta y condicionalmente convergente en la suma de dos series rápidamente convergentes más un término constante. Para conocer más detalles de este método recomendamos consultar las referencias [54-56] donde el método fue propuesto.

Capítulo 7

Resultados y discusión

En este capítulo presentamos y discutimos los resultados en tres etapas. Como primera y segunda etapa tenemos los cálculos realizados con DFT y QTAIM, respectivamente. Con los que se analizaron las funciones de Fukui, los orbitales moleculares HOMO y LUMO, el potencial electrostático y el NCI cualitativo para los estereoisómeros de DIPA, véase sección 7.1. También se analizó el potencial electrostático molecular y el NCI cuantitativo para la MEA, DMEA, TEA, DEA, y DIPA en la sección 7.2. Y como tercera etapa se realizó una dinámica molecular para simular la adsorción de gases ácidos en la solución acuosa de la DIPA.

La primera y segunda etapa iniciaron con la construcción de las geometrías moleculares correspondientes a los estereoisómeros de la DIPA y las alcanolaminas MEA, DEA, TEA, MDEA. Se llevo acabo una búsqueda conformacional usando el programa SPARTAN'10 [67]. Estas bases fueron sometidas al procedimiento *Conformer Distribution* con el método semi-empírico PM6 [68–70]. Las primeras 10 conformaciones energéticamente accesibles de cada alcanolamina fueron optimizadas con la aproximación M06-2X/6-311++g**. Se realizo un análisis de frecuencias para validar la geometría de mínima energía. Los cálculos se llevaron acaba en el programa NWCHEM [71]. Los estereoisómeros de la DIPA fueron optimizados al el mismo nivel de teoría en tres ambientes que denominamos fase gas (FG), fase acuosa (FA) y fase líquida (FL) - con fase líquida nos referimos que la DIPA está rodeada implícitamente de más moléculas de DIPA y no de moléculas de agua que corresponde a la fase acuosa - y con ello determinar el estereoisómero más estable. Para la fase acuosa los efectos del solvente fueron incorporados con el modelo de solvatación continuo implícito SMD (Solvent Model Density). Para optimizar la DIPA en fase líquida, esta se trato como un medio continuo empleando una constante de permitividad $\epsilon = 14.01$, dicha constante fue calculada a partir de la ecuación 7.1 de estado de pozo cuadrado cúbico electrolítico para solventes puros. En este cálculo se empleó el modelo de solvatación COSMO junto con correcciones a la dispersión de Grimme DFT-D3. Después de identificar el estereoisómero más estable se desarrollo un

campo de fuerzas y se calcularon las cargas electrostáticas. Los parámetros del campo de fuerzas para la DIPA se reportan en el Apéndice A.

$$\varepsilon = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2T + d_3T^2 + d_4T^3 \quad (7.1)$$

los coeficientes de la ecuación 7.1 son tomados de Golnesae [9] y Hsieh [72]. Se calculó en fase gas y fase acuosa los orbitales moleculares HOMO y LUMO, el potencial electrostático molecular y las funciones de Fukui con la manipulación de los cubos de la densidad electrónica calculados para N , $N + 1$ y $N - 1$. Además, se obtuvo el potencial electrostático molecular de la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con la finalidad de identificar sitios de mayor interacción en estas alcanolaminas con otras moléculas. Y se efectuó un análisis de *Non covalent interaction*(NCI), también conocido como gradiente de densidad reducida (RDG) [52], con el software Multiwfn [73], para cada alcanolamina en fase gas y además se adicionaron moléculas de agua, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono para determinar el tipo de interacción que más se favorece.

7.1 Estereoisómeros de la Diisopropanolamina

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los orbitales de frontera HOMO y LUMO, las funciones de Fukui, el potencial electrostático molecular y el índice de interacciones no covalentes cualitativo de los estereoisómeros de la DIPA.

De acuerdo al valor de la energía obtenida para cada estereoisómero se encontró que el estereoisómero **II** es el más estable ya que tiene menor energía en los ambientes que denominamos como fase gas, acuosa y líquida. En la tabla V se presenta la diferencia en la energía E_{rel} con respecto al valor de mínima energía que presento en este caso el estereoisómero **II**. La figura 7.1 se muestra la estructura más estable para cada estereoisómero. En tanto al estereoisómero **I** y **III** estos son muy semejantes en cuanto a su forma y energía.

Tabla I: E_{rel} (Kcal/mol) en fase gas FG, acuosa FA y líquida FL para los estereoisómeros de la DIPA con la aproximación M06-2x/6-311++G(d,p).

| Fase | Estereoisómero | | |
|------------|----------------|----------|------|
| | I | II | III |
| FG | 0.51 | 0 | 0.51 |
| FA (smd) | 1.40 | 0 | 1.40 |
| FA (cosmo) | 1.40 | 0 | 1.40 |
| FA (pcm) | 1.68 | 0 | 1.68 |
| FL (cosmo) | 0.42 | 0 | 0.45 |

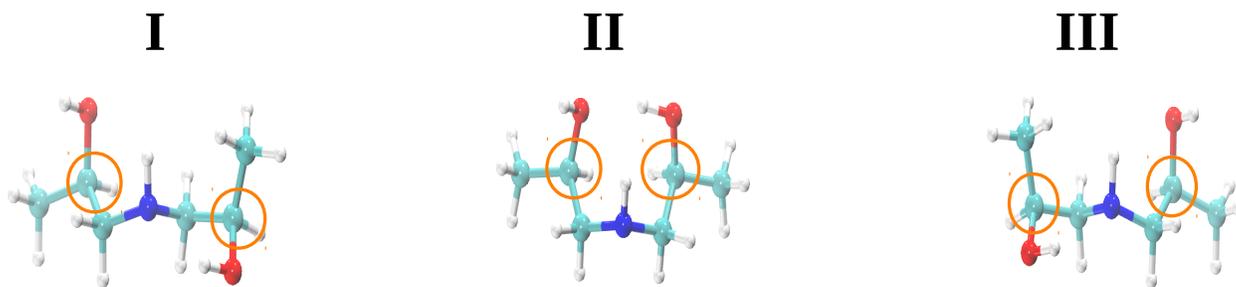


Figura 7.1: Conformación más estable de los estereoisómeros de la DIPA empleando la aproximación M06-2X/6-311++G^{**}. Las esferas en color cian, rojo, azul y blanco representan átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, respectivamente.

Las combinaciones de los orbitales atómicos que generan a los orbitales moleculares HOMO y LUMO de la DIPA se visualizan haciendo un corte a la densidad electrónica de 0.03 unidades atómicas en fase gas y se muestran en la figura 7.2. En esta última figura se puede ver la isosuperficie correspondiente al HOMO posicionada sobre el el nitrógeno y que corresponde el sitio donador de un electrón. El valor de la energía del HOMO es reportada Tabla II.

La deslocalización que presentan los orbitales vacíos en cada estereoisómero de la DIPA se debe a las funciones difusas en el conjunto base empleado. Esto significa que los electrones de valencia de moléculas estables usualmente ocupan una combinación lineal de orbitales atómicos y pares solitarios no enlazados, estos a menudo se encuentran deslocalizados en amplias regiones de una molécula, esto implica que el orbital LUMO se pierde en un continuo asociado con un electrón separado [74] como se observa en la figura 7.2.

Tabla II: Energía del HOMO (eV) para los estereoisómero **I**, **II** y **III** de la DIPA a nivel de teoría M06-2x/6-311++G(d,p) en FG, FA y FL, respectivamente.

| | HOMO | | |
|-----|-------|-------|-------|
| | FG | FA | FL |
| I | -8.14 | -8.21 | -8.20 |
| II | -7.60 | -7.93 | -8.02 |
| III | -8.14 | -8.21 | -8.21 |

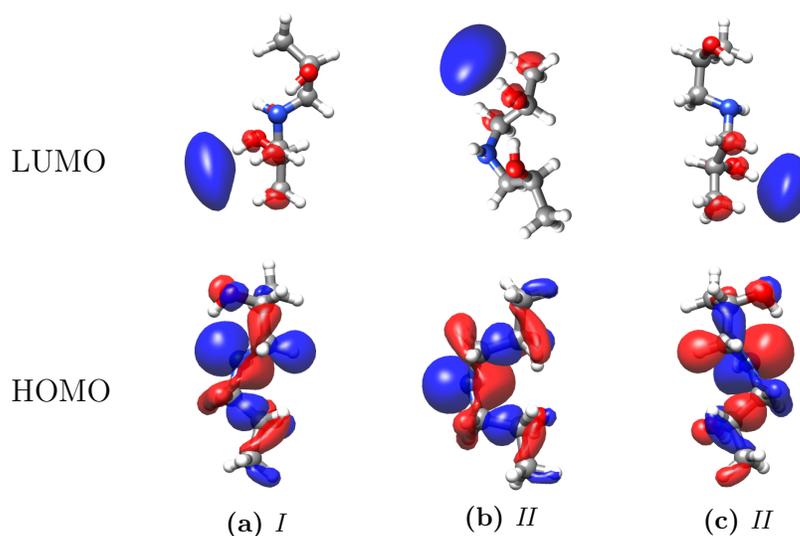


Figura 7.2: Mapa 3D de los orbitales moleculares HOMO y LUMO en fase gas de los estereoisómeros de la DIPA. El lóbulo identificado con signo + de la amplitud de la onda orbital se indica en color rojo mientras que el lóbulo identificado con signo - es representado en color azul.

Un descriptor local relacionado con los orbitales de frontera son las funciones de Fukui como se menciona en el capítulo 3.1. En la Figura 7.3 se observan las superficies de la función de Fukui $f^+(\mathbf{r})$, $f^-(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ con corte de densidad de 0.001 a.u en fase gas para cada estereoisómero. De nuestros resultados, la función $f^-(\mathbf{r})$ identifica al nitrógeno como el sitio reactivo hacia los electrófilos sobre la molécula DIPA.

Mientras que $f^+(\mathbf{r})$ identifica algunos hidrógenos de la cadena principal como los sitios reactivos hacia los nucleófilos esto refiere a un comportamiento fuera de lo esperado de la función $f^+(\mathbf{r})$ y por tanto también en $\Delta f(\mathbf{r})$. Esto remite al cálculo de los orbitales virtuales (LUMO) de la Figura 7.2.

Aunque los sitios reactivos frente a nucleófilos no son concluyentes. En su lugar se proporciona una estimación razonable de la afinidad electrónica y potencial de ionización empleando un conjunto base sin funciones difusas y se reportan en la Tabla III. Los sitios preferentes a los electrófilos no se ven desplazados por el efecto del solvente.

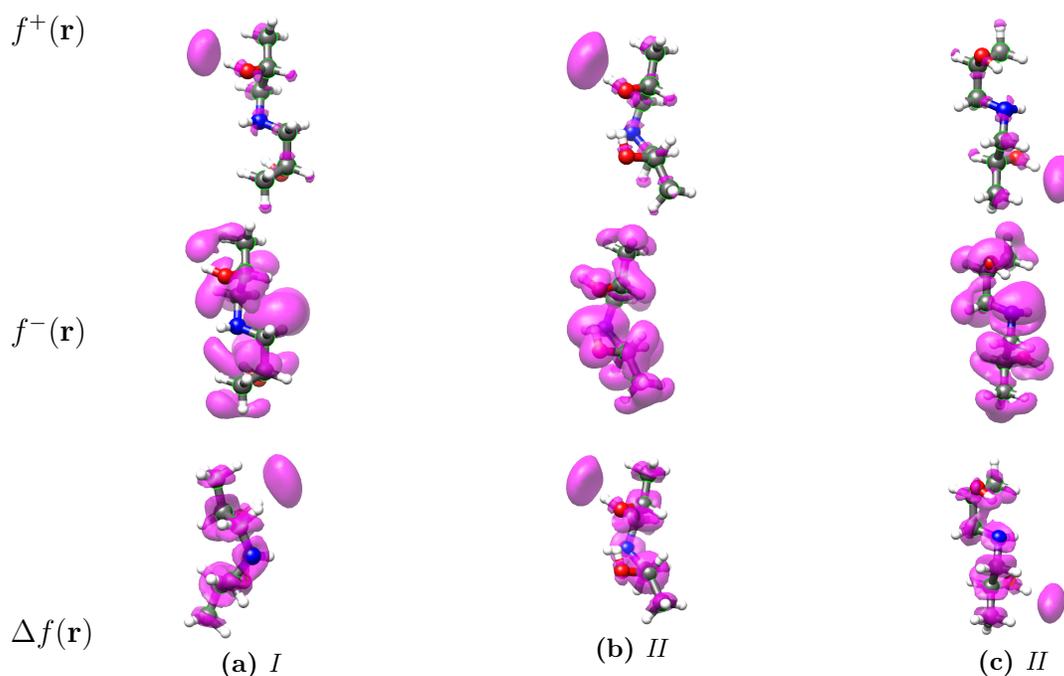


Figura 7.3: Isosuperficie de las funciones de Fukui de isovalor=0.001 u.a. para los estereoisómeros de la DIPA en fase gas. En $f^+(\mathbf{r})$, $f^-(\mathbf{r})$ y $\Delta f(\mathbf{r})$ los sitios más reactivos frente a nucleófilos y electrófilos son expuestos por la isosuperficie de mayor densidad, respectivamente.

El análisis de la superficie del potencial electrostático indica una redistribución de la densidad electrónica como se aprecia en la Figura 7.4 en la que se puede observar regiones con alta carga negativa (en azul) asociadas con la reactividad electrofílica y regiones con alta carga positiva (en rojo) para reactividad nucleofílica en fase gas y fase acuosa, respectivamente. La distribución de carga para los estereoisómeros **I** y **III**, señala al oxígeno de un grupo

Tabla III: Energía de ionización y afinidad en Kcal/mol en fase gas (FG) y fase acuosa (FA) de los estereoisómeros **I**, **II.a**, **II.b** y **III** de la DIPA con el funcional M06-2X conjunto base 6-311++G(d,p) y 6-311G(d,p).

| | I | | II | | III | |
|----------------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | Afinidad | Ionización | Afinidad | Ionización | Afinidad | Ionización |
| 6-311++G(d,p) | | | | | | |
| FG | 14.43 | 207.27 | 13.99 | 194.81 | 14.43 | 207.26 |
| FA | 43.43 | 232.25 | 43.86 | 222.25 | 43.41 | 232.26 |
| FL | -15.82 | 150.07 | 11.90 | 146.16 | -15.79 | 150.23 |
| 6-311G(d,p) | | | | | | |
| FG | 54.55 | 205.30 | 52.90 | 192.60 | 54.56 | 205.29 |
| FA | 65.71 | 212.43 | 61.27 | 201.03 | 65.81 | 212.47 |
| FL | 9.70 | 148.16 | 7.21 | 143.87 | 9.83 | 148.38 |

hidroxilo como el sitio con mayor carga negativa y al hidrógeno en el otro grupo hidroxilo como el de mayor carga positiva; en **II** a punta al oxígeno como el sitio de mayor carga negativa en uno de los grupos hidroxilo presentes, seguido del nitrógeno. Y el sitio de mayor carga positiva corresponde al hidrógeno en el otro grupo hidroxilo. Esta distribución en la densidad electrónica se debe principalmente a las conformaciones *cis* y *tras* adoptadas por los estereoisómeros, véase figura 7.1, y que dan lugar a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular, como se observa en la figura 7.6. Por esta razón los estereoisómeros **I** y **III** exhiben prácticamente el mismo momento dipolar, el cual está por debajo del que manifiesta el estereoisómero **II**. El momento dipolar es reportado en la tabla IV.

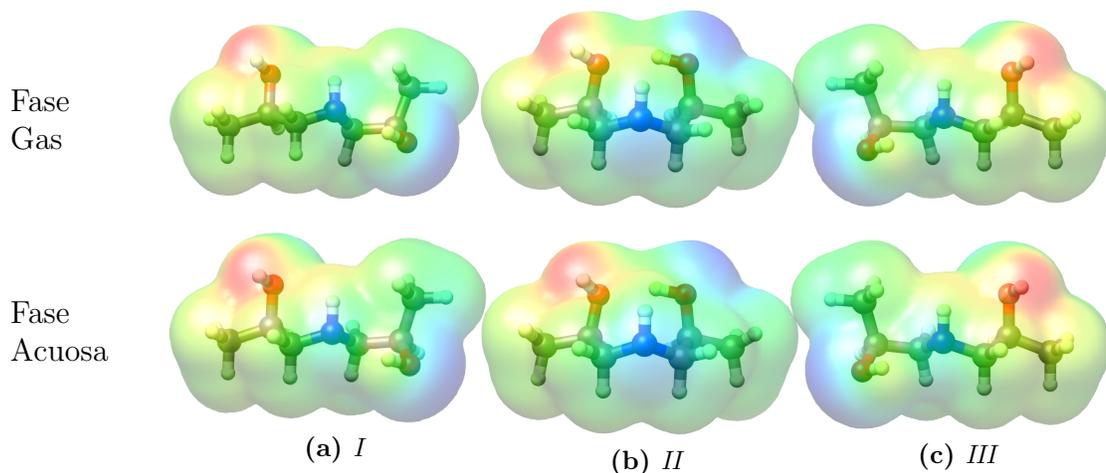


Figura 7.4: Superficie del potencial electrostático con isovalor=0.025 u.a. a nivel M06-2x/6-311++G(d,p) para el estereoisómeros de la DIPA. Arriba en fase gas, abajo con el solvente implícito SMD. Los valores de potencial electrostático más negativo y más positivo se indican en la escala por el color azul y rojo, respectivamente.

Del análisis de interacciones no covalentes NCI, cuyos resultados se pueden ver en las figuras 7.5 y 7.6, se encontró gran parte de la estabilidad del estereoisómero **II** se debe a la presencia

Tabla IV: Momento dipolar (Debyes) para el estereoisómero I, II y III de la DIPA, con el funcional M06-2X conjunto base 6-311++G(d,p)

| | FG | FA | FL |
|-----|------|------|------|
| I | 3.37 | 3.99 | 4.00 |
| II | 3.42 | 4.55 | 4.46 |
| III | 3.38 | 4.00 | 4.02 |

de un puente de hidrógeno intramolecular que favorece estructuras similares a un anillo. En el caso del estereoisómero I y II se observa una interacción por puente de hidrógeno y de repulsión entre el grupo amino y el grupo hidroxilo.

Un análisis del NCI entre el estereoisómero más estable y moléculas de agua, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono se presentara en el apartado 7.2.

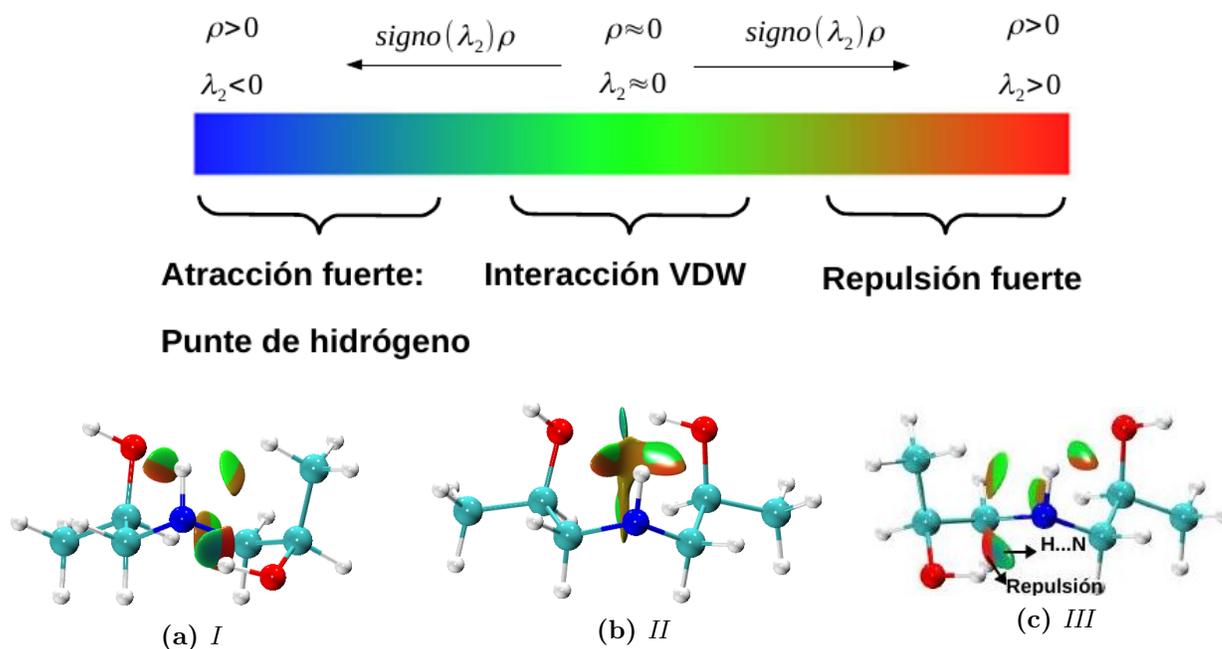


Figura 7.5: NCI para identificar las interacciones más relevantes en los estereoisómeros en fase gas al nivel de teoría M06-2x/6-311++G(d,p). El valor de la isosuperficies de RDG(r) es 0.05 a.u.

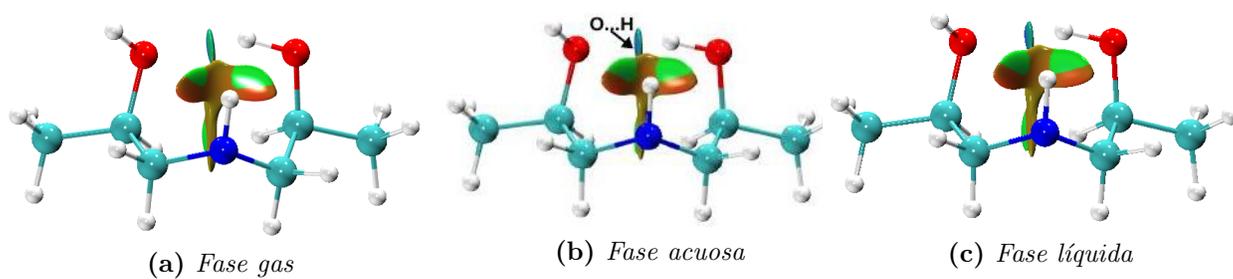


Figura 7.6: NCI en su forma cualitativa del el estereoisómero **II** a nivel de teoría $M06-2x/6-311++G(d,p)$ en fase gas, acuosa y líquida. El valor de la isosuperficies de $RDG(\mathbf{r})$ es 0.05 a.u.

7.2 Análisis NCI para las alcanolaminas y DIPA

La DIPA junto con las alcanolaminas empleadas durante el proceso de purificación del gas natural como la MEA, DEA, TEA y DMEA fueron optimizadas en fase gas, la estructura molecular resultado de la optimización se muestran en la figura 7.7. Además se analizó el potencial electrostático molecular para identificar las regiones en el espacio hacia donde son más atraídas moléculas cargadas positivamente o las regiones del espacio hacia donde son atraídas moléculas con carga negativa. Estas moléculas fueron agua, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

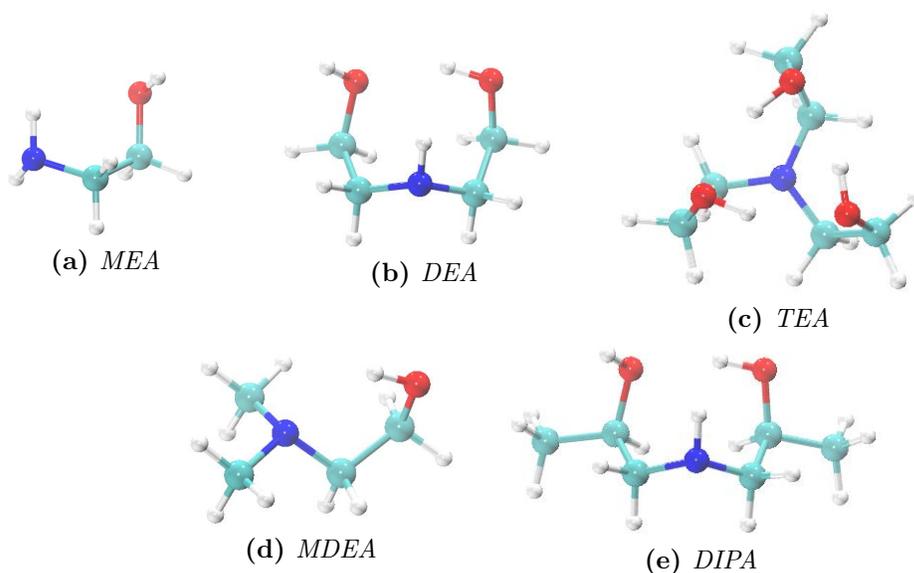


Figura 7.7: Conformación más estable de las alcanolaminas MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con aproximación $M06-2X/6-311++G^{**}$. Las esferas en color cyan, rojo, azul y blanco representan átomos de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, respectivamente.

La superficie del potencial electrostático molecular de la MEA, DEA, TEA y DMEA se muestra en la figura 7.8, de acuerdo a la distribución de la densidad electrónica, los sitios con mayor carga negativa se localizan sobre los oxígenos y los de mayor carga positiva sobre los hidrógenos de los grupos hidroxilo. Observe que en la MEA, DEA y DIPA hay regiones de gran cantidad de potencial intermedio, color amarillo y verde, esto indica que la diferencia de electro-negatividad no es muy grande. Mientras que en la TEA y MDEA hay una gran diferencia de electro-negatividad, la carga está muy polarizada. Por lo tanto, el MEP es determinante para exhibir las zonas de unión por interacciones no covalentes y el momento dipolar como una medida de la intensidad de dichas fuerzas [75, 76].

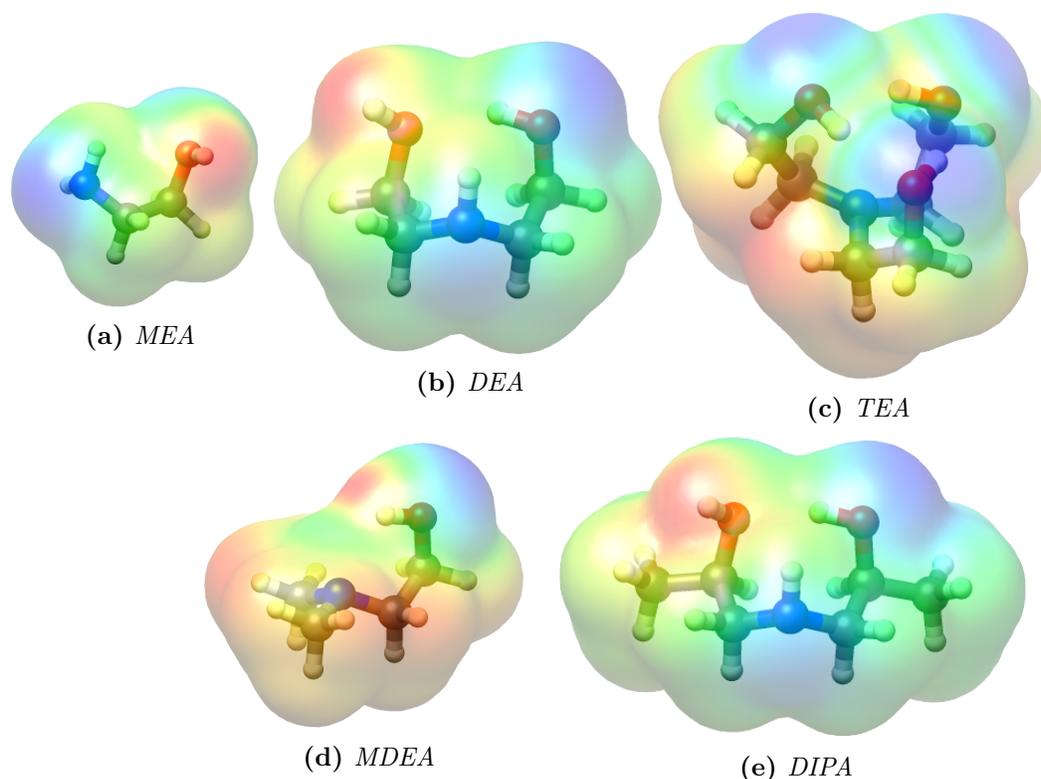


Figura 7.8: Mapa 3D del potencial electrostático molecular con isovalor de 0.03 u.a. para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA. En color azul se representan regiones negativas y en color rojo regiones positivas, y en color verde se ilustran regiones neutras.

Para determinar si la naturaleza de la interacción entre las alcanolaminas y el agua o los gases ácidos se debe a la formación de puentes de hidrógeno se analizaron las geometrías optimizadas con tres criterios: no covalent interaction (NCI), parámetros geométricos y QTAIM. En el apéndice C se listan los parámetros de interacción por puentes de hidrógeno. La forma cuantitativa del gradiente reducido en relación al signo de λ_2 multiplicado por la densidad electrónica y la interacción de cada alcanolamina con dos moléculas de agua, dos de sulfuro de hidrógeno y dos de dióxido de carbono se observa en las figuras 7.9, 7.10, 7.11 y 7.12, respectivamente.

De acuerdo a la estructura y NCI de la MEA no se observó ningún puente de hidrógeno intramolecular. La estabilidad en la MEA se debió a interacciones tipo VDW y de repulsión en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ -0.012 y 0.012 respectivamente. En la interacción de la MEA con dos moléculas de agua se formaron tres puentes de hidrógeno intermoleculares en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ de -0.042 a -0.027 a.u., dos entre las moléculas de agua y la MEA y el otro puente de hidrógeno se da en las moléculas de agua. Mientras que en la interacción con dos moléculas de sulfuro de hidrógeno solo se observó la formación de un puente de hidrógeno intermolecular en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ 0.023 a.u.

El NCI para la TEA reveló que la forma adoptada por ésta fue debido a la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ -0.021 a -0.017 a.u. Cuando la TEA interactuó con moléculas de agua se rompieron los puentes intramoleculares para dar lugar a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ -0.038 a -0.016 a.u. Sin embargo, en la interacción con sulfuro de hidrógeno la formación de puentes de hidrógeno se dio en -0.02 a -0.016 a.u., uno es intramolecular y el otro intermolecular.

En el caso de la MDEA, en el NCI se pudo ver un puente de hidrógeno intramolecular en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ -0.02 a.u. Al interactuar con las moléculas de agua todos los puentes fueron intermoleculares en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ -0.045 a -0.03 a.u. Lo mismo sucedió durante la interacción con el sulfuro de hidrógeno pero en el rango -0.035 a -0.016 a.u.

Finalmente, el NCI para la DIPA indicó la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ -0.023 a.u. De la interacción con dos moléculas de agua resultó la formación de cuatro puentes de hidrógeno en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ de -0.039 a -0.029 a.u., uno es intramolecular, dos intermoleculares entre la DIPA y las moléculas de agua, y el cuarto se formó entre las moléculas de agua. En tanto a la interacción con las moléculas de sulfuro de hidrógeno se observó un puente de hidrógeno intramolecular y uno intermolecular, en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ de -0.026 y -0.016 a. u., respectivamente. Mientras que con dos moléculas de dióxido de carbono también se pudo observar un puente de hidrógeno intramolecular en la aproximación $\text{sgn}\lambda_2\rho(u.a)$ de a. u.

Tabla V: *Energía de formación (KJ/mol) en fase gas con la aproximación M06-2x/6-311++G(d,p).*

| | Energía de formación | | |
|------|----------------------|--------------------|-------------------|
| | +2H ₂ O | +2H ₂ S | +2CO ₂ |
| MEA | -88.70 | -37.39 | |
| DEA | -97.35 | -40.44 | -43.07 |
| TEA | -98.05 | -47.58 | |
| MDEA | -96.59 | -51.21 | |
| DIPA | -35.18/-99.57 | -19.76/-44.61 | -11.94/-34.27 |

Tabla VI: *Momento dipolar (Debyes) para MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA.*

| | MEA | DEA | TEA | MDEA | DIPA |
|-------|------|------|------|------|------|
| μ | 1.53 | 3.26 | 4.09 | 2.8 | 3.42 |

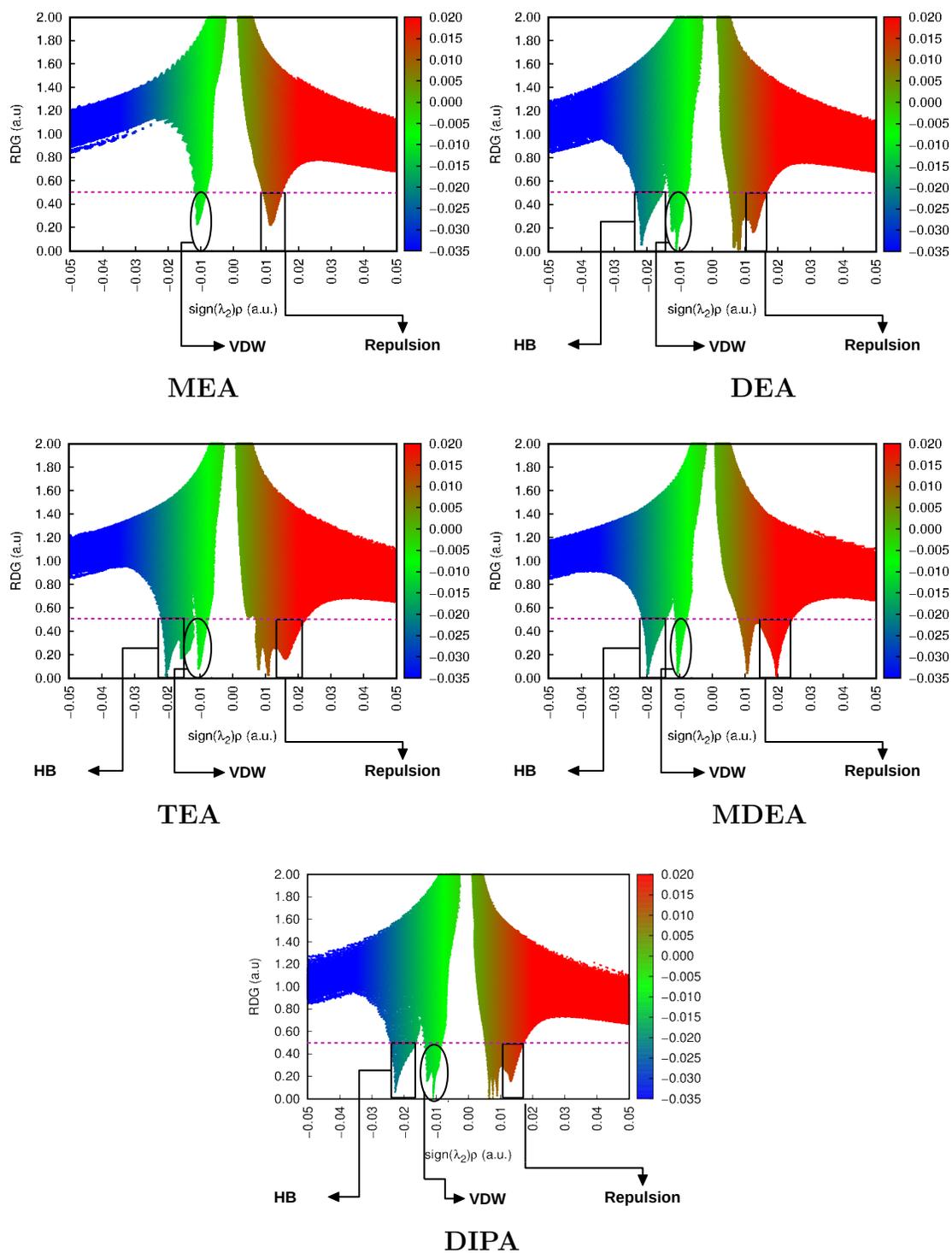


Figura 7.9: NCI para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(\mathbf{r})=0.05$ a.u.

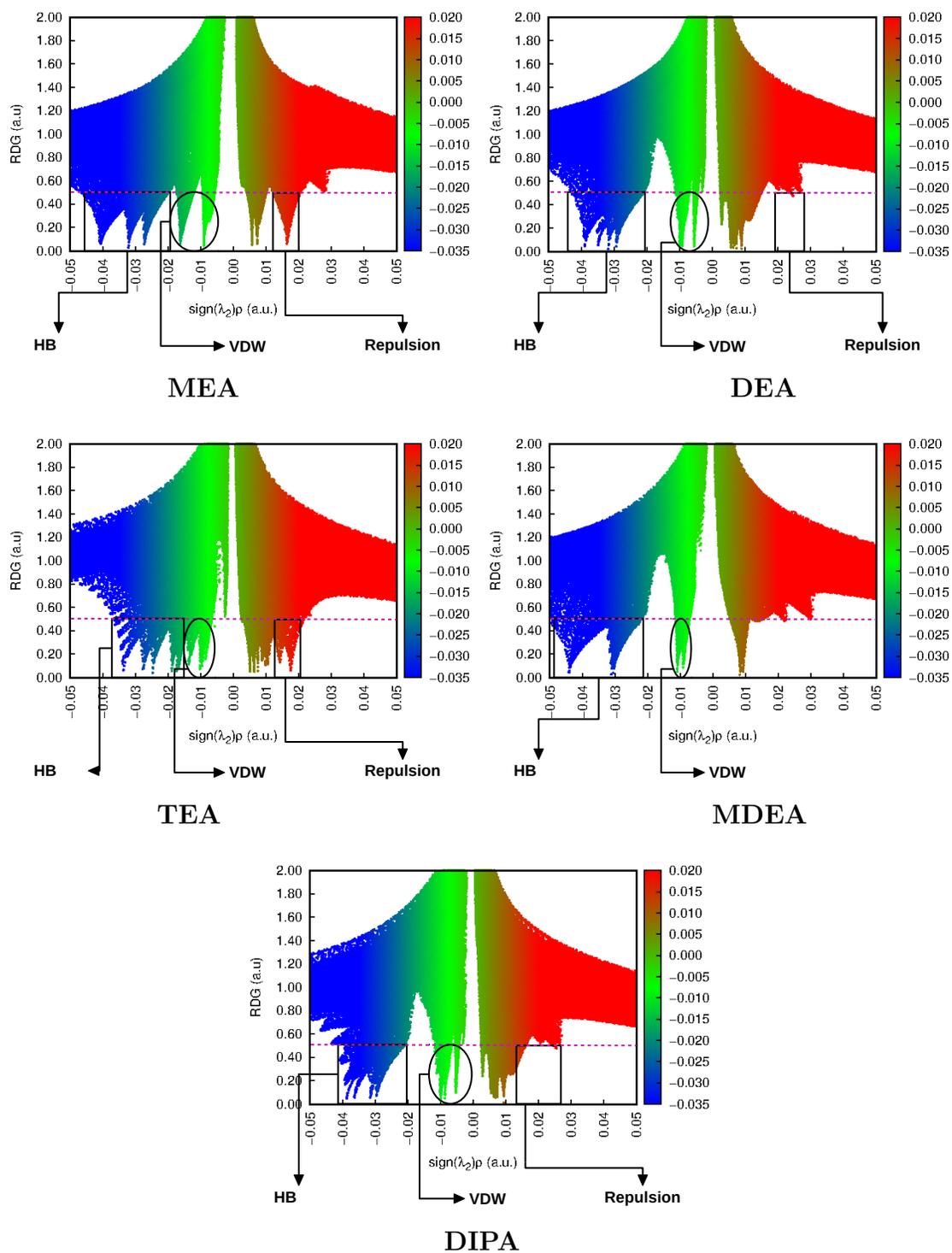


Figura 7.10: NCI para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con dos moléculas de agua a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(\mathbf{r})$ is 0.05 a.u.

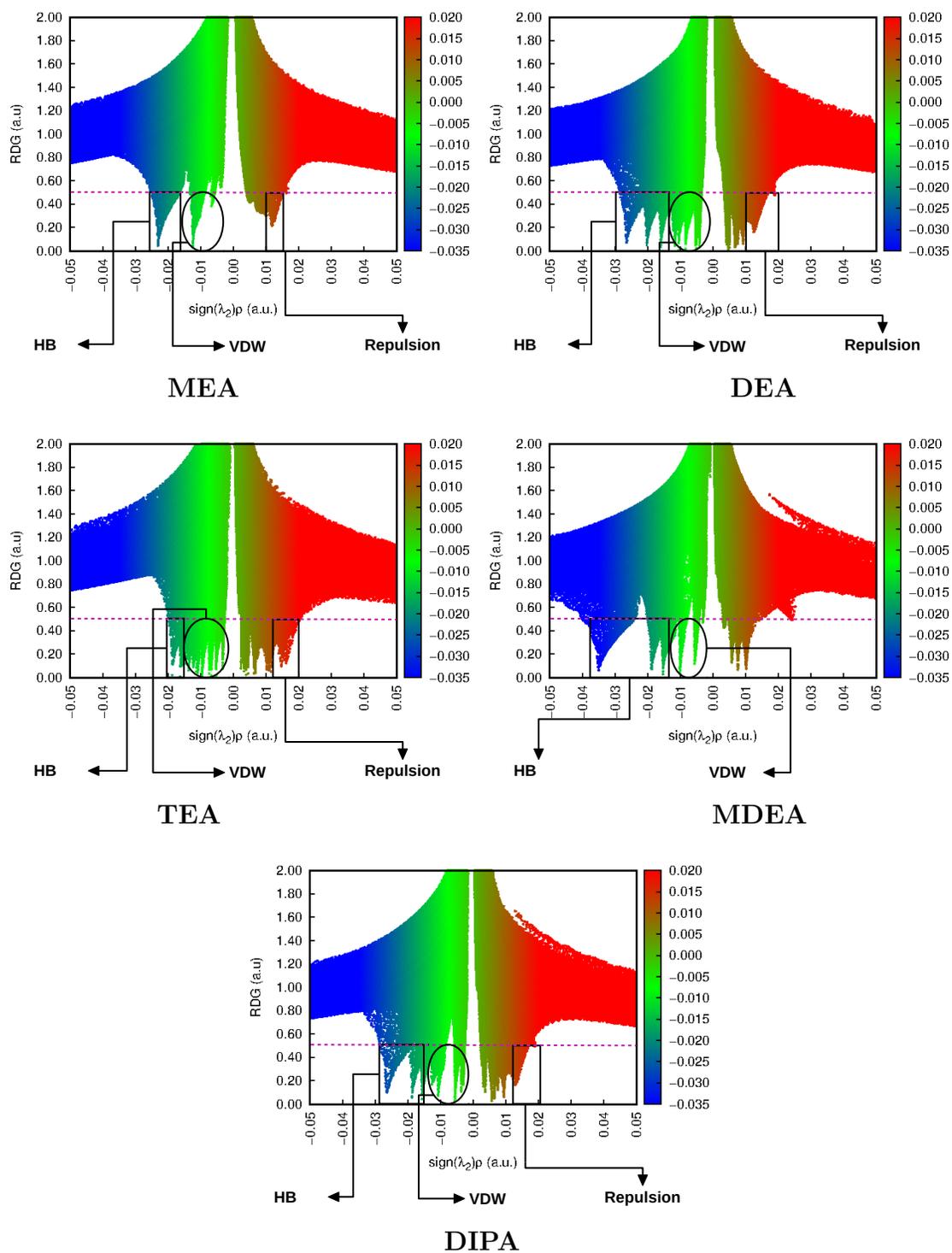


Figura 7.11: NCI para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con dos moléculas de sulfuro de hidrógeno a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(\mathbf{r})$ is 0.05 a.u.

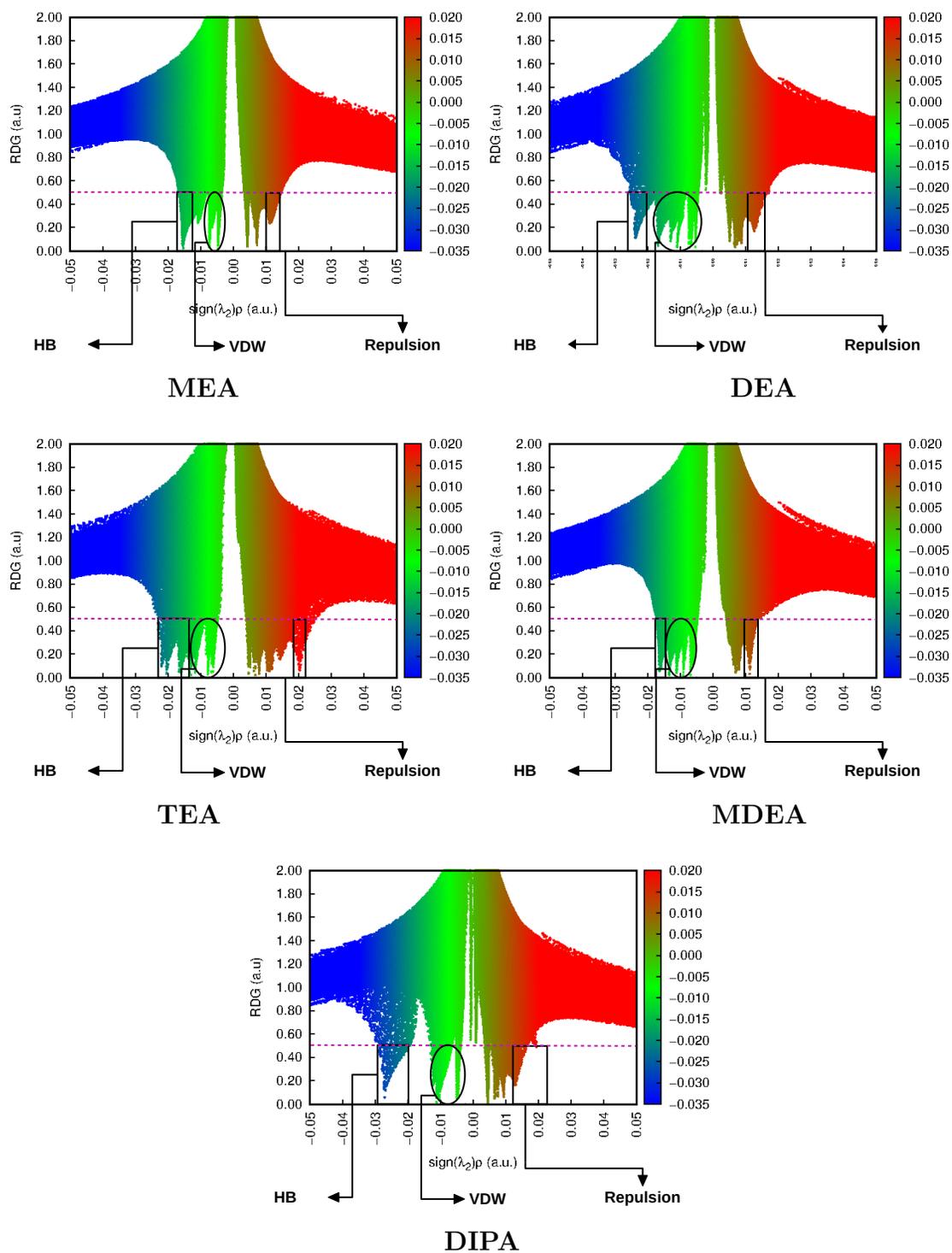


Figura 7.12: NCI para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con dos moléculas de dióxido de carbono a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(\mathbf{r})$ is 0.05 a.u.

7.3 Adsorción del CO_2 en la solución agua-DIPA

La etapa de DM inició al colocar 8000 moléculas de agua como primera especie en una celda de simulación paralelepípeda, posteriormente se agregaron 500 moléculas de DIPA o DEA (segunda especie), una a la vez, y como tercer especie se incluyeron 1500 moléculas de CO_2 . Por lo tanto la dimensión de esta celda de simulación fue de $L_x = L_y = 4.5 \text{ nm}$ y $L_z = 40 \text{ nm}$. La adsorción del CO_2 se obtuvo al realizar simulaciones de DM con el software GROMACS [77–83] en el ensamble canónico (NVT). Aquí el termostato usado fue el de Nosé-Hoover. Para el análisis de la evolución espacial y temporal de las moléculas se usó el algoritmo de integración *leap-frog* con un tiempo de 1 fs , y fueron incluidas las condiciones de frontera periódicas en tres dimensiones junto con el criterio de mínima imagen. Durante la DM se usó el modelo de agua TIP4P, mientras que para la DIPA fueron implementados los parámetros del campo de fuerzas en el archivo de topología del campo de fuerzas OPLS. Los parámetros del campo de fuerzas de la DIPA son reportados en el apéndice A. Para calcular las interacciones de Coulomb y acelerar el proceso de cálculo se empleó el método de sumas de Ewald, y la transformada rápida de Fourier a través del Particle Mesh Ewald Method (PME) [84], respectivamente. En el espacio real se usó el radio de corte de 2.25 nm al igual que para las interacciones del potencial de Lennard-Jones. Este tamaño de radio de corte puede generar dudas en cuanto si las interacciones de largo alcance son completamente tomadas en cuenta, sin embargo, se ha mostrado en trabajos previos que las densidades del equilibrio líquido-vapor no son tan sensibles al radio de corte como si lo es la tensión superficial. Para las densidades de coexistencia el usar un radio de corte de $R_c = 2.25 \text{ nm}$ involucra un error pequeño no así para la tensión superficial pues se necesita al menos de un radio de corte de 2.5 nm [85]. Para alcanzar el equilibrio térmico se realizaron 5×10^6 pasos de simulación y para hacer estadísticos se llevaron a cabo 10×10^6 pasos más.

La figura 7.13 muestra la configuración obtenida de la mezcla ternaria agua-DIPA- CO_2 a $T=350\text{K}$ después de 5×10^6 pasos de simulación. Las densidades del líquido y del vapor en la interfase se calcularon a través de la función hiperbólica de la ecuación 5.12.

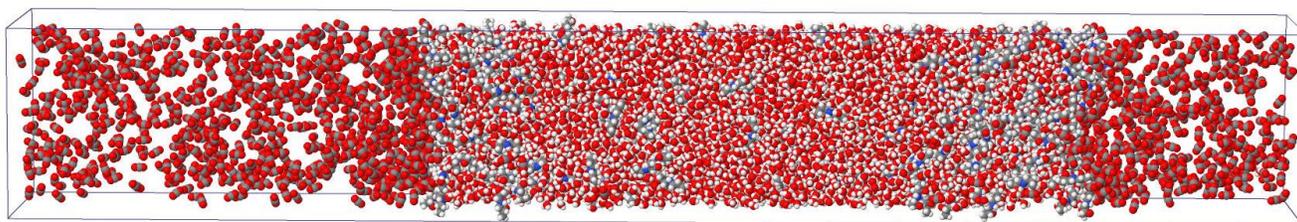


Figura 7.13: Caja de simulación que contiene 1×10^4 moléculas. La mezcla ternaria está compuesta por 8000 moléculas de agua, 500 moléculas de DIPA y 1500 moléculas de CO_2 .

En la figura 7.14 podemos observar los perfiles de densidad de la solución acuosa compuesta por tres especies $A = \text{agua}$, $B = \text{alcanolamina}$, $C = CO_2$ que conforman la mezcla ternaria, además se incluye el perfil de densidad de la solución acuosa. En la misma figura se identifican

tres regiones importantes, una región central de alta densidad que es asociada a la densidad de un líquido; en los extremos regiones de baja densidad que se asocian al vapor; y regiones donde es posible observar un cambio abrupto en la densidad, esta variación en la densidad aparece entre las regiones de alta y baja densidad y dichas regiones son asociadas a la interfase del líquido-vapor de la mezcla ternaria donde fue posible observar la adsorción física. En el perfil de la densidad son apreciables dos cambios abruptos que identificamos como picos, estos picos indican la concentración de moléculas de CO_2 sobre moléculas de DIPA, donde esta presente el efecto de la adsorción relativa.

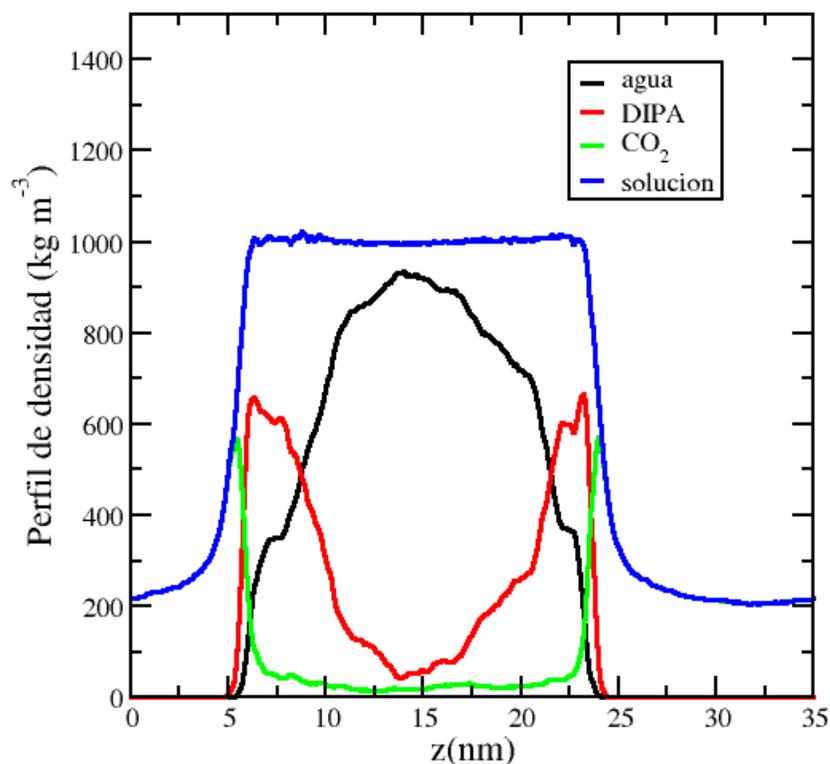


Figura 7.14: Perfil de densidad de la solución acuosa de la DIPA.

Una vez calculado el perfil de densidad de cada especie así como del sistema ternario se obtuvo la densidad del equilibrio líquido-vapor del CO_2 a distintas temperaturas, además se determinó la posición de la interfase z_0 . Con estos datos fue calculada la fracción de moléculas que fueron adsorbidas en la interfase de la solución acuosa, bajo la expresión 5.13.

La figura 7.15 muestra la adsorción relativa de CO_2 en la superficie de la solución acuosa con las alcanolaminas DEA y DIPA, una a la vez. Es apreciable que el perfil de adsorción relativa del CO_2 de la solución usando DIPA presentó mejor desempeño para atrapar una mayor cantidad de CO_2 , en comparación de la solución usando DEA a las mismas temperaturas.

Durante el proceso de adsorción relativa CO_2 no se contemplaron reacciones químicas. Ya que la reacción química de la DIPA Y DEA produce agentes secundarios que por lo común

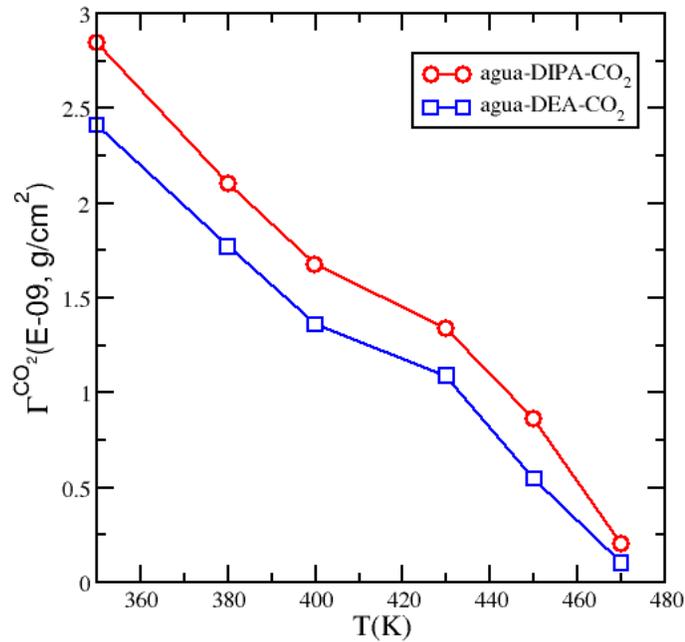


Figura 7.15: Adsorción relativa de CO_2 como función de la temperatura. Los círculos vacíos corresponden a la fracción de moléculas de CO_2 adsorbidas en la interfase de la solución acuosa usando DIPA como agente externo. Los cuadros vacíos son los resultados obtenidos al usar la alcanolamina DEA.

no juega ningún papel relevante para la separación de gases. Estos procesos químicos junto con otros más no son tomados en cuenta en el presente estudio, por lo que los resultados mostrados en la figura 7.14 y 7.15 están limitados a la fisisorción.

Conclusiones

De los tres estereoisómeros que presenta la Diisopropanolamina el **II**:cis-(2R,7S)-DIPA es el más estable empleando el nivel de teoría M06-2X/6-311++G** en los tres ambientes propuestos que son fase gas, fase acuosa y modelo de solvente SMD, y fase líquida con el modelo de solvente COSMO. De aquí que los sitios preferentes a ceder carga electrónica a especies electrófilas es el N del grupo amino, este sitio no se ven desplazado por efecto del solvente. Además, los sitios más ricos y deficientes de electrones coinciden con los átomos, que pertenecen a los dos grupos hidroxilo en la DIPA, tienden a formar puentes de hidrógeno. Sin embargo, al emplear funciones difusas dentro del conjunto base no queda determinada la Función de Fukui $f^+(\mathbf{r})$ y orbital de frontera LUMO, ambos atribuidos a sitios reactivos que pueden ganar carga electrónica frente a especies nucleófilas.

Del análisis de interacciones no covalentes cuando la DIPA interactúa con los gases ácidos (dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno) las fuerzas responsables son de naturaleza tipo Van der Wals seguidas de atracciones fuertes (enlaces de hidrógeno). Además la DIPA es más afín al dióxido de carbono que al sulfuro de hidrógeno. Este mismo comportamiento se observa en la DEA, cuya estructura molecular es muy semejante a la DIPA excepto porque DEA tiene un H en vez de un grupo metilo.

El cálculo de los parámetros del campo de fuerzas de la DIPA en fase líquida y su implementación es vital para realizar la simulación molecular de la mezcla agua-DIPA con el programa de simulación molecular Gromacs.

Además de calcular el momento dipolar y constante dieléctrica de la DIPA con los cálculos con DFT y DM hasta el momento no se cuenta con la información experimental con la cual comparar nuestros resultados.

Por otro lado, la adsorción relativa del CO_2 en la solución acuosa representa un análisis cualitativo del desempeño de las alcanolaminas DEA y DIPA, debido principalmente, a que los modelos de moléculas usados en estas simulaciones corresponden al modelo OPLS-AA que reproduce de manera adecuada las densidades de las sustancias puras en la fase líquida, y que para lograr un análisis cuantitativo debemos determinar primero un mejor modelo de moléculas tales que reproduzcan las densidades del equilibrio líquido-vapor experimentales

así como también que sean capaces de reproducir la evidencia experimental de la constante dieléctrica para cada fluido puro. Hasta el momento no existen tales modelos.

La adsorción de DEA y DIPA, el desempeño de la segunda molécula orgánica es mejor que el mostrado por la primera, la diferencia entre ambas moléculas es la aparición del grupo metilo en DIPA y su ausencia en DEA. Estos grupos metilo tienen que ver con el resultado obtenido, sin embargo, aun hace falta más trabajo de simulación a nivel cuántico con DFT y a nivel clásico mediante la dinámica molecular. Lo que resaltamos aquí es que fue posible mostrar sin lugar a dudas que dicho grupo metilo si tiene influencia en el proceso de la adsorción de CO_2 (gas ácido) mediante soluciones acuosas de alcanolaminas.

La aportación de este trabajo fue aportar información sobre la adsorción relativa del CO_2 en la solución acuosa con la DIPA, los parámetros del potencial de interacción y un análisis con índices de reactividad e interacciones no covalentes, ya que hasta el momento no se cuenta un trabajo similar para la Diisopropanolamina.

Referencias

- [1] M.H. Li I.S. Jane. Solubilities of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulfide in water + diethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 42:98, 1997.
- [2] W.P.M. Versteeg, G.F.; van Swaaij. Absorption of co₂ and h₂s in aqueous alkanolamine solutions using a fixed-bed reactor with cocurrent downflow operation in the pulsing flow regime: Absorption von co₂ und h₂s in wäßrigen alkanolamin-lösungen in einem festbet-trektor bei abwärtsfließendem gleichstrombetrieb und pulsierendem arbeiten. *Chem. Eng. Proc.*, 24:163, 1998.
- [3] R. E.; Sandall O. C. Davis, R. A.; Menendez. Physical, thermodynamic and transport properties for carbon dioxide and nitrous oxide in solutions of diethanolamine or diisopropanoalmine in polyethylene glycol. *J. Chem. Eng. Data*, 38:119–124., 1993.
- [4] S. S.; Saju P.; Biswas A. K. Saha, A. K.; Bandyopadhyay. Selective removal of hydrogen sulfide from gases containing hydrogen sulfide and carbon dioxide by absorption into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Ind. Eng. Chem.*, 32:30513055, 1993.
- [5] P.; Bouallou C.; Cadours R.; Lecomte F.;Mougin P.; Richon D.J. Amararene, F.; Balz. Densities of water + diethanolamine + methanol and water + n-methyldiethanolamine + methanol at temperatures ranging from (283.15 to 353.15) k. *Chem. Eng. Data*, 48:1565, 2003.
- [6] 24 feb 2022 Abigail O. Nivel promedio de dióxido de carbono (co₂) en la atmósfera entre 1959 y 2021. <https://es.statista.com/estadisticas/1269928/concentracion-atmosferica-global-de-dioxido-de-carbono/>.
- [7] J.E. Amooore and E. Hautala. Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of Applied Toxicology*, 3:272–290, 1983.
- [8] Garrett N. Bates, M.N. and P. Shoemack. Investigation of health effects of hydrogen sulfide from a geothermal source. *Archives of Environmental Health*, 5:405–411, 2002.

-
- [9] M.J. Golnesae. Correlation and prediction of acid gases solubility in various aqueous alkanolamine solutions using electrolyte cubic square-well equation of state. *Gas Processing Journal PJ*, 3:83–116, 2015.
- [10] R. A. Klein J. Sadlej S. Scheiner I. Alkorta D. C. Clary R. H. Crabtree J. J. Dannenberg P. Hobza H. G. Kjaergaard A. C. Legon B. Mennucci E. Arunan, G. R. Desiraju and D. J. Nesbitt. Correlation and prediction of acid gases solubility in various aqueous alkanolamine solutions using electrolyte cubic square-well equation of state. *Pure Appl. Chem.*, 83:1619, 2011.
- [11] S.S. Mandal, B.P.; Bandyopadhyay. Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine. *Chem. Eng. Sci.*, 60:6438, 2005.
- [12] Ch.R. Torok M.J. Tubergen and R.J. Lavrich. Ab initio study of the reaction of carbamate formation from co₂ and alkanolamines. *J. Chem. Phys.*, 119:8397, 2003.
- [13] M. A. Mora J. Alexandre, J. L. Rivera and V. de la Garza. *J. Phys. Chem. B*, 104:1332, 2000.
- [14] Eirik F. da Silva and Hallvard F. Svendsen. Ab initio study of the reaction of carbamate formation from co₂ and alkanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(13):3413–3418, 2004.
- [15] Eirik F. da Silva. Comparison of quantum mechanical and experimental gas-phase basicities of amines and alcohols. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(8):1603–1607, 2005.
- [16] A. Raudino, S. Millefiori, F. Zuccarello, and A. Millefiori. Intramolecular hydrogen bonding and conformational preference in ethanolamine. *Journal of Molecular Structure*, 51:295–299, 1979.
- [17] Ditte L. Thomsen, Jessica L. Axson, Sidsel D. Schröder, Joseph R. Lane, Veronica Vaida, and Henrik G. Kjaergaard. Intramolecular interactions in 2-aminoethanol and 3-aminopropanol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(40):10260–10273, 2013.
- [18] H. Tanaka J.K. Button, K.G. Gubbins and K. Nakanishi. *Fluid Phase Equilib*, 116:320, 1996.
- [19] R. López-Rendón J. López-Lemus G. Bringas, P. Navarro-Santos and F. Bresme. *J. Phys. Chem. B*, 119:5035, 2015.
- [20] P. M. M. Blauwhoff and W. P. M. van Swaaij. Simultaneous mass transfer of h₂s and co, with complex chemical reactions in an aqueous di-isopropanolamine solution. *Chem. Eng. Process.*, 19:67–83, 1985.
-

-
- [21] W. P. M. van Swaaij P. M. M. Blauwhoff, B. Kamphuis and K. R. Westerterp. Absorber design in sour natural gas treatment plants: impact of process variables on operation and economics. *Chem. Eng. Process.*, 19:1–25, 1985.
- [22] Hassan Pahlavanzadeh and Masoumeh Farazar. Measurement and modeling of solubility of H_2S in aqueous diisopropanolamine solution. *Korean J. Chem. Eng.*, 26:1112–1118, 2009.
- [23] A. H. Jalili S. H. Mazloumi, A. Haghtalab and M. Shokouhi. Solubility of H_2S in aqueous diisopropanolamine + piperazine solutions: New experimental data and modeling with the electrolyte cubic square-well equation of state. *J. Chem. Eng. Data*, 57:2625–2631, 2012.
- [24] S. S.; Saju P.; Biswas A. K. Saha, A. K.; Bandyopadhyay. Volumetric properties and viscosities for aqueous diisopropanolamine solutions from 25 °C to 70 °C. *J. Chem. Eng. Data*, 48:1062–1067, 2003.
- [25] Hohenberg P. and Khon W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [26] Levy M. Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review*, 26(A):2745–2748, Nov 1984.
- [27] Kohn W. and Sham J. L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [28] R.G. Parr and W. Yang. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 106:4049–4050, 1984.
- [29] Parr G. R. and Yan. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1989.
- [30] P. A. M Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26:376–385, July 1930.
- [31] Ceperley M.D and Alder J. B. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45:566–569, August 1980.
- [32] Von Barth U. and Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629–1642, July 1972.
- [33] Perdew P. J. and Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, May 1981.
- [34] Wilk L. Vosko H. S. and Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, March 1980.
-

-
- [35] Perdew P. J and Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244–13249, June 1992.
- [36] P. Mori-Sánchez A.J. Cohen and W. Yang. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, 112(1):289–320, 2012.
- [37] Edward G. Hohenstein, Samuel T. Chill, and C. David Sherrill. Assessment of the performance of the m052x and m062x exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(12):1996–2000, 2008.
- [38] Kevin E. Riley, Michal Pitoňák, Petr Jurečka, and Pavel Hobza. Stabilization and structure calculations for noncovalent interactions in extended molecular systems based on wave function and density functional theories. *Chemical Reviews*, 110(9):5023–5063, 2010.
- [39] Lara Ferrighi, Yun-xiang Pan, Henrik Grönbeck, and Bjørk Hammer. Study of alkylthiolate self-assembled monolayers on au(111) using a semilocal meta-gga density functional. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13):7374–7379, 2012.
- [40] Y. Zhao & D.G. Truhlar. What makes a density functional approximation good? insights from the left fukui function. *J. Chem. Theory Comput.*, 13(6):2373–2377, 2006.
- [41] Narbe Mardirossian and Martin Head-Gordon. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, 2017.
- [42] Tim Gould. What makes a density functional approximation good? insights from the left fukui function. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(6):2373–2377, 2017.
- [43] Pearson R. G. HSAB principle. *Journal American Chemical Society*, 85:3533–3539, 1963.
- [44] Pearson R. G. Hard and soft acids and bases, hsab, part 1: Fundamental principles. *Journal Chemical Education*, 45:581–586, 1968.
- [45] Pearson R. G. Hard and soft acids and bases, hsab, part ii: Underlying theories. *Journal Chemical Education*, 45:643–648, 1968.
- [46] Christophe Morell, André Grand, and Alejandro Toro-Labbé. New dual descriptor for chemical reactivity. *J. Phys. Chem. A*, 109:205, 2005.
- [47] P. W. Ayers. The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons. *J. Math. Chem.*, 43:285–303, 2008.
- [48] J.L Gázquez. Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.*, 52:3–10, 2008.
-

-
- [49] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.*, 91:893, 1991.
- [50] Ronald J. Gillespie and Paul L.A. Popelier. *Chemical Bonding and Molecular Geometry: From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press, New York, New York, EUA, 2001.
- [51] Richard F.W. Bader. *Atoms in Molecules A Quantum Theory*. Oxford University Press, New York, New York, EUA,, 1995.
- [52] P. Mori-Sanchez J. Contreras-Garcia A. J. Cohen E. R. Johnson, S. Keinan and W. Yang. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Soc.*, 132:6498, 2010.
- [53] J. P. Piquemal B. J. Miller J. R. Lane, J. Contreras-García and H. G. Kjaergaard. Are bond critical points really critical for hydrogen bonding? *J. Chem. Theory Comput.*, 9:3263, 2013.
- [54] M. P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, 1987.
- [55] D. Frenkel and B. Smith. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2002.
- [56] J.M. Haile. *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods*. John Wiley and Sons, Inc, 1997.
- [57] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [58] Cervantes Beltrán Carlos Alonso. Análisis estructural de clatratos de dióxido de carbono. Master's thesis, 2018.
- [59] J.S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. New-York, USA. Dover Publications, Inc., 2002.
- [60] J.C. Moran. The automatic allocation of tolerances through cost optimization. Master's thesis, M.I.T, 1982.
- [61] Rizzo R. C. and Jorgensen W. L. *Journal American Chemical Society*, 121:4827, 1999.
- [62] <http://amber.scripps.edu/>.
- [63] <http://www.charmm.org>.
- [64] Schlick Tamar. *Molecular Modeling and simulation*. Springer.
- [65] J. P.; Bellemans Ryckaert. A. molecular dynamics of liquid alkanes. *Faraday Discuss. Soc.*, 66:95–106, 1978.
- [66] J.A. Bort. *Química teórica y computacional*. Ciències Experimentals. Universitat Jaume I, 2001.
-

-
- [67] <https://www.wavefun.com/products/spartan.html>.
- [68] Stewart J. J. P. Optimimization of parameters for semiempirical methods. i. method. *Journal Computer Chemical*, 10:209–220, 1989.
- [69] Stewart J. J. P. Optimimization of parameters for semiempirical methods. ii. applications. *Journal Computer Chemical*, 10:221–264, 1989.
- [70] Stewart J. J. P. Optimimization of parameters for semiempirical methods. v. modification of nddo approximations and application to 70 elements. *Journal Molecular Modeling*, 13:1173–213, 2007.
- [71] N. Govind K. Kowalski T.P. Straatsma H.J.J. van Dam D. Wang J. Nieplocha E. Apra T.L. Windus W.A. de Jong M. Valiev, E.J. Bylaska. Nwchem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulation. *Comput. Phys. Commun.*, 181:1477, 2010.
- [72] Chi-Jui Hsieh, Ji-Miao Chen, and Meng-Hui Li. Dielectric constants of aqueous diisopropanolamine, diethanolamine, n-methyldiethanolamine, triethanolamine, and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *J. Chem Eng Data*, 52:619–623, 2007.
- [73] Feiwu Chen Tian Lu. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, 33:580–592, 2012.
- [74] Michael W. Schmidt, Emily A. Hull, and Theresa L. Windus. Valence virtual orbitals: An unambiguous ab initio quantification of the lumo concept. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119:10408–10427, 2015.
- [75] P.C. Mishra y Anil Kumar. Molecular electrostatic potentials and fields: Hydrogen bonding, recognition, reactivity and modelling. *Theoretical and Computational Chemistry*, 3:257–296, 1996.
- [76] M. Orozco F. J. Luque, J. M. Lopez. Perspective on electrostatic interactions of a solute with a continuum. a direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Theor. Chem. Acc.*, 103:343–345, 2000.
- [77] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. H., and E. Lindahl. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1-2(Supplement C):19 – 25, 2015.
- [78] S. Páll, M. J. Abraham, C. Kutzner, B. Hess, and E. Lindahl. Tackling Exascale Software Challenges in Molecular Dynamics Simulations with GROMACS. In *Solving Software Challenges for Exascale: International Conference on Exascale Applications and Software, EASC 2014, Stockholm, Sweden, April 2-3, 2014, Revised Selected Papers*, pages 3–27. Springer International Publishing, 2015.
-

-
- [79] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, and E. Lindahl. GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics*, 29(7):845–854, 2013.
- [80] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(3):435–447, 2008.
- [81] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen. GROMACS: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.*, 26(16):1701–1718, 2005.
- [82] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel. GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *Molecular modeling annual*, 7(8):306–317, Aug 2001.
- [83] H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.*, 91(1):43 – 56, 1995.
- [84] D. York T. Darden and L. Pedersen. Particle mesh ewald: An $n\log(n)$ method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98:10089, 1993.
- [85] B. Cruz J.C. Martínez E. Sánchez J. Alejandro R.A. Zubillaga, A. Labastida. Surface tension of organic liquids using the opl/aa force field. *J. Chem. Theory Comput*, 12:1611, 2013.
- [86] A. Bondi. Van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, 68:441451, 1964.
- [87] Johnson E. R.; Keinan S. Chaudret R.; Piquemal J.-P. Beratan D. N.; Yang W. Contreras-García, J. Are bond critical points really critical for hydrogen bonding? *J. Chem. Theory Comput.*, 7:625–632, 2011.

Apéndice A

Parámetros del potencial de interacción para la DIPA

En esta tesis se realizaron cálculos usando DFT para obtener el estereoisómero más estable y los parámetros de los potenciales de interacción intramolecular e intermolecular de la DIPA en fase líquida. La estructura correspondiente al estereoisómero más estable se muestra en la figura B.3. Los parámetros que corresponden a la parte intramolecular se reportan en la Tabla I. Las constantes de fuerza para los potenciales intramoleculares se determinaron mediante cálculos de energía configuracional alrededor de los valores de equilibrio. A estos datos se ajusta la función dada por la ecuación 6.6, 6.7 y 6.8 lo que nos proporciona la constante correspondiente. También se calcularon las cargas atómicas para la DIPA bajo el criterio de Bader, ChelpG y Hirshfeld y se reportan en la Tabla II. Consecuentemente esto nos permite simular el grado de libertad distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos torsión.

La superficie de energía potencial (SEP) es la envoltura de las fuerzas de interacción entre los átomos de una molécula. El tipo de cálculo que se realizó para obtener la SEP fue una optimización geométrica para localizar el mínimo de energía (mínimo global) mediante cálculos *ab-initio*, es decir, variamos la energía con pequeños cambios en la estructura molecular de la DIPA.

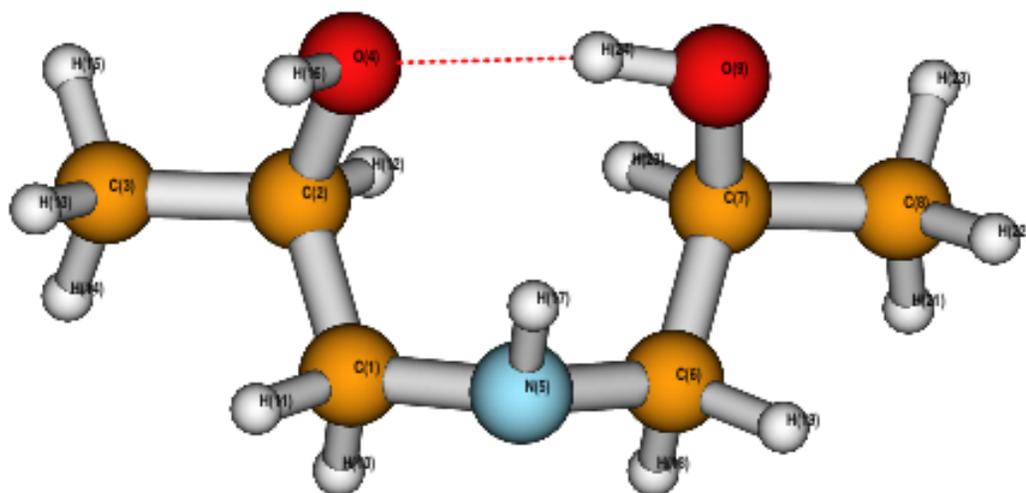


Figura A.1: *Etiqueta de los átomos de la DIPA.*

Tabla I: Parámetros geométricos de la DIPA calculados con el funcional M06-2X y conjunto de bases 6-311++g(d,p) en fase líquida.

| ENLACE | $r_{eq}(nm)$ | $K_r(kJ/mol \cdot nm^2)$ | | | | | |
|----------------------|---------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| H(16)-O(4) | 0.0966385 | 537841 | | | | | |
| O(9)-C(7) | 0.1430526 | 289392 | | | | | |
| C(8)-C(7) | 0.1517573 | 270238 | | | | | |
| H(12)-C(2) | 0.1090029 | 342371 | | | | | |
| C(6)-N(5) | 0.1461990 | 285120 | | | | | |
| H(17)-N(5) | 0.1002530 | 267524 | | | | | |
| ÁNGULO | $\theta_{eq}(Deg.)$ | $K_\theta(kcal/mol \cdot Rad^2)$ | | | | | |
| O(4)-C(2)-C(1) | 110.917000 | 821.086 | | | | | |
| O(9)-C(7)-C(6) | 110.734146 | 820.838 | | | | | |
| H(16)-O(4)-C(2) | 108.717508 | 453.226 | | | | | |
| H(24)-O(9)-C(7) | 107.278836 | 379.476 | | | | | |
| C(8)-C(7)-C(6) | 110.443822 | 723.56 | | | | | |
| C(6)-N(5)-C(1) | 118.907065 | 617.081 | | | | | |
| H(17)-N(5)-C(1) | 111.628465 | 424.049 | | | | | |
| H(12)-C(2)-C(1) | 109.588945 | 439.556 | | | | | |
| H(20)-C(7)-C(6) | 110.158806 | 497.756 | | | | | |
| C(7)-C(6)-N(5) | 117.071410 | 737.858 | | | | | |
| N(5)-C(1)-C(2) | 117.905090 | 754.4 | | | | | |
| TORSIÓN | $\phi_{eq}(Deg.)$ | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 |
| C(6)-N(5)-C(1)-C(2) | -69.019867 | 15.2983 | -21.5484 | 3.63188 | 38.0025 | 8.78998 | -11.6734 |
| N(5)-C(1)-C(2)-O(4) | -42.655422 | 21.0384 | -21.7168 | 20.3975 | -1.60112 | -24.5541 | 22.4523 |
| H(16)-O(4)-C(2)-C(1) | 57.887127 | 10.7758 | -19.5124 | -7.62122 | 37.5767 | 11.0768 | -9.74664 |
| C(7)-C(6)-N(5)-C(1) | 82.734566 | 11.287 | -18.7107 | 31.4418 | 57.7405 | -16.0832 | -22.9932 |
| O(9)-C(7)-C(6)-N(5) | 46.966072 | 24.9324 | -45.5474 | -4.5925 | 83.3463 | 19.3787 | -28.9112 |
| H(24)-O(9)-C(7)-C(6) | -81.099440 | 7.56352 | -10.4493 | 9.46412 | 13.8639 | -4.30382 | -1.57029 |

Tabla II: Cargas de Bader, ChelpG y Hirshfeld para los estereoisómeros II a nivel de teoría M06-2x/6-311++G(d,p) en fase líquida.

| Átomo | Bader | ChelpG | Hirshfeld |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| C(1) | 0.347109 | 0.310738 | -0.030038 |
| C(2) | 0.479858 | 0.79903 | 0.05427 |
| C(3) | -0.014127 | 0.05905 | -0.052135 |
| O(4) | -1.158477 | -0.926261 | -0.307419 |
| N(5) | -1.067713 | -1.002673 | -0.148279 |
| C(6) | 0.342456 | 0.289569 | -0.003526 |
| C(7) | 0.491534 | 0.898405 | 0.053849 |
| C(8) | -0.008027 | 0.148609 | -0.052362 |
| O(9) | -1.207402 | -1.071815 | -0.305839 |
| H(10) | 0.023014 | -0.030163 | 0.019427 |
| H(11) | 0.014791 | -0.047312 | 0.065581 |
| H(12) | 0.024583 | -0.104436 | 0.070224 |
| H(13) | 0.012271 | -0.037596 | 0.063514 |
| H(14) | 0.020657 | -0.09506 | 0.044072 |
| H(15) | 0.014318 | -0.070204 | -0.017946 |
| H(16) | 0.606482 | 0.453345 | 0.168771 |
| H(17) | 0.364878 | 0.38896 | 0.10279 |
| H(18) | 0.021002 | -0.026696 | 0.025623 |
| H(19) | 0.012612 | -0.056691 | 0.018762 |
| H(20) | 0.008056 | -0.17548 | 0.041876 |
| H(21) | 0.017624 | -0.129256 | 0.009586 |
| H(22) | 0.011809 | -0.054952 | 0.046303 |
| H(23) | 0.012314 | -0.086468 | 0.031073 |
| H(24) | 0.630379 | 0.567355 | 0.101823 |

Tabla III: Parámetros de los modelos de H₂O y CO₂ utilizados en este trabajo.

| Modelo | Átomo | σ Å | ϵ kJ/mol | q e | Geometría | |
|--------------------|-------|---------------|----------------------|------------|------------------|---------|
| TIP4P | O | 3.15365 | 0.6480 | 0.00 | l_{O-H} (Å) | 0.9572 |
| | H | 0.0 | 0.0 | 0.5200 | \angle_{H-O-H} | 104.52° |
| | M | 0.0 | 0.0 | -1.0400 | l_{O-M} (Å) | 0.1500 |
| | | | | | \angle_{H-O-M} | 52.26° |
| ZD CO ₂ | C | 2.7918 | 0.2398 | 0.5888 | l_{C-O} (Å) | 1.163 |
| | O | 3.0 | 0.6872 | -0.2944 | \angle_{O-C-O} | 180° |

Apéndice B

NCI cualitativo de las alcanolaminas

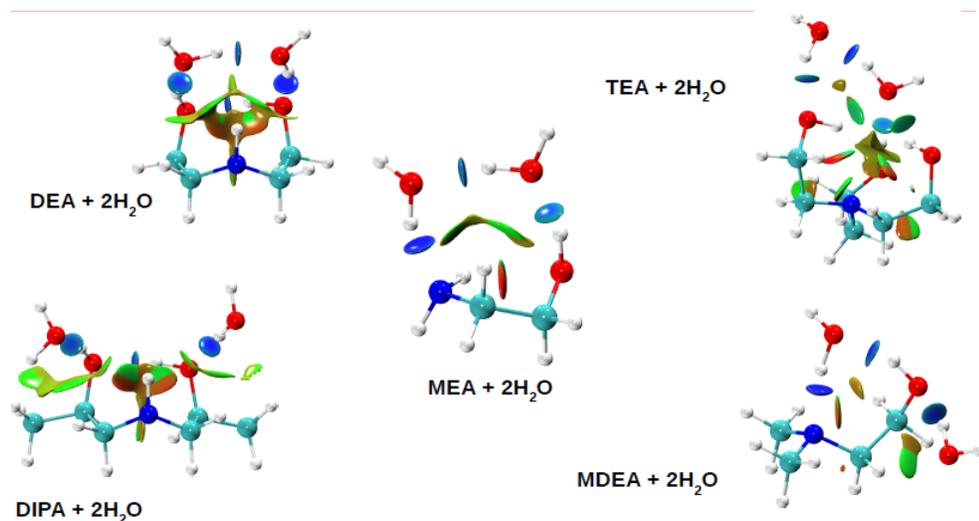


Figura B.1: NCI cualitativo para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con dos moléculas de agua a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(r)$ de 0.05 a.u.

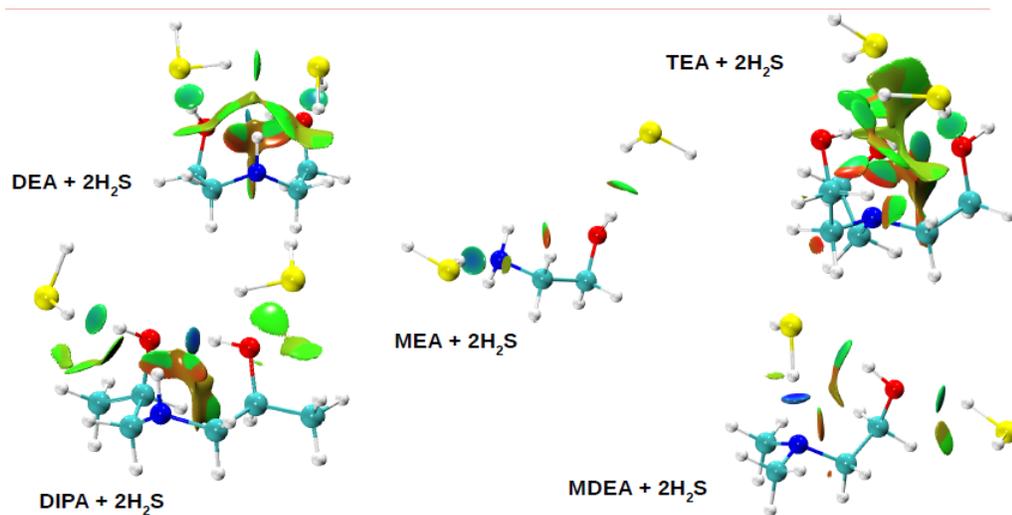


Figura B.2: NCI cualitativo para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con dos moléculas de sulfuro de hidrógeno a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(r)$ de 0.05 a.u.

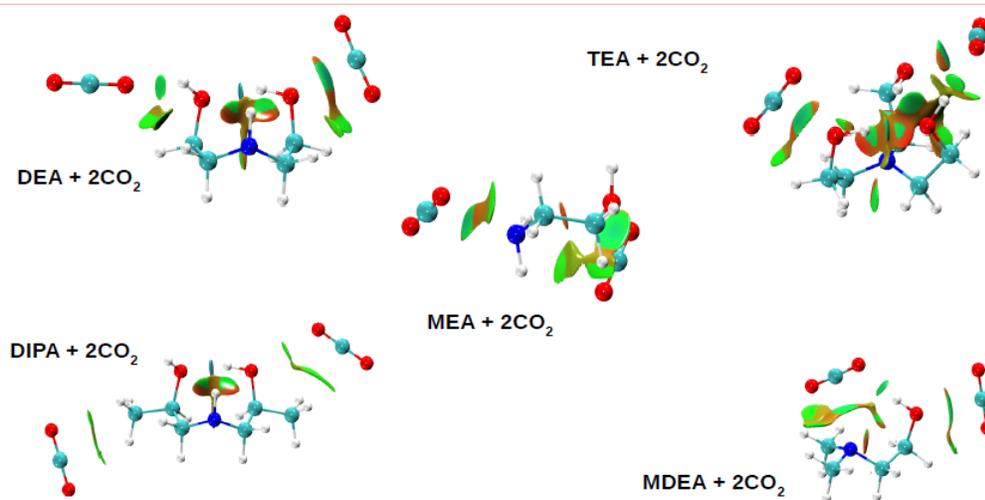


Figura B.3: NCI cualitativo para la MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA con dos moléculas de dióxido de carbono a partir de la densidad electrónica obtenida con M06-2X/6-311++G** en fase gas. Con isovalor $RDG(r)$ de 0.05 a.u.

Apéndice C

Parámetros de interacción por HB

El criterio geométrico requiere que las distancias $r_{H...A}$ sea menor que la suma de los radios de Van der Waals (VDW) para los átomos H y A, donde A es el átomo aceptor y puede ser el oxígeno, el nitrógeno y azufre. Usando los valores por Bondi [86], $r_{\alpha=H} = 1.2\text{\AA}$, $r_{\alpha=O} = 1.4\text{\AA}$, y $r_{\alpha=N} = 1.5\text{\AA}$ y $r_{\alpha=S} = 1.8\text{\AA}$ donde r_{α} es el radio de VDW del átomo α , por lo tanto la formación del puente de hidrógeno ocurre cuando $r_{H...O} < 2.6\text{\AA}$, $r_{H...N} < 2.7\text{\AA}$ y $r_{H...S} < 3\text{\AA}$. Mientras que de la QTAIM, la presencia de un punto crítico de enlace (BCP), entre el hidrógeno y un átomo aceptor, junto con valores específicos de densidad de carga electrónica y su Laplaciano en el BCP, ρ_{BCP} y $\nabla^2\rho_{BCP}$ deben de estar en el rango de $[0.002, 0.035]$ u.a. y $[0.0124, 0.139]$ u.a. respectivamente, para ser considerados una característica de la formación de un HB. En el NCI, las fuerzas de interacción débil tiene una correlación positiva con la densidad electrónica en la región correspondiente. Las regiones de interacción de Van der Waals (VDW) siempre tienen una $\rho(\mathbf{r})$ muy pequeña; mientras que las interacciones correspondientes a un puente de hidrógeno y efecto estérico fuerte siempre tienen una $\rho(\mathbf{r})$ relativamente grande. Así se puede definir un signo de función de espacio real $[\lambda_2]\rho(\mathbf{r})$, es decir, el producto signo λ_2 y $\rho(\mathbf{r})$ [52, 53, 87].

Se puede representar el valor de la función RDG usando una escala de color y al mapearla en isosuperficies podemos no solo identificar la zona de interacción sino además podemos diferenciar de que naturaleza es para cada alcanolamina.

Tabla I: *Parámetros de interacción para HB intramoleculares en las moléculas MEA, DEA, TEA, MDEA y DIPA.*

| | Interacción | $r_{H...O}$ (Å) | θ (°) | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ |
|------|------------------|-----------------|--------------|--------------|----------------------|
| MEA | - | - | - | - | - |
| DEA | $O - H \cdots O$ | 2.01 | 152.7 | 0.021 | 0.084 |
| TEA | $O - H \cdots O$ | 2.04 | 157.2 | 0.020 | 0.074 |
| | $O - H \cdots O$ | 2.04 | 158.2 | 0.020 | 0.075 |
| | $O - H \cdots O$ | 2.05 | 157.0 | 0.019 | 0.072 |
| MDEA | $O - H \cdots N$ | 2.22 | 116.7 | 0.019 | 0.077 |
| DIPA | $O - H \cdots N$ | 2.23 | 115.3 | 0.022 | 0.089 |

Tabla II: *Parámetros de interacción por HB entre la MEA, DEA, TEA, DIPA y MDEA con dos moléculas de agua, respectivamente.*

| | Interacción | $r_{H...A}$ (Å) | θ (°) | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ |
|------|------------------|-----------------|--------------|--------------|----------------------|
| MEA | $N \cdots H - O$ | 1.80 | 156.7 | 0.040 | 0.106 |
| | $O - H \cdots O$ | 1.87 | 161.3 | 0.027 | 0.111 |
| DEA | $O - H \cdots O$ | 1.80 | 160.2 | 0.034 | 0.125 |
| | $O - H \cdots O$ | 1.84 | 157.0 | 0.029 | 0.120 |
| | $O \cdots H - O$ | 1.74 | 161.2 | 0.039 | 0.136 |
| TEA | $O - H \cdots O$ | 2.05 | 149.4 | 0.018 | 0.076 |
| | $O - H \cdots O$ | 1.91 | 171.5 | 0.024 | 0.103 |
| | $O - H \cdots O$ | 2.10 | 139.1 | 0.016 | 0.068 |
| | $O \cdots H - O$ | 1.86 | 144.5 | 0.027 | 0.117 |
| MDEA | $O - H \cdots O$ | 1.82 | 157.5 | 0.031 | 0.122 |
| | $O \cdots H - O$ | 1.84 | 158.5 | 0.030 | 0.118 |
| | $N \cdots H - O$ | 1.79 | 164.4 | 0.044 | 0.104 |
| DIPA | $O - H \cdots O$ | 1.78 | 162.2 | 0.036 | 0.129 |
| | $O - H \cdots O$ | 1.84 | 157.6 | 0.029 | 0.120 |
| | $O \cdots H - O$ | 1.74 | 160.9 | 0.038 | 0.135 |

Tabla III: Parámetros de interacción por HB entre la MEA, DEA, TEA, DIPA y MDEA con dos moléculas de sulfuro de hidrógeno, respectivamente.

| | Interacción | $r_{H...A}$ (Å) | θ (°) | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ |
|------|------------------|-----------------|--------------|--------------|----------------------|
| MEA | $N \cdots H - S$ | 2.11 | 157.9 | 0.023 | 0.068 |
| DEA | $O - H \cdots O$ | 1.93 | 153.9 | 0.025 | 0.100 |
| | $O - H \cdots O$ | 2.45 | 165.8 | 0.016 | 0.045 |
| | $O \cdots H - S$ | 2.04 | 163.3 | 0.020 | 0.077 |
| TEA | $O - H \cdots O$ | 2.08 | 146.3 | 0.018 | 0.070 |
| | $O \cdots H - S$ | 2.16 | 170.0 | 0.016 | 0.057 |
| MDEA | $O - H \cdots S$ | 2.46 | 166.6 | 0.015 | 0.044 |
| | $O \cdots H - S$ | 2.08 | 153.4 | 0.018 | 0.071 |
| | $N \cdots H - S$ | 1.93 | 166.5 | 0.035 | 0.086 |
| DIPA | $O - H \cdots O$ | 1.91 | 159.3 | 0.026 | 0.103 |
| | $O - H \cdots S$ | 2.47 | 176.6 | 0.015 | 0.043 |
| | $O \cdots H - S$ | 2.08 | 167.1 | 0.018 | 0.069 |

Tabla IV: Parámetros de interacción por HB entre la MEA, DEA, TEA, DIPA y MDEA con dos moléculas de dióxido de carbono, respectivamente.

| | Interacción | $r_{H...A}$ (Å) | θ (°) | ρ_{BCP} | $\nabla^2\rho_{BCP}$ |
|------|------------------|-----------------|--------------|--------------|----------------------|
| MEA | - | - | - | - | - |
| DEA | $O - H \cdots O$ | 1.96 | 153.9 | 0.023 | 0.093 |
| TEA | $O - H \cdots O$ | 2.18 | 138.7 | 0.013 | 0.055 |
| | $O - H \cdots O$ | 1.72 | 171.2 | 0.022 | 0.089 |
| MDEA | $O - H \cdots O$ | 2.05 | 173.0 | 0.015 | 0.070 |
| DIPA | $O - H \cdots O$ | 2.26 | 146.8 | 0.010 | 0.042 |
| | $O - H \cdots O$ | 1.90 | 159.5 | 0.027 | 0.104 |