



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA – IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA

SIMULACIÓN DE MONOETANOLAMINA EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR

TESIS QUE PRESENTA : VIRGINIA DE LA GARZA GUADARRAMA

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

JULIO DE 1999

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESIS QUE PRESENTA:

I.Q. VIRGINIA DE LA GARZA GUADARRAMA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUÍMICA

JULIO DE 1999

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL ÁREA DE QUÍMICA CUANTICA, EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA.

BAJO LA ASESORIA DE : DR. JOSÉ ALEJANDRE RAMIREZ.

Y COLABORACIÓN DE: DR. MARCO ANTONIO MORA DELGADO.

SINODALES : DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA
DR. MARCO ANTONIO MORA DELGADO
DR. ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ

AGRADECIMIENTOS.

Dios, gracias por todo lo que me has dado.

Agradezco a mis padres su cariño y les dedico este trabajo por que son en mi vida ejemplo de unión, honradez y constancia.

A mi hermana *Olinda*, por haberme apoyado hasta en las peores situaciones. Te quiero mucho.

A mis sobrinas *Naomi* y *Alison*, por ser mis máximas alegrías. A mis hermanos *Omar* y *Marisol*.

A mi tía *Isabel Guadarrama*, por la confianza que siempre ha puesto en mí.

A mis tíos *Efraín* y *Genoveva*, por el gran entusiasmo y apoyo en todo momento.

Agradezco infinitamente:

La hospitalidad y alegría de mis tíos *Cano* y *Lala*, quienes hicieron posible el que diera continuidad a mis estudios de maestría. Y a mis primos peleoneros casi hermanos míos *Lis* y *JuanCa*. 1997-1998.

A mis primos *Jonny* y *Beba*, por el gran apoyo y la hospitalidad que me han dado desde 1995 a la fecha.

A mis tíos *Gonzalo* y *Claudia*, por la confianza y hospitalidad al comenzar la maestría.

A toda mi familia: tíos, tías, primos, primas, etc. Por permanecer unidos.

A mis mejores amigas: Lic. *Olivia Hernández*, I.Q. *Leticia Vega* y *Charlotte Duchatel*, por tantos años de convivencia y verdadera amistad.

En forma especial agradezco al Lic. *Ricardo R. Pastrana*, su cariño que forma parte importante de mi presente. Por los momentos increíbles que compartimos, para siempre inolvidables. Attention AH!?

I.E.M. *Alfredo Olea Rogel*, agradezco de todo corazón la gran confianza que has tenido siempre en mi.

Por haber compartido conmigo el proyecto durante 8 meses (1998), agradezco al M.C. *José Luis Rivera* todo el apoyo, confianza, amistad incondicional y el interés al final del proyecto.

A mis amigos de generación: *Alvino Moreno* y *Daniel Gutiérrez*, por quienes tengo bonitos recuerdos de la maestría.

A mis compañeros del área de Química Cuántica: M.C. *Catalina*, M.C. *Gabriel*, y a la I.Q. *Rocío*. Al M.C. *Victor H. Uc*, por la amistad y el apoyo durante la maestría.

Por el conocimiento que nos han brindado en el transcurso de los cursos de maestría, agradezco a los doctores: Dr. José Alejandre, Dr. *Rodolfo Esquivel*, Dr. *Campero*, Dr. *Ricardo Gómez*, Dra. *María Villa*, Dr. *Robin Sagar*, Dra. *Annik Vivier* y al Dr. *Marco Antonio Mora*.

Agradezco:

-Especialmente al Dr. *José R. Alejandre Ramírez* el apoyo, la paciencia, comprensión, confianza y asesoría que me brindó durante el desarrollo de este proyecto.

-Las correcciones indicadas para este trabajo por mis sinodales: Dra. *Jaqueline Quintana*, Dr. *Armando Domínguez*, Dr. *Marco Antonio Mora* y a mi asesor de tesis Dr. *José R. Alejandre*.

Al Dr. *Marco Antonio Mora Delgado*, agradezco su invaluable colaboración en el proyecto.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por el apoyo económico que me brindó para el desarrollo del proyecto. En especial agradezco al Lic. *Francisco Sánchez*, y Lic. *Francisco Sañudo* por la confianza y apoyo que me dieron durante este trabajo.

También agradezco la cooperación otorgada al proyecto de "Simulación Molecular de Etanolaminas", por parte del M.C. *Florentino Murrieta* y Dr. *Arturo Trejo*.

Agradezco el apoyo económico de **CONACYT**.

Por el apoyo económico que hizo posible iniciar mis estudios de maestría y la oportunidad de experimentar la bellísima experiencia de la docencia, al **CONALEP plantel Temixco**, Morelos. En especial agradezco la confianza y comprensión de la subdirectora Lic. *Rosalina Vera* y Lic. *Mauricio Serrano* director del plantel.

Al **Centro de Investigación en Energía**, (*CIE-UNAM*) de Temixco Morelos, por la oportunidad de comenzar lo que había sido en mí sólo un sueño.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa**, por ser base de mi formación y la universidad en la que deseaba estudiar desde 1988 .

ÍNDICE.

OBJETIVOS	1
RESUMEN	2
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	5
1.1. ALCANOLAMINAS	5
1.2. PROPIEDADES GENERALES DE LA MONOETANOLAMINA.	6
1.3. IMPORTANCIA INDUSTRIAL DE LA MONOETANOLAMINA.	7
1.3.1. ENDULZAMIENTO DE GASES.	8
1.4. MÉTODOS DE SIMULACIÓN.	13
1.5. BIBLIOGRAFÍA.	20
CAPÍTULO II. POTENCIALES DE INTERACCIÓN.	24
2.1. POTENCIALES INTRAMOLECULARES.	25
2.1.1. DISTANCIAS DE ENLACE.	25
2.1.1.1. RESULTADOS DE DISTANCIAS DE ENLACE EN LA MEA.	26
2.1.2. ÁNGULOS DE VALENCIA.	27
2.1.2.1. RESULTADOS DE LOS POTENCIALES DE ÁNGULOS DE VALENCIA PARA LA MEA.	28
2.1.3. ÁNGULOS DIEDROS.	30
2.1.3.1. RESULTADOS DE LOS POTENCIALES DE ÁNGULOS DIEDROS PARA LA MEA.	31
2.2. POTENCIALES INTERMOLECULARES.	34
2.2.1. POTENCIALES DE LENNARD JONES.	35
2.2.2. POTENCIAL COULÓMBICO.	36
2.2.3. PUENTES DE HIDRÓGENO.	38
2.2.4. METODOLOGÍA Y PARÁMETROS UTILIZADOS PARA LA MEA EN LOS POTENCIALES DE LENNARD JONES Y COULÓMBICO.	39
2.2.4.1. OBTENCIÓN DE CARGAS.	39
2.2.4.2. PARÁMETROS DE LENNARD JONES Y CARGAS.	40
APÉNDICE A. CÁLCULO DE FUERZAS.	43
AI. DISTANCIAS DE ENLACE.	43
AI1. ALGORITMO SHAKE.	46
AI2. ÁNGULOS DE ENLACE.	50
AI3. ÁNGULOS DIEDROS.	54
AI4. POTENCIAL DE LENNARD JONES.	59
AI5. FUERZAS EN LAS SUMAS DE EWALD.	60
2.3. BIBLIOGRAFÍA.	62

CAPÍTULO III. DINÁMICA MOLECULAR.	65
3.1. BÁSES DEL MÉTODO.	65
3.2. PROPIEDADES OBTENIDAS.	69
3.2.1. TEMPERATURA.	71
3.2.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL.	72
3.2.3. PERFILES DE DENSIDAD.	74
3.2.4. DETERMINACIÓN DEL PUNTO CRÍTICO.	76
3.2.5. TENSIÓN SUPERFICIAL.	77
3.3. BIBLIOGRAFÍA.	81
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	82
4.1. MONOETANOLAMINA.	
4.1.1. FASE LÍQUIDA.	82
4.1.2. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.	93
4.1.2.1. TENSIÓN SUPERFICIAL.	98
4.2. MEZCLA MONOETANOLAMINA-AGUA.	101
4.3. BIBLIOGRAFÍA.	105
CONCLUSIONES.	106

OBJETIVOS.

En este trabajo deseamos obtener los parámetros del potencial de interacción tanto intramoleculares como intermoleculares para la monoetanolamina como componente puro, con los cuales mediante metodologías de dinámica molecular podamos reproducir información experimental como el momento dipolar en fase gaseosa, densidades de coexistencia en el equilibrio líquido-vapor, así como la tensión superficial en una amplia región del diagrama de fases. Este potencial lo usaremos para obtener propiedades termodinámicas y de transporte en soluciones acuosas de monoetanolamina en condiciones similares a las experimentales en los procesos de separación.

RESUMEN.

Uno de los grupos más importantes de las *alcanolaminas* son las *etanolaminas*, a las que se les ha encontrado uso principalmente en la industria del petróleo.

La ***monoetanolamina*** es la *etanolamina* de menor peso molecular y una de las sustancias más utilizadas en los procesos de refinación y purificación de gas natural. Se utiliza en solución acuosa para remover gases ácidos en corrientes de gas natural.

A pesar de su importancia industrial, la información experimental y teórica para la *monoetanolamina* y sus mezclas acuosas es escasa. El manejo de la *monoetanolamina*, es sumamente delicado por ser un material viscoso y altamente tóxico (destruye el tejido de las membranas mucosas, vías respiratorias, ojos y piel). Esto hace difícil su estudio para la obtención de propiedades experimentales e incluso su empleo en los procesos industriales.

Los métodos experimentales para la obtención de propiedades termodinámicas ó de transporte en general tienden a ser costosos y requieren de tiempos largos.

Los métodos de simulación molecular pueden ser una alternativa para estudiar las alcanolaminas y sus mezclas con agua. Estos métodos nos permiten obtener propiedades de estructura, termodinámicas y de transporte a partir del conocimiento de las interacciones moleculares en el sistema. Con estos estudios podemos lograr un mejor conocimiento de las propiedades del sistema en condiciones controladas y auxiliar en el diseño de nuevas soluciones acuosas útiles en la industria de separación de gases.

Debido a la escasa información sobre las interacciones moleculares que existe en las etanolaminas, en este trabajo iniciamos un estudio sistemático para obtener los parámetros del potencial de interacción y su aplicación para determinar propiedades termodinámicas en fase líquida y en el equilibrio líquido-vapor.

El estudio lo iniciamos con la monoetanolamina, que es la molécula más pequeña de esta serie y debido a que existe información experimental con la cual podemos comparar las predicciones hechas con los métodos de simulación molecular, como la densidad en el líquido a 298K, el momento dipolar y la tensión superficial a diferentes temperaturas.

Para obtener los potenciales de interacción, existen varios métodos de los cuales podemos hacer uso. En este trabajo usamos métodos de la química cuántica para obtener la geometría molecular, los parámetros de los potenciales intramoleculares y las cargas en los sitios de la molécula. Los resultados obtenidos reproducen la geometría experimental, la conformación más estable y el momento dipolar en fase gaseosa de la molécula.

Las interacciones de corto alcance entre átomos de diferentes moléculas son representadas por medio de potenciales tipo Lennard Jones, cuyos parámetros fueron tomados de la literatura. Estos parámetros son los mismos que se usan en los alcoholes y las aminas puras.

Una vez obtenido el potencial de interacción para la monoetanolamina, se hicieron estudios de dinámica molecular en el conjunto canónico en fase líquida y en el equilibrio líquido – vapor. En fase líquida se obtuvieron las funciones de distribución radial de los grupos amino e hidroxilo para obtener información sobre la formación de los puentes de hidrógeno. En este caso para los puentes de hidrógeno no hicimos comparaciones directas con resultados experimentales debido a que no fue posible encontrar alguno.

Es interesante observar que el grupo hidroxilo de la monoetanolamina tiene un comportamiento similar en cuanto a las funciones de distribución radial observado en el agua líquida.

También realizamos simulaciones de Dinámica Molecular canónica (número de moléculas, volumen y temperatura constantes) en la interface líquido-vapor. Obtuvimos las densidades de coexistencia y la tensión superficial a temperaturas que van desde 298 hasta 530 K. Este intervalo de temperaturas va desde el punto triple hasta cerca del punto crítico.

A la temperatura de 298K, la densidad del líquido obtenida con dinámica molecular es 0.5% menor a la experimental. La densidad y la temperatura crítica fue estimada utilizando la ley de diámetros rectilíneos. La densidad y temperatura crítica obtenida fue de 0.3200 g/cm^3 y 580 K respectivamente. El punto crítico experimental es de 0.3116 g/cm^3 y 614 K.

Para la tensión superficial se obtiene un excelente acuerdo entre los datos experimentales existentes y los obtenidos con dinámica molecular. A la temperatura de 323 K el resultado de DM es 43.2 mN/m contra el dato experimental de 44.81 mN/m .

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

1.1. ALCANOLAMINAS.

Las **alcanolaminas** son compuestos orgánicos también conocidos como aminoalcoholes, debido a que poseen en su molécula dos grupos funcionales: un grupo amino y otro hidroxilo.

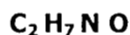
Las *alcanolaminas* y sus derivados son muy utilizados en la industria de detergentes, cosméticos, farmacéutica, productos agrícolas, textiles y en la industria del petróleo. Son importantes como agentes antiestáticos, inhibidores de la corrosión y estabilizadores de espuma[1].

Elaboradas a partir de óxido de etileno, se les conoce con el nombre de **etanolaminas** e igualmente se utilizan estos prefijos de la fórmula general de las alcanolaminas para clasificarlas. Se generalizan mediante la fórmula: $\text{NH}_{3-n} (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_n$, donde el valor de n toma valores de 1, 2 y 3, que corresponden al prefijo mono-, di- y tri-respectivamente)[1].

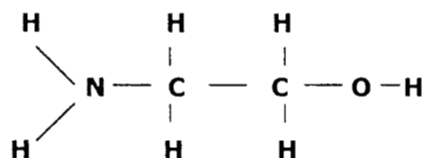
La etanolamina de menor masa molecular es la llamada **monoetanolamina**, también conocida como: **2-aminoetanol, 2-Etanolamina, Olamina, MEA, Glicinol, 2-Amino-1-Etanol** y **Colamina** entre sus sinónimos más comunes[2].

La estructura y fórmula molecular de la *monoetanolamina* son[3]:

FÓRMULA MOLECULAR



ESTRUCTURA



1.2. PROPIEDADES GENERALES DE LA MONOETANOLAMINA.

La **monoetanolamina (MEA)**, es un líquido viscoso (ver viscosidad en la tabla I, sección 1.3 de este capítulo) que carece de color. Como todas las alcanolaminas, posee un ligero olor a amoníaco. Es perjudicial para la salud si es ingerido, inhalado o absorbido a través de la piel. Este material destruye el tejido de las membranas mucosas y las vías respiratorias, ojos y piel. Su inhalación puede producir la muerte como resultado de un espasmo, inflamación o edema de la laringe, de los bronquios o de los pulmones. Los síntomas de exposición a la **monoetanolamina** pueden incluir sensación de quemadura, tos, dificultad para respirar, laringitis, dolor de cabeza, náuseas y vómito[4].

El manejo de esta sustancia es sumamente delicado. Se debe utilizar equipo de protección adecuado como respiradores aprobados, goggles de seguridad, guantes especiales resistentes a diversos químicos y ropa especial. También debe evitarse la exposición prolongada y repetida ante esta sustancia[2,4].

Por esta razón, es difícil el estudio experimental de propiedades (como la tensión superficial) y el manejo en los procesos industriales de esta sustancia.

Los trabajos experimentales reportados en la literatura se concentran en propiedades de soluciones acuosas de alcanolaminas o alcanolaminas puras, como la medición de la conductividad térmica[5], densidades[6,7], viscosidades [6,7] y algunas otras en la velocidad de reacción para la adsorción de impurezas de los gases ácidos en estas soluciones acuosas, y solubilidades en las mismas [8-11].

Existen también estudios teóricos sobre la conformación molecular de la monoetanolamina mediante cálculos ab initio, en los que se reporta la energía de estabilización de puentes de hidrógeno intramoleculares y la preferencia conformacional de esta molécula [12-16].

1.3. IMPORTANCIA INDUSTRIAL DE LA MONOETANOLAMINA.

A pesar de su alta peligrosidad, la *monoetanolamina* es muy importante para la industria química. Entre las áreas más destacadas se encuentran la industria de adhesivos, limpiadores, inhibidores de la corrosión y petroquímica.

En la industria del petróleo, la *monoetanolamina* (**MEA**) es uno de los solventes más utilizados en el proceso de *endulzamiento de gas natural* y de refinería junto con la *dietaetanolamina* (**DEA**), debido a su alta reactividad y bajo costo[17].

La *MEA* se ha tomado como base de comparación para los demás procesos de endulzamiento de gas natural, ya que ha sido el absorbente más utilizado y probablemente el más conocido. Debido a que es la base más fuerte de las diferentes alcanolaminas, reacciona más rápidamente con los gases ácidos[3].

La *MEA* se considera químicamente estable, lo cual contribuye a minimizar la degradación de la solución en el proceso y puede ser reciclada durante más tiempo.

1.3.1. ENDULZAMIENTO DE GASES.

El proceso de *endulzamiento de gases* consiste en remover a los gases ácidos como el **dióxido de carbono** (CO_2) y el **sulfuro de hidrógeno** (H_2S) del flujo de *gas natural* [17]. Se considera el proceso más importante, ya que normalmente es el primer procesamiento que se hace a una corriente gaseosa después de extraerse del depósito en que yace.

La eliminación de los gases ácidos, se origina de la necesidad por aprovechar adecuadamente el gas natural. Tal como se extrae de los depósitos en los que se encuentra, el gas natural es una mezcla de hidrocarburos. El metano, es su principal constituyente, y en una menor proporción etano, propano, butano, pentano, n-hexano y n-heptano. Además, el gas natural contiene compuestos no hidrocarbonados, normalmente en bajos porcentajes (CO_2 , H_2S , COS (sulfuro de carbonilo), CS_2 (disulfuro de carbono), mercaptanos, agua, helio y nitrógeno), y algunos otros de los que sólo se encuentran trazas (argón, hidrógeno, oxígeno, kriptón, xenón y radón).

De acuerdo a la concentración de los gases ácidos en el gas natural, estos compuestos no hidrocarbonados pueden afectar sus propiedades como materia prima y/o combustible [18].

El CO_2 , es indeseable en la corriente de gas natural debido a que reduce las propiedades combustibles del gas natural, a la vez que dificulta el manejo de los hidrocarburos contenidos en la corriente. Al separarlo del gas natural, el CO_2 se puede aprovechar para refrigeración, o en la elaboración de bebidas no alcohólicas como refrescos.

El H_2S , es perjudicial para la salud, por lo tanto debe eliminarse. Constituye una muy importante fuente de corrosión especialmente en componentes hechos de cobre y sus aleaciones, tales como los encontrados en sistemas de calentamiento de casas habitación. Al ser extraído el H_2S puede ser utilizado en la obtención de azufre elemental, el cual da lugar al mismo tiempo a productos de importancia industrial como el SO_2 (dióxido de azufre), SO_3 (trióxido de azufre) y H_2SO_4 (ácido sulfúrico).

El COS , CS_2 y mercaptanos se encuentran en concentraciones muy bajas, pero también pueden constituir una fuente de corrosión y dañar la salud.

Los métodos para tratar un gas natural dependen de los compuestos presentes en el mismo. De todos los procesos de eliminación de gases ácidos, los procesos con alcanolaminas son los más empleados actualmente.

Considerando el tipo de *etanolamina*, variará la concentración de la misma en la solución; la *monoetanolamina* se utiliza comúnmente con una concentración de 10 a 20 % en masa de solución acuosa, mientras que en la *dietanolamina* la concentraciones utilizadas van de 20 a 30% [3,17]. La temperatura a la cual se emplean estas soluciones varía entre los 40 y los 110°C. La preferencia por alguna de estas alcanolaminas está relacionada con sus características, de las cuales podemos mencionar las siguientes:

- La solubilidad de H_2S y CO_2 en las soluciones acuosas de MEA es mayor que la de soluciones de DEA. En consecuencia el empleo de la MEA permitirá una cantidad de solución en circulación mucho menor[17].

- Las soluciones de MEA dejan ciertas impurezas como el COS (sulfuro de carbonilo), de los compuestos no regenerables, que conllevan a pérdidas cuantiosas de solución[3].
- Las soluciones de MEA absorben más fácilmente H₂S que CO₂, y lo mismo sucede en la etapa de desorción, por lo cual, a una determinada temperatura de regeneración, usualmente habrá mayor separación de H₂S que de CO₂. En caso de estar presente solamente el CO₂ en la solución de amina, la temperatura de regeneración será algo mayor que cuando se han absorbido ambos gases ácidos[17].
- Las soluciones de DEA tienden a generar productos de degradación e impurezas (entre los más comunes son dietanol piperazina ó DEP, sales residuales y tiosulfatos)[18].
- Las soluciones de DEA se separan fácilmente de los gases ácidos CO₂ y H₂S, en comparación con las soluciones de MEA, logrando una mejor regeneración[18].

La utilización de una u otra etanolamina varía también de acuerdo a la naturaleza del gas a tratar, es decir, de las concentraciones de gases ácidos que contenga la corriente de gas[17].

En general, la MEA se utiliza en la eliminación de gases ácidos del gas natural, y la DEA está recomendada para un gas de refinería que contiene mayores impurezas[17].

El proceso de eliminación de gases mediante el empleo de soluciones acuosas de alcanolaminas se utiliza en plantas petroquímicas en todo el mundo, con diversas capacidades y variadas concentraciones de gases ácidos. En México existen varias plantas realizando el tratamiento de gas natural utilizando MEA ó DEA en solución acuosa.

La Figura 1. muestra un esquema del proceso típico de endulzamiento de gas natural en la industria petrolera, utilizando una solución acuosa de monoetanolamina.

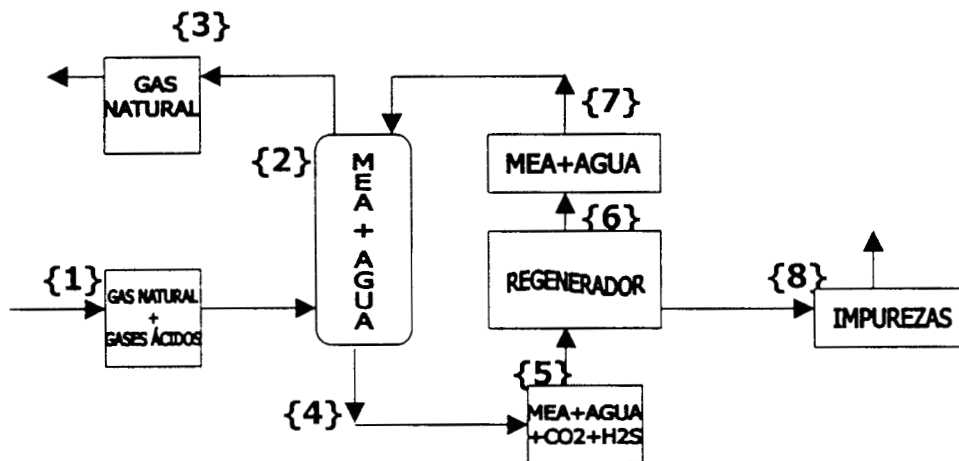
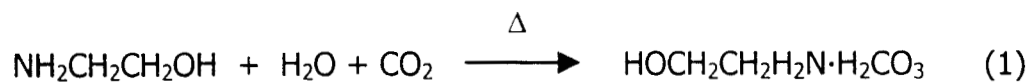


Fig.1. Proceso para una unidad típica de endulzamiento de gas natural.

El flujo de gas natural con impurezas de H_2S y CO_2 , entra a una cámara de lavado {1}, en donde se eliminan las impurezas líquidas, y entra posteriormente a la torre de extracción de gases ácidos {2} en donde se encuentran los flujos de gas natural y la mezcla acuosa de MEA-agua en contracorriente.

Las reacciones químicas que se efectúan en este proceso son los siguientes[2]:



En la parte superior de la torre obtenemos el gas natural libre de H_2S y CO_2 , que pasa primero por otra cámara de lavado de impurezas líquidas {3}. En la parte inferior de la torre de extracción obtenemos el flujo de la solución de MEA-agua conteniendo los gases ácidos a una temperatura alrededor de 58°C {4}. La solución de MEA rica en gases ácidos se calienta antes de entrar a un regenerador {5}. Una vez regenerada la solución de MEA, es enfriada mediante un intercambiador de calor, a la temperatura requerida (aproximadamente 32°C) {6}, para su reutilización en el proceso {7}. Las impurezas se tratan a parte, para su separación y diversos usos {8}.

Los procesos destinados a usar solventes como la monoetanolamina, requieren de datos termofísicos lo más preciso posible, sin embargo, hay pocos datos publicados en la literatura a pesar de la importancia que tienen industrialmente. En general, también se tiene un especial interés por las mezclas acuosas de etanolaminas debido a su gran habilidad para formar enlaces de hidrógeno. Algunas de las propiedades físicas de la monoetanolamina y del agua que se pueden encontrar en la literatura se muestran en las tablas I y II respectivamente. a menos que se especifique otra cosa, estas propiedades están dadas bajo condiciones de presión atmosférica (760 mmHg).

PESO MOLECULAR g/mol ^[1,19]	DENSIDAD 293°K ^[1,19] g/cm ³	PUNTO DE EBULLICIÓN ^[1,20] K	PUNTO DE FUSIÓN ^[20] K	DENSIDAD CRÍTICA ^[20] g/cm ³	TEMP. CRÍTICA ^[20] K	PRESIÓN CRÍTICA ^[20] BAR	VISCOSIDAD A 298°K ^[1] CP
61.084	1.018	443.5	283.5	0.3116	614	44.5	19

TABLA I. Propiedades físicas de la *monoetanolamina*.

PESO MOLECULAR g/mol ^[20]	DENSIDAD 293°K ^[20] g/cm ³	PUNTO DE EBULLICIÓN ^[1,20] K	PUNTO DE FUSIÓN ^[20] K	DENSIDAD CRÍTICA ^[20] g/cm ³	TEMP. CRÍTICA ^[20] K	PRESIÓN CRÍTICA ^[20] BAR	VISCOSIDAD A 298°K ^[20] CP
18.015	0.998	373.2	273.2	0.3155	647.3	221.2	0.90

TABLA II. Propiedades físicas del **agua**.

1.4. MÉTODOS DE SIMULACIÓN.

Antes de que las simulaciones por computadora aparecieran, se usaban teorías que daban una descripción aproximada de la sustancia molecular de interés para predecir sus propiedades (por ejemplo: la ecuación de Van der Waals para los gases densos).

Los métodos de simulación requieren de las interacciones moleculares para la obtención de propiedades macroscópicas. Por un lado, podemos comparar las propiedades calculadas del modelo de un sistema con aquellas obtenidas experimentalmente; en el caso en el que nuestros datos no coincidan con el valor experimental, nos muestra que nuestro modelo de potencial propuesto es inadecuado, esto significa que debemos mejorar la estimación en las interacciones moleculares.

Por otro lado podemos comparar el resultado de una simulación del modelo de un sistema dado con las predicciones de una teoría aproximada aplicada al mismo modelo; si encontramos que la teoría y la simulación no producen los mismos resultados, podremos saber que la teoría no es precisa. Así en este caso, la simulación por computadora juega el papel del experimento diseñado para probar la teoría. Esta aplicación de la simulación ha tenido gran importancia en la revisión de teorías y ha cambiado la forma en la cual se construyen nuevos modelos teóricos[21].

Las simulaciones por computadora nos permiten obtener propiedades macroscópicas de interés experimental (coeficientes de transporte, propiedades termodinámicas, etc) a partir de las propiedades microscópicas de un sistema (la masa de los átomos, las interacciones entre ellos, la geometría molecular, etc.).

Las simulaciones por computadora son de interés tanto académico, como en aplicaciones tecnológicas[22].

Son una herramienta importante en el estudio de las propiedades y comportamiento de fluidos moleculares, los cuales pueden ser tan complejos como las proteínas y los ácidos nucleicos. Existe una gran variedad de técnicas de simulación que hacen posible el estudio energético, estructural y dinámico de sistemas moleculares.

Los estudios de una simulación molecular son constantemente comparados con datos experimentales para estimar la validez y confiabilidad de los modelos de potencial, o bien, para modificarlos, con el fin de mejorar la representación del comportamiento y propiedades del sistema molecular de interés[23].

Los recursos computacionales han llegado a ser tan poderosos como para simular sistemas con miles de átomos usando modelos de potencial realistas.

Existen varios métodos de simulación que hacen posible el estudio de sistemas moleculares. Los métodos que han sido más utilizados son: el de *Monte Carlo* (MC) y el de *Dinámica Molecular* (DM).

Los métodos *Monte Carlo* (MC) son probabilísticos. La evolución del sistema durante la simulación está definida por una ley de probabilidades bien establecida. Los átomos se mueven aleatoriamente durante el transcurso de la simulación. Con esta técnica es posible estudiar sistemas complejos en una ó varias fases, como el equilibrio líquido-vapor y el equilibrio líquido-líquido [24].

El método de *Dinámica Molecular* (DM), consiste en la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema de N-partículas interaccionantes[23]. Este método es determinístico: dadas las posiciones y velocidades iniciales de los átomos en el sistema, la evolución de las moléculas con respecto al tiempo estará completamente determinada.

El cálculo del movimiento de los átomos se realiza estimando todas las fuerzas que actúan entre los átomos en una configuración dada. Los átomos se moverán en tiempos del orden de 1 fseg. Una vez que estas nuevas posiciones han sido calculadas, el proceso se repite hasta llegar al equilibrio[23].

Los promedios de las propiedades macroscópicas se miden a partir de esta etapa. DM es el método utilizado para estimar propiedades dependientes del tiempo.

Para desarrollar una simulación de DM de sistemas moleculares se requiere conocer los potenciales de interacción intramoleculares e intermoleculares. Éstas funciones de potencial deben describir propiamente las interacciones en los sistemas modelados. Los potenciales de interacción sirven para calcular las fuerzas entre las partículas del sistema. La forma de las funciones de potenciales de interacción intramoleculares [25,26] e intermoleculares [26,27] son diversas y se encuentran reportadas en diferentes fuentes[21,22,25-27].

Los potenciales intramoleculares, se pueden obtener mediante métodos experimentales, como la difracción de rayos X o por métodos teóricos, como los de la química cuántica.

Para los potenciales intermoleculares, los métodos de obtención pueden ser:

- Experimentales: mediante relaciones entre los parámetros del potencial con el segundo coeficiente virial o las viscosidades[28].
- De simulación molecular: mediante el ajuste de la función del potencial para reproducir propiedades tales como: la presión, la función de distribución radial en líquidos y gases, o las densidades de coexistencia en el equilibrio líquido-vapor[29,30].
- De la química cuántica: mediante cálculos de la energía potencial entre átomos de diferentes moléculas[31,32].

Para realizar estudios de simulación molecular en mezclas acuosas de alcanolaminas se requiere conocer los potenciales de interacción de los componentes puros. Para el agua existen potenciales de interacción que reproducen razonablemente bien resultados experimentales en fase líquida [33-35] y en el equilibrio líquido-vapor [36].

En particular, cuando estudiemos soluciones acuosas de monoetanolamina, usaremos el potencial efectivo del agua conocido como SPC/E 'extended simple point charge' [35]. Este potencial modela al agua como 3 sitios cargados, es ampliamente usado para simular agua y no es muy costoso en términos de tiempo de CPU en una simulación.

Para monoetalamina existe, hasta nuestro conocimiento, sólo un trabajo de simulación en fase líquida realizado por Button et al. [37]. En ese trabajo se estudia la formación de puentes de hidrógeno de MEA. Sin embargo, no hay comparación con datos experimentales, la suma de las cargas reportadas para cada sitio no es cero, como debería ser para que la molécula fuera electroneutra, y las interacciones electrostáticas las aproximan usando una función que convierte al potencial electrostático en uno de corto alcance.

Por tanto, no es posible saber si su modelo de potencial representa correctamente las interacciones en el sistema real.

Para determinar y validar el potencial de interacción de la monoetalamina, haremos uso de los métodos de la química cuántica y de simulación molecular.

El modelo de MEA propuesto en este trabajo consiste de siete sitios cargados e incluye explícitamente la geometría molecular, como se verá en el capítulo II. La geometría, las interacciones intramoleculares entre átomos en una molécula y las cargas de cada sitio en la molécula son determinadas con los métodos de la química cuántica.

El potencial consiste de interacciones intramoleculares e intermoleculares.

Las interacciones intramoleculares se representan por medio de funciones cuadráticas en los ángulos de enlace que modelan la vibración de los ángulos y por medio de funciones periódicas para describir las torsiones de los ángulos diedros. La interacción entre átomos de moléculas diferentes, el potencial intermolecular, consiste de una contribución de corto alcance dado por el potencial de Lennard Jones y otra de largo alcance dado por el potencial de Coulomb.

Ajustamos las cargas para reproducir el momento dipolar experimental en fase gaseosa de MEA.

Como punto de partida, usamos los parámetros del potencial de Lennard Jones reportados por Button et al.[37].

Una vez que la forma funcional del potencial ha sido definida y los parámetros involucrados han sido determinados, se procedió a validar el potencial de la MEA usando métodos de simulación molecular para determinar propiedades termodinámicas.

Para validar el potencial de interacción en MEA, aplicaremos un método de simulación que permita estudiar el equilibrio líquido-vapor, de esta forma obtendremos información tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida.

Existen varios métodos de simulación que permiten estudiar el equilibrio entre fases, entre ellos están el método de integración termodinámica [38], el del ensamble de Gibbs [22,38], el del ensamble expandido de Gibbs [22], el de Gibbs-Duhem [22], el de dinámica molecular canónico y el de Monte Carlo en el conjunto canónico [21,22,27,39]. Con varios de estos métodos es posible simular directamente el equilibrio entre fases y construir la curva de coexistencia con muy pocas simulaciones.

En este trabajo usamos el método de dinámica molecular en el conjunto canónico para estudiar la MEA tanto en fase líquida como en el equilibrio líquido-vapor. Este método ha sido utilizado para estudiar la interface líquido-vapor de sistemas con un solo componente así como mezclas binarias [40-43].

En fase líquida se obtuvieron las funciones de distribución radial para estudiar la formación de los puentes de hidrógeno en el sistema y comparar los resultados con los obtenidos por Button et al. [37]

En el equilibrio líquido-vapor se obtuvieron las densidades de coexistencia además de la tensión superficial en función de la temperatura. Se construyó el diagrama de coexistencia en una región de temperaturas que van del punto triple al punto crítico.

La densidad del líquido a 298 K es 0.5% menor a la experimental[1,19]. La temperatura y densidad crítica simulada son 580 K y 0.3200 g/cm³ respectivamente, mientras que los resultados experimentales [20] son 614 K y 0.3116 g/cm³.

Para la tensión superficial se obtiene un excelente acuerdo entre los datos experimentales existentes y los obtenidos con dinámica molecular. A la temperatura de 323 K el resultado de DM es 43.2 mN/m contra el dato experimental de 44.81 mN/m [44].

1.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Kirk Othmer. Enciclopedia *De Tecnología Química*. John Wiley & sons. **II**. 4a.EDICIÓN. USA. 1987. 1-19.
- [2] *NIST*, Chemistry Webbook, Standard Reference Data Base Number, 69. 1998, Release. <http://webbook.nist.gov>
- [3] Campbell J.M, Lilly L., Maddox R. *Gas Conditioning And Processing*. USA. USA. 1989. **IV**. Capítulos 3 Y 4.
- [4] *The Sigma Aldrich.Library*. USA . 1998. **I** . A-L.1547.
- [5] Diguillo Ralph M., McGregor William L., Teja Aryn S. *J.Chem.Eng.Data*. 1992. **37**. 242-245.
- [6] Diguillo Ralph M., Lee Rong-Jwyn, Schaefer Steven T., Brasher Laura L., Teja Aryn S. *J.Chem.Eng.Data*. 1992 . **37** . 239-242.
- [7] Rinker E.B., Oelshlager D.W., Colussi A.T., Henry K.R., Sandal O.C. *J.Chem.Eng.Data*. **39**. 392-395.
- [8] Chuyuan-Chung Chen, Andrew N.G. *Hydrocarbon Processing*. Abril, 1990. 122-125.
- [9] Blauwhoff P.M., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P. *Chemical Engineering Science*. 1984. **39**. 207-225.
- [10] Álvarez-Fuster C., Midoux N., Laurent A., Charpentier J.C. *Chemical Engineering Science*. 1980. **33**. 1717-1723.
- [11] Isaacs Erza E., Otto Fred D., Mather Alan E. *J.Chem.Eng.Data*. 1980. **25**. 118-120.
- [12] Burgess Antony W., Shipman Lester L., Namenoff Raphael A., Scheraga Harold A. *Journal Of The American Chemical Society*. 1976. **98**. 23-29.
- [13] Gunde R., Ažman A. *Journal Molecular Structure*. 1975. **27**. 212-215.

- [14] Random L., Lathan W.A., Hehre W.J., POPLE J.A. Journal Of The American Chemical Society. 1973. **95** . 693-698.
- [15] Alsenoy C.Van. Journal Of Molecular Structure (THEOCHEM). 1986. **136**. 77-91
- [16] Kelterer Anne-Marie, Ramek Michael. Journal Of Molecular Structure (TEOCHEM). 1991. **232** . 189-201
- [17] Wuithier Pierre. *Le Pétrole, Raffinage Et Génie Chimique*. TECHNIP, Paris. 2ème Edition. 1965. **I**. 884-889.
- [18] *TESIS*: I.Q. "Análisis De Los Procesos De Endulzamiento De Gas Natural". Ernesto De Jesús Chávez Pérez. México,D.F. Facultad De Química. UNAM. 1980. 11-15.
- [19] *Handbook Of Data On Organic Compounds*. USA. 1995. 3th.Edition. 2670.
- [20] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.. *Propierties Of Gases And Liquids* Mc GrawHill, USA. 4th.Edition. 1987. 667-669, 679-681.
- [21] Hale J.M. *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc. USA. 1992. Capítulos 1 Y 2.
- [22] Frenkel Daan, Smit Berend. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, USA. 1996. CHAPTER 4.
- [23] Lipkowitz Kenny B., Bond Donald B. *Review In Computational Chemistry*. VCH, USA.1990. **I**. 295-301.
- [24] Heermann Dieter W. *Computer Simulation Methods In Theoretical Physics*. Springer-Verlag Berlín. Second edition. Germany. 1990. 8-12, 13-16,51,62.
- [25] Forester T.R., Smith W. *The DL_POLY_2.0 User Manual*. CCLRC, Daresbury Laboratory.Warrington WA4 4AD, England. Version 2.0 Diciembre, 1995.
- [26] Lipkowitz Kenny B., Bond Donald B. *Review In Computational Chemistry*. VCH, USA. 1990. **II**. 81-165.

- [27] Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulations Of Liquids*. Llerendon, Press Oxford. UK. 1994. Capítulos 1-5.
- [28] Mas E.M., Lotrich V.F., Szalewicz K. *Journal Of Chemical Physics*. 1999. **110**. 6694-6701.
- [29] Smit B., Karaborni S., Siepmann J.I. *Journal Of Chemical Physics*. 1995. **102**. 2126-2140.
- [30] Lobaugh J., Voth G.A. *Journal Chemical Physics*. 1997. **106**. 2400-2410.
- [31] Meijer E.J., Sprik M. *Journal Of Chemical Physics*. 1996. **105**. 8684-8689.
- [32] Gianturco F.A., Paesani F., Laranjeira M.F., Vassilenko V., Cunha M.A. *Journal Chemical Physics*. 1999. **110**. 7832-7845.
- [33] Tironi Ilario G., Brunne Roger M., Van Gunsteren Wilfred F. *Chemical Physics Letters*. 1996. **250**. 19-24.
- [34] Barnes P., Finney J.L., Nicholas J.D., Quinn J.E. *NATURE*. 1979. **282**. 460-464.
- [35] Mizan T.I., Savage P.E., Ziff R.M. *J.Phys.Chem*. 1994. **98**. 13067-13076.
- [36] Alexandre J., Tildesley D.J. *J.Chem.Phys*. 1995. **102**. 4574-4583.
- [37] Button J.K., Gubbins K.E., Tanaka H., Nakanishi K. *Fluid Phase Equilibria*. 1996. **116**. 320-325.
- [38] Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation In Chemical Physics*. Kluwer Academic Publishers. 1993. 138-145.
- [39] Rapaport D.C. *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University, Press. U.K. 1995. 1-74,263-314.
- [40] Harris Jonathan G. *J.Phys.Chem*. 1992. **196**. 5077-5086.
- [41] Taylor Rammona S., Garrett Bruce C. *J.Phys.Chem*. 1999. *B*. **103**. 884-851.
- [42] Matsumoto M., Takaoka Y. *J.Chem. Phys*. 1993. **98**. 1464-1472.

- [43] Alejandro J., Tildesley D.J., Chapela G. *Molecular Physics*. 1995. **85**. 651-663.
- [44] Vázquez gonzalo, Álvarez Estrella, Navaza José M., Rendo Raquel, Romero Eva. *J.Chem.Eng.Data*. 1997. **42**. 57-59.

CAPÍTULO II. POTENCIALES DE INTERACCIÓN.

Las fuerzas que actúan entre los átomos se conocen como fuerzas de interacción, las cuales determinan las propiedades y la estructura de la materia en sus diferentes fases. Pueden ser *intramoleculares* o *intermoleculares* [1].

Las interacciones *intramoleculares* se llevan a cabo entre los átomos que componen la molécula. Las interacciones intermoleculares se producen entre átomos de diferentes moléculas.

En una simulación molecular hacemos uso de potenciales de interacción los cuales están relacionados con las fuerzas de interacción mediante expresiones analíticas.

En este trabajo, para iniciar el estudio de la molécula de MEA, se utilizó el modelo de pseudoátomos para los grupos CH_2 . Así, nuestra molécula tiene siete sitios cargados, como se muestra en la figura 1-II:

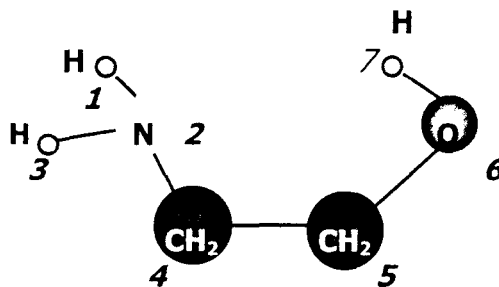


Fig.1-II. Agrupación de átomos en la MEA.

<u>GRUPO</u>	<u>SITIO</u>
OXÍGENO	6
HIDRÓGENO	1,3,7
GRUPO CH_2	4,5
NITRÓGENO	2

2.1. POTENCIALES INTRAMOLECULARES.

Los potenciales intramoleculares son debidos a las interacciones entre los átomos de la misma molécula. En esta sección describiremos los potenciales de distancias de enlace, ángulos de valencia y ángulos diedros.

2.1.1. DISTANCIAS DE ENLACE.

La distancia de enlace intramolecular, es la distancia a la cual están unidas la partícula i con la partícula j en una misma molécula, como se muestra en la figura 2-II.

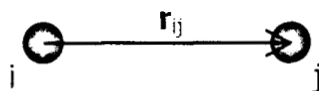


Fig. 2-II. Vector de enlace entre dos átomos en una molécula.

El potencial de las distancias de enlace para la mayoría de las moléculas, está representado por la ecuación:

$$U_{DE} = \frac{1}{2} K_{DE} (r_{ij} - r_0)^2 \quad 1-II$$

donde r_0 es la distancia de enlace de equilibrio entre la partícula i y la partícula j , r_{ij} es la distancia de enlace entre la partícula i y la partícula j , y la K_{DE} es la constante de enlace o de elasticidad, pues esta ecuación es similar a la ley de Hooke[2]. Las distancias de equilibrio r_0 se obtienen generalmente por rayos X; y las constantes de elasticidad o de enlace, pueden obtenerse mediante cálculos numéricos comparando los resultados con frecuencias de microondas experimentales. Estos parámetros pueden también obtenerse mediante los métodos de química cuántica.

Para calcular el movimiento de las partículas, es necesario calcular las fuerzas sobre cada partícula, las cuales se obtienen mediante:

$$F_i = - \frac{\partial U_{DE}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad 2-II$$

donde F_i es la fuerza sobre la partícula i , debida a la partícula j .

Las ecuaciones de las fuerzas sobre la partícula i y j se obtienen en el apéndice AI. Apesar de que en este trabajo no utilizamos este tipo de potencial, consideramos importante describirlo para dar a conocer las expresiones de las fuerzas de interacción en dos cuerpos. Sabemos que las interacciones causadas por las distancias de enlace, no afectan las propiedades termodinámicas del sistema que se está analizando, por lo que en nuestra simulación de dinámica molecular involucramos al algoritmo SHAKE el cual nos permite mantener las distancias de enlace fijas respecto a las de equilibrio.

El algoritmo SHAKE permite usar tiempos de integración mayores que usando el potencial armónico. Las ecuaciones de las fuerzas restauradoras sobre la partícula i y j que se calculan en SHAKE, se obtienen en el apéndice AI1 de este capítulo.

2.1.1.1. RESULTADOS DE DISTANCIAS DE ENLACE EN LA MEA.

Las distancias de enlace se mantuvieron fijas mediante el algoritmo SHAKE.

En la tabla 1-II se muestran las distancias de enlace r_0 experimentales [3] y las calculadas mediante química cuántica.

Tipo	r_o (experimental) Å	r_o (calculada) Å
C-C	1.530	1.520
C-N	1.469	1.460
C-O	1.425	1.395
C-H	1.090	1.087
N-H	1.014	1.000
O-H	0.960	0.944

Tabla 1-II. distancias de enlace de los diferentes grupos de la **MEA**.

Como se ve en la tabla 1-II, las predicciones hechas por los métodos de química cuántica reproducen los resultados experimentales.

En la tabla 2-II se muestran las distancias de enlace r_o experimental [4] del agua.

Tipo	r_o (Å)
H-O	1.0

Tabla 2-II. Distancias de enlace experimental para el **agua**.

2.1.2. ÁNGULOS DE VALENCIA.

Un ángulo de valencia θ entre los átomos $i-j-k$, está definido entre los enlaces $i-j$ y $j-k$ como se muestra en la figura 3-II.

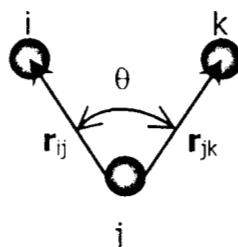


Fig.3-II. Ángulo de valencia y vectores asociados.

Ya que el valor de un ángulo de valencia se encuentra alrededor de un valor particular, es suficiente en muchas aplicaciones usar una representación armónica (en forma similar al del potencial de distancia de enlace):

$$U_{\text{val}}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} K_{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad 3-II$$

donde K_{θ} es la constante de vibración, θ_{ijk} es al ángulo que forman las partículas i , j y k , y θ_0 es el valor del ángulo de valencia de equilibrio. Este potencial describe las interacciones debidas a las vibraciones de los ángulos de enlace entre los átomos especificados. Los valores típicos para los ángulos de equilibrio y sus constantes de ángulo de enlace se pueden obtener por rayos X de alta resolución, también por datos espectroscópicos o por cálculos ab initio.

Las constantes K_{θ} para los diferentes ángulos de valencia en este trabajo se obtuvieron mediante métodos cuánticos ab initio usando el paquete Gaussian 94 [5] con la base STO-3G [6]. Los resultados de estos cálculos para la molécula monoetanolamina, se reportan en la siguiente sección de este capítulo.

Las expresiones para calcular las fuerzas debidas a la vibración del ángulo de enlace se encuentran reportadas en el apéndice AI2, de este capítulo.

2.1.2.1. RESULTADOS DE LOS POTENCIALES DE ÁNGULO DE VALENCIA PARA LA MEA.

Las constantes de vibración K_{θ} , en el análisis de ángulos de valencia para la molécula de monoetanolamina, las obtuvimos por medio del paquete Gaussian 94, mediante el cual realizamos cálculos Hartree Fock con la base mínima STO-3G [6].

Realizamos cálculos del mismo tipo para varias conformaciones. Las energías las obtuvimos para un intervalo de ± 10 grados del ángulo de valencia respecto al ángulo de valencia de equilibrio. De esta forma obtuvimos una curva de energía en función del ángulo de valencia.

Para obtener las constantes de vibración, las cuales se indican en la tabla 3-II, los datos obtenidos con el paquete Gaussian 94 fueron ajustados con el paquete computacional XMGR [7] a una función cuadrática. En esta tabla también se indican los ángulos de valencia experimentales[3].

GRUPO	K_{θ} (K/rad ²)	θ_0 (GRADOS)	$\theta_{0,EXPERIMENTAL}$ (GRADOS)
H-N-H	64,7696.57	108.48	-
H-N-C	76,164.39	110.36	112
N-C-C	121,761.97	116.68	112
C-C-O	131,550.93	107.30	112
C-O-H	71,869.88	106.80	108.3

Tabla 3-II. Constantes de fuerza para los ángulos de valencia (MEA).

En la tabla 4-II, se muestra el ángulo de valencia de equilibrio del agua[4]. Estos son los parámetros que usaremos en la simulación de soluciones acuosas.

Ángulo	K_{θ} (K/rad ²)	θ_0 (K)
H-O-H	46,066.875	109.47

Tabla 4-II. Ángulo de valencia experimental para el agua.

En la figura 4-II, se muestran los potenciales de valencia ya ajustados para la monoetanolamina. Aunque utilizamos valores de ángulo de valencia entre ± 10 grados respecto al ángulo de equilibrio, en la figura 4-II se muestra un intervalo mayor, con el fin de poder representar todas las curvas ajustadas en una sola gráfica.

POTENCIALES DE ÁNGULOS DE VALENCIA

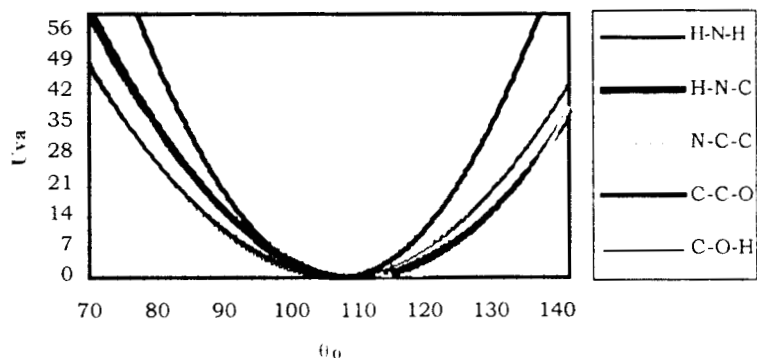


Figura 4-II. Potenciales de ángulos de valencia ajustados.

2.1.3. ÁNGULOS DIEDROS.

Formalmente el ángulo diedro ϕ entre cuatro átomos i, j, k y n , está definido como el ángulo entre el plano que forman los átomos $i-j-k$, (marcado por una línea continua) y el plano que forman los átomos $j-k-n$ (marcado con línea discontinua).

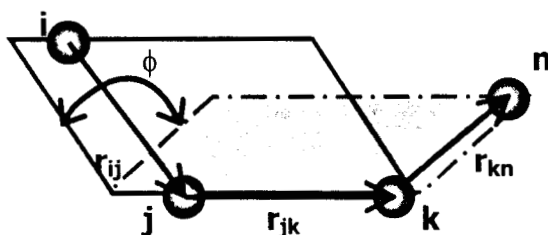


Figura 3-II. Ángulo diedro y vectores asociados.

Los ángulos diedros también son conocidos como ángulos de torsión. El ángulo diedro igual a cero nos da como resultado una conformación *cis* y cuando mide 180° , la conformación que se tiene es *trans*.

La forma funcional estándar para representar la energía potencial para una rotación torsional fue introducida por Pitzer mediante una función periódica [8]. En este trabajo usamos un potencial del ángulo diedro que tiene la siguiente forma:

$$U_{AD} = \sum_{n=0}^5 A_n \cos^n \phi_{ijkn} \quad 4-II$$

En este potencial torsional de Ryckaert y Bellemans [9], ϕ_{ijkn} es el ángulo de torsión entre los cuatro átomos definido de acuerdo a la convención de que la configuración de mínima energía **trans** es cuando $\phi_{ijkn} = 0$ y no 180° . A_n son constantes que se pueden obtener mediante métodos de la química cuántica.

Para obtener las constantes A_n en la ecuación (4-II), hicimos cálculos ab-initio utilizando Gaussian 94 con una base STO-3G.

Los resultados de estos cálculos para la molécula monoetanolamina, se reportan en la sección 2.1.3.1.

Para la obtención de las fuerzas de torsión, se tienen que calcular las fuerzas sobre cada partícula involucrada en el ángulo de torsión. Las expresiones usadas para calcular las fuerzas se encuentran en el apéndice AI3, al final de este capítulo.

2.1.3.1. RESULTADOS DE LOS POTENCIALES DE ÁNGULOS DIEDROS PARA LA MEA.

Se obtuvo la energía para diferentes conformaciones que difieren 10 grados una de otra para cada torsión en la molécula y los resultados se ajustaron a un polinomio de la forma de la ecuación (4-II). Las constantes A_n se obtuvieron a partir de este ajuste.

En la tabla 5-II se muestran los resultados de las constantes de ajuste obtenidas para las diferentes barreras de rotación de la monoetanolamina.

	N-C-C-O ϕ_1	C-C-O-H ϕ_2	C-C-N-H ϕ_3
A0	1106.49	1943.73	1795.46
A1	2138.57	2302.59	1329.17
A2	2838.57	-335.30	-285.31
A3	-4426.86	-1636.87	-3042.66
A4	-2000.71	-14.43	51.82
A5	1602.44	-186.10	242.38

Tabla 5-II. Constantes de ajuste para las barreras de rotación. Las unidades de las constantes A_n son K.

Estas barreras de rotación están de acuerdo con las reportadas en los estudios sobre la conformación más estable de la monoetanolamina (los valores de los tres ángulos diedros es $\phi_1 = 130^\circ$, $\phi_2 = 238^\circ$ y $\phi_3 = 134$, y una distancia experimental entre el O---N en la misma molécula de 2.81Å, con un momento dipolar de 3.05 D [10].

En la figura 5-II se muestran las barreras de rotación obtenidas mediante Gaussian 94 [5] (curva sin ajustar) y con la ecuación 4-II (curva ajustada), para el ángulo diedro H-N-C-C. En la figura 6-II, se muestran los potenciales para los tres ángulos diedros ajustados al polinomio de la ecuación 4-II.

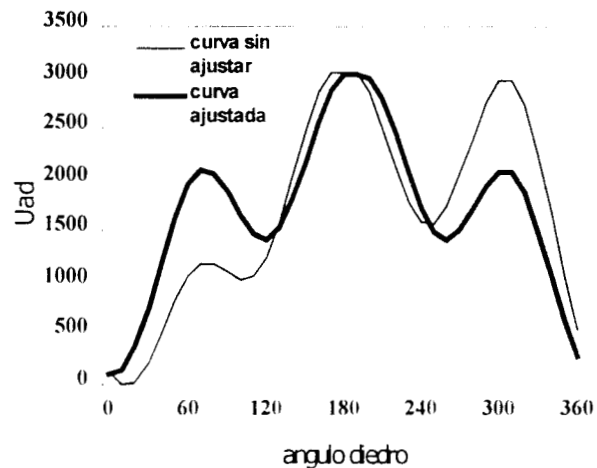


FIG.5-II. Barreras de rotación para el ángulo diedro H -N-C- C.

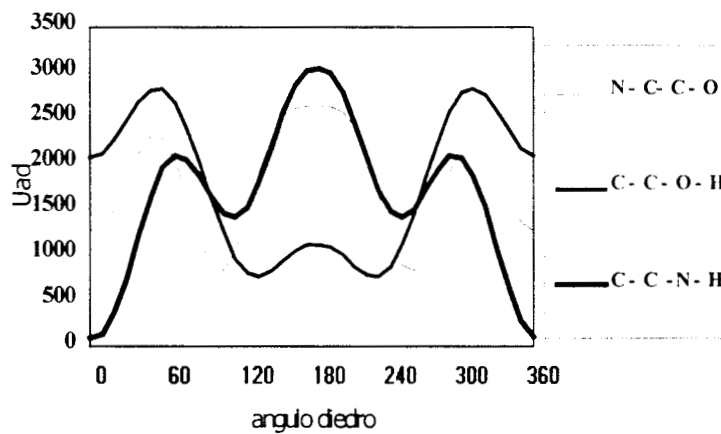


FIG.6-II. Barreras de rotación ajustadas para los tres ángulos diedros de la monoetanolamina en nuestro modelo.

2.2. POTENCIALES INTERMOLECULARES.

Las propiedades termodinámicas de cualquier sustancia pura o de una mezcla, están determinadas principalmente por las fuerzas de interacción intermoleculares que actúan entre las moléculas del sistema[11].

Existen diferentes tipos de interacciones intermoleculares:

- 1). Interacciones *electrostáticas* entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuadrupolos o multipolos más grandes.
- 2) Interacciones *por fuerzas de inducción*, debidas a las fuerzas entre un dipolo permanente (o cuadrupolo) y un dipolo inducido.
- 3) Interacciones *por fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión) y repulsión* entre moléculas no polares.
- 4) Interacciones debidas a *fuerzas químicas* permitiendo la compleja formación y asociación de sustancias . Entre las más comunes de estas interacciones están los puentes de hidrógeno.

Las *interacciones intermoleculares* se pueden clasificar como interacciones de corto y de largo alcance[1]. Las interacciones de corto alcance son aquellas producidas por las fuerzas van der Waals y las interacciones de largo alcance son producidas por fuerzas electrostáticas.

Hemos descrito brevemente la clasificación de las interacciones intermoleculares; ahora describiremos algunos potenciales de interacción intermolecular, los cuales consideran la interacción entre átomos de diferentes moléculas.

Entre los potenciales de corto alcance podemos mencionar los siguientes: el potencial de Buckingham [2,11] y el potencial de Lennard Jones[2,11,12].

El potencial de largo alcance más común es: el potencial de Coulomb ($\sim 1/r$), donde r es la distancia entre las partículas [2,12-15].

2.2.1. POTENCIAL DE LENNARD JONES.

El potencial de Lennard Jones es un potencial de corto alcance, el cual relaciona la energía potencial de dos moléculas respecto a su distancia de separación en términos de dos parámetros: de σ , que es una medida del diámetro de los sitios que interaccionan, la cual es igual a la separación intermolecular cuando el potencial es cero y de ϵ que es un parámetro que representa la medida de la atracción entre los sitios en moléculas distintas[11].

El potencial de Lennard-Jones que involucra los parámetros σ y ϵ , está dado por,

$$U_{LJ}(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 5-II.$$

El primer término en el potencial es repulsivo y el segundo es atractivo. El término atractivo es una medida de las fuerzas de dispersión

La representación gráfica de este potencial se encuentra en la figura 7-II.

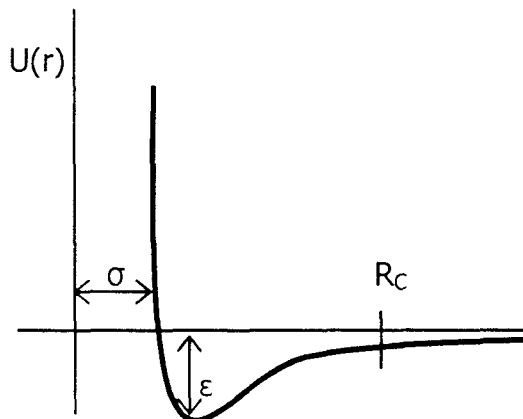


Fig. 7-II. Potencial de Lennard-Jones.

En una simulación con DM, es común utilizar el procedimiento del potencial truncado y ajustado, tal que el potencial depende del radio de corte:

$$U_{TA}(r) = \begin{cases} U_L(r) - U_L(R_c) & r \leq R_c \\ 0 & r > R_c \end{cases} \quad 6-II$$

La expresión anterior corresponde a un potencial de Lennard-Jones truncado y ajustado $U_{TA}(r)$, es decir, utilizamos el potencial de Lennard-Jones hasta una cierta distancia, la cual llamamos radio de corte (R_c). La ventaja de utilizar este procedimiento es que las fuerzas intermoleculares tienen siempre un valor finito. Para radios de corte grande, el potencial truncado se aproxima al potencial completo. Cuando utilizamos este tipo de potencial truncado, los valores de propiedades termodinámicas como la tensión superficial, tienen que corregirse mediante la llamada corrección de largo alcance (CLA), como veremos en la sección 3.3.4, del capítulo 3.

Las expresiones de las fuerzas sobre la partícula i debido a este potencial se calculan en el apéndice AI4 de este capítulo.

2.2.2. POTENCIAL COULÓMBICO.

El potencial Coulómbico es un potencial de largo alcance, describe contribuciones electrostáticas entre moléculas.

Para tomar correctamente estas interacciones hay varias técnicas que pueden usarse en simulaciones numéricas. Una de éstas son las sumas de Ewald las cuales fueron introducidas hace más de 70 años [15] como una forma de sumar eficientemente las interacciones electrostáticas entre las partículas en la celda central y todas sus imágenes periódicas [12].

Para un sistema de N moléculas que ocupan un volumen V y en donde cada molécula contiene n_i cargas, la energía potencial electrostática de acuerdo a la suma de Ewald está dada por[15-17]:

$$\begin{aligned}
 U = & (2\pi/V) \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \\
 & + 1/2 \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb}) / r_{iajb} - (\kappa / \sqrt{\pi}) \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \\
 & - 1/2 \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{jb} \operatorname{erf}(\kappa r_{iajb}) / r_{iajb} \qquad \qquad \qquad 7-II
 \end{aligned}$$

donde $\operatorname{erfc}(x)$ ¹ es la función error complementaria, $\operatorname{erf}(x)$ es la función error y κ es un parámetro arbitrario de convergencia en el espacio real de interacción; q_{ia} es la carga del átomo a que pertenece a la molécula i , r_{iajb} es la distancia del átomo a de la molécula i , respecto al átomo j de la molécula b .

En la ecuación (7-II) se usan las siguientes definiciones:

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \qquad \qquad \qquad 8-II$$

$$Q(\mathbf{h}) = \exp(-h^2/4\kappa^2)/h^2 \qquad \qquad \qquad 9-II$$

$$\mathbf{h} = 2\pi (l/L_x, m/L_y, n/L_z), \quad \text{donde } l, m \text{ y } n \text{ toman valores de } 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty.$$

$$\mathbf{r}_{iajb} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_{jb} \qquad \qquad \qquad 10-II$$

L_x , L_y y L_z son los lados de la celda central de simulación.

Las expresiones de la fuerza sobre un átomo i debida a las interacciones electrostáticas, se describen en el apéndice A15.

¹ $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-u^2) du$

2.2.3. Puentes de Hidrógeno.

Las interacciones de puentes de hidrógeno se consideran como una de las más comúnmente encontradas en la termodinámica de soluciones. Se forma entre un átomo de hidrógeno (**H**) unido por un lado a un átomo (**X**) mediante un enlace covalente y por el otro se une mediante fuerzas electrostáticas a un átomo (**Y**) de alta electronegatividad formando el puente de hidrógeno el cual puede pertenecer a la misma o a otra molécula en el sistema formando el puente de hidrógeno: $X-H \cdots Y$. Estas interacciones corresponden a la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares respectivamente.

En la figura 8-II se muestra el tipo de interacción por puentes de hidrógeno en la MEA entre los átomos **X** y **Y** que son altamente electronegativos con el **H**.

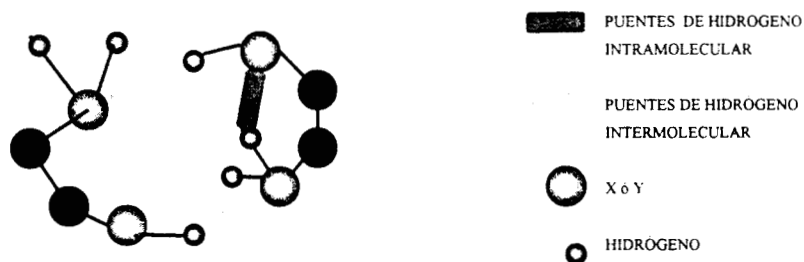


Figura.8-II. formación de puentes de hidrógeno en dos moléculas de MEA.

Las propiedades físicas de una sustancia se ven afectadas por la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares [11,19].

Las interacciones por puente de hidrógeno intermolecular cambian la masa, forma, estructura electrónica y el número de participantes en el enlace, mientras que las interacciones intramoleculares del puente de hidrógeno afectan únicamente la estructura electrónica de la molécula en la que se lleva a cabo dicho enlace [19].

En este trabajo se obtuvieron los puentes de hidrógeno intermoleculares de la MEA mediante la función de distribución radial descrita en la sección 3.3.2 del capítulo 3.

La discusión de resultados sobre los puentes de hidrógeno intermoleculares se reportan en la sección 4.1.1. del capítulo 4.

2.2.4. MÉTODOLÓGÍA Y PARÁMETROS UTILIZADOS PARA LA MEA EN LOS POTENCIALES DE LENNARD JONES Y COULÓMBICO.

En este trabajo el potencial lo representamos por un término de corto alcance donde las fuerzas de repulsión y dispersión son importantes. Esta contribución está dada por el potencial de Lennard Jones. Debido a que los sitios de la molécula están cargados, también utilizamos el potencial de Coulomb para representar las interacciones electrostáticas. Utilizamos el método de las sumas de Ewald para tratar estas interacciones. Esta metodología es una de las mejores herramientas para estudiar sistemas moleculares periódicos[12] donde los sitios están cargados.

$$U_{\text{INTER}}(r_{ij}) = \underbrace{U_L(r_{ij}) - U_L(R_C)}_{\text{POTENCIAL DE LENNARD JONES}} + \underbrace{U_{\text{EWALD}}}_{\text{POTENCIAL ELECTROSTÁTICO}} \quad 11\text{-II}$$

2.2.4.1. OBTENCIÓN DE CARGAS.

Para el cálculo de las cargas primero se obtuvo la geometría de la monoetanolamina mediante el programa SPARTAN [20] utilizando el método MM2.

Esta geometría se reoptimizó para realizar el cálculo de las cargas. En este caso utilizamos el paquete computacional Gaussian 94[5] con una base STO-3G. Aplicamos el criterio de potencial electrostático, produciendo un momento dipolar de 3.2588 D, muy cercano al valor del momento dipolar experimental de 3.05 D[11]. Reoptimizamos la geometría con un conjunto base mayor: 6-311+G(2d,p) [6]. Con este cálculo obtuvimos unas nuevas cargas que dieron un momento dipolar de 3.0442 D y reprodujeron la geometría experimental de la molécula de acuerdo a su conformación más estable[10]. También esta nueva conformación produjo una distancia entre los átomos Nitrógeno-Oxígeno de 2.86Å, que en comparación al dato experimental de 2.81Å [10], es significativamente cercano. Los resultados de los parámetros de Lennard Jones encontrados y las cargas calculadas se reportan en la tabla 6-II.

2.2.4.2. PARÁMETROS DE LENNARD JONES Y CARGAS.

Los parámetros ϵ y σ para el potencial de Lennard Jones de los diferentes átomos involucrados, se tomaron del artículo de Van Leeuwen et al.[21], obtenidos para alcoholes y del artículo de Button et al.[22] utilizados para la Monoetanolamina. Los parámetros de Lennard jones y las cargas para los sitios en la MEA y en el agua usados en este trabajo se indican en las tablas 7-II y 8-II respectivamente.

Sitios	σ (Å)	ϵ (K)	q (e)
H en N	2.5	0	0.347
N	3.25	85.51	-0.938
C	3.905	59.42	0.257
C	3.905	59.42	0.257
O	3.070	85.51	-0.644
H	1.5	0.0	0.374

Tabla 6-II. constantes para el potencial intermolecular de la MEA.

Sitio	σ (Å)	ϵ (K)	q (e)
H	0	0	0.4238
O	3.166	0.779	-0.8476

Tabla 7-II. Parámetros de Lennard Jones para el agua.

Para las interacciones entre átomos de diferente tipo, en moléculas diferentes, se utilizó la regla de mezclado de Lorentz-Berthelot [12]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = (1/2) (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}) \quad 12-II$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta})^{1/2} \quad 13-II$$

Las curvas de los potenciales para CC, N-N y O-O aparecen en la figura 9-II.

En la figura 10-II, se indican las contribuciones del potencial de Lennard-Jones y las electrostáticas para las interacciones entre el C y O. Podemos observar en esta curva la gran diferencia entre ambos, siendo el potencial de corto alcance la pequeña curva que apenas se alcanza a visualizar.

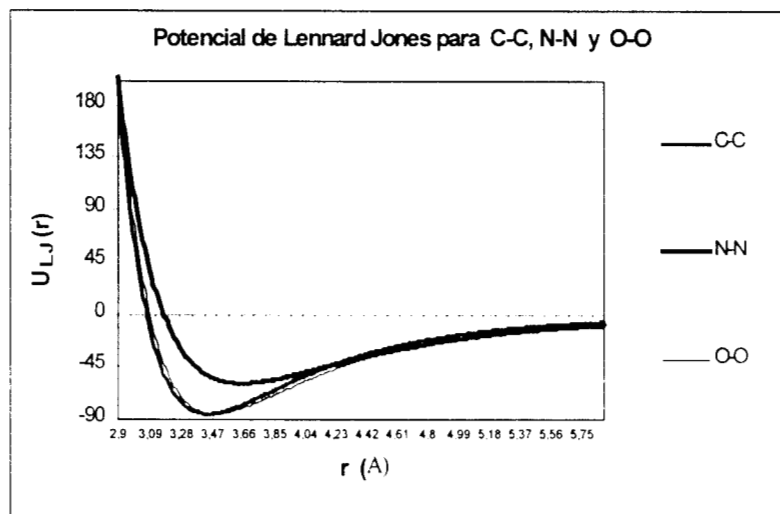


Figura 9-II. Potenciales de Lennard Jones para las diferentes interacciones intermoleculares en la MEA.

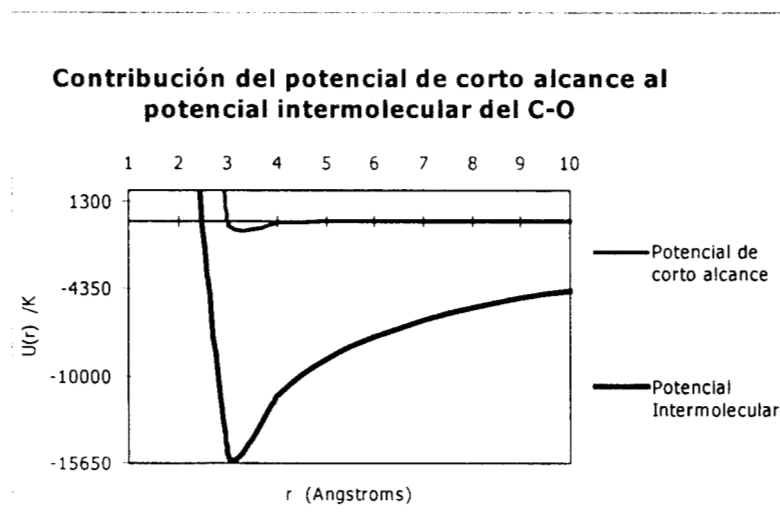


Figura 10-II. Comparación del potencial intermolecular Coulómbico y el de Lennard Jones para C-O.

APÉNDICE A. CÁLCULO DE FUERZAS.

En una simulación de Dinámica Molecular, la trayectoria de las partículas se obtiene a partir de las fuerzas que actúan sobre ellas. Las fuerzas de interacción sobre la partícula i , \mathbf{F}^i , se calculan como el gradiente de los potenciales de interacción, $U(r_i, r_j, r_k, \dots, r_n)$, de acuerdo a :

$$\mathbf{F}^i = -\nabla_i U(r_i, r_j, r_k, \dots, r_n) \quad 1-A$$

donde $r_i, r_j, r_k, \dots, r_n$, son las posiciones de los átomos involucrados en el potencial.

A continuación derivamos las expresiones de las fuerzas para los potenciales intramoleculares que involucran la vibración de la distancia de enlace, el ángulo de enlace, así como las debidas al ángulo diedro. También se derivan para el potencial intermolecular de Lennard-Jones y se presentan las expresiones de las fuerzas para el potencial coulombico utilizando las sumas de Ewald.

AI. DISTANCIAS DE ENLACE.

La función del potencial empleado para la vibración de las distancias de enlace es un potencial armónico:

$$U_{DE}(r_{ij}) = \frac{K_{DE}}{2} (r_{ij} - r_0)^2 \quad 1-AI$$

donde K_{DE} es la constante de fuerza y r_0 es la distancia de enlace de equilibrio.

La expresión para la fuerza en este potencial se obtiene mediante :

$$F^i = - \frac{\partial U_{DE}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad 2\text{-AI}$$

donde F^i es la fuerza sobre la partícula i debido a la partícula j , r_{ij} es la distancia de enlace entre la partícula i y la partícula j .

La componente de F_i en la dirección x es:

$$F_x^i = - \frac{\partial U_{DE}(r_{ij})}{\partial x_{ij}} = - \frac{\partial U_{DE}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_{ij}} \quad 3\text{-AI}$$

sabemos que :

$$r_{ij} = (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{1/2} \quad 4\text{-AI}$$

$$x_{ij} = x_i - x_j \quad 5\text{-AI}$$

Sustituyendo (1-AI) y (4-AI) en la ecuación (3-AI) :

$$F_x^i = - \frac{1}{2} K_{DE} \frac{\partial (r_{ij} - r_0)^2}{\partial r_{ij}} \frac{\partial (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{1/2}}{\partial x_{ij}} \quad 6\text{-AI}$$

Realizando las derivadas :

$$F_x^i = -\frac{1}{2} K_{DE} (2(r_{ij}-r_0)) \left(\frac{1}{2} (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{-1/2} (2x_{ij}) \right) \quad 7-AI$$

$$F_x^i = -K_{DE} (r_{ij}-r_0) \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \quad 8-AI$$

y la fuerza sobre la partícula j será :

$$F_x^j = -F_x^i \quad 9-AI$$

la ecuación 8-AI es la expresión final para calcular las fuerzas debido a la vibración de la distancia de enlace.

Como ya se mencionó en los capítulos II y III, en nuestras simulaciones mantenemos las distancias de enlace constantes por medio del algoritmo SHAKE. A continuación se obtienen las fuerzas restauradoras para mantener constante las distancias de enlace.

AI1. ALGORITMO SHAKE.

La ley de Newton esta definida como :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) \quad 1\text{-AI1}$$

donde m_i es la masa de la partícula i , $\ddot{\mathbf{r}}_i(t)$ es un vector que representa la aceleración de la partícula i y $\mathbf{F}_i(t)$ es la fuerza sobre la partícula i .

El algoritmo SHAKE requiere de fuerzas adicionales para mantener fija la distancia de enlace, las cuales se conocen como fuerzas restauradoras que representamos como $\mathbf{G}_i(t)$, por tanto la ecuación (1-AI1) queda :

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t) \quad 2\text{-AI1}$$

donde $\mathbf{G}_i(t)$ son las fuerzas restauradoras sobre la partícula i .

La restricción al estiramiento del enlace se representa mediante la ecuación :

$$\sigma_K(t) = |\mathbf{r}_K(t)|^2 - r_0^2 = 0 \quad 3\text{-AI1}$$

donde K es el enlace $i-j$ y r_0 es la distancia de enlace de equilibrio.

Las fuerzas restauradoras se representan mediante la ecuación :

$$\mathbf{G}_i(t) = -\lambda_K(t) \nabla_i \sigma_K(t) \quad 4\text{-AI1}$$

donde $\lambda_K(t)$ es un multiplicador indeterminado.

Tomando el gradiente de la ecuación (3-AI1) :

$$\nabla_i \sigma_K(t) = \frac{\partial \sigma_K}{\partial r_K} \frac{\partial r_K}{\partial r_i} = 2\mathbf{r}_K(t) \quad 5\text{-AI1}$$

Sustituyendo la ecuación (5-AI1) en la ecuación (4-AI1) nos da :

$$\mathbf{G}_i(t) = -2\lambda_K(t) \mathbf{r}_K(t) \quad 6\text{-AI1}$$

Del algoritmo de Verlet, obtenemos las posiciones sin las fuerzas de restauración :

$$\mathbf{r}_i'(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 7\text{-AI1}$$

Agregando a la ecuación (7-AI1) las fuerzas de restauración :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{G}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 8\text{-AI1}$$

Restando la ecuación (8-AI1) de (7-AI1) queda :

$$\mathbf{r}'_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t+\Delta t) = -\frac{\mathbf{G}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 9\text{-AI1}$$

Sustituyendo la ecuación (6-AI1) en (9-AI1) :

$$\mathbf{r}'_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \frac{2\lambda_K(t)\mathbf{r}_K(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 10\text{-AI1}$$

Si definimos :

$$\lambda'_K(t) = 2\lambda_K(t)\Delta t^2 \quad 11\text{-AI1}$$

entonces la ecuación (10-AI1) se transforma en :

$$\mathbf{r}'_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \frac{\lambda'_K(t)\mathbf{r}_K(t)}{m_i} \quad 12\text{-AI1}$$

Para la partícula j , queda una expresión equivalente :

$$\mathbf{r}'_j(t+\Delta t) - \mathbf{r}_j(t+\Delta t) = \frac{\lambda'_K(t)\mathbf{r}_K(t)}{m_j} \quad 13\text{-AI1}$$

Restando la ecuación (13-AI1) de la ecuación (12-AI1) :

$$\mathbf{r}_K(t+\Delta t) = \mathbf{r}'_K(t+\Delta t) - \left[\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right] \lambda'_K(t)\mathbf{r}_K(t) \quad 14\text{-AI1}$$

Debido a que la distancia de enlace r_k esta fija :

$$\mathbf{r}_k(t) = \mathbf{r}_k(t+\Delta t) \quad 15-AI1$$

Sustituyendo la ecuación (14-AI1) en (15-AI1), y esta a su vez en la ecuación (3-AI1) :

$$\left| \mathbf{r}'_k(t+\Delta t) \right|^2 - 2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \lambda'_k(t) \mathbf{r}_k(t) \cdot \mathbf{r}'_k(t+\Delta t) + \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^2 \lambda_k^2(t) |\mathbf{r}_k(t)|^2 - r_0^2 = 0$$

16-AI1

El tercer término se elimina, porque el valor de λ'_k es muy pequeño y elevado al cuadrado es aun más pequeño, por lo que este término puede ignorarse.

Despejando $\lambda'_k(t)$ de la expresión (16-AI1) :

$$\lambda'_k(t) \cong - \frac{r_0^2 - \left| \mathbf{r}'_k(t+\Delta t) \right|^2}{2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}'_k(t+\Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \quad 17-AI1$$

sustituyendo la expresión (17-AI1) en las ecuaciones (12-AI1) y (13-AI1) :

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}'_i(t+\Delta t) + \frac{1}{m_i} \left(\frac{r_0^2 - \left| \mathbf{r}'_k(t+\Delta t) \right|^2}{2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}'_k(t+\Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t)} \right) \mathbf{r}_k(t) \quad 18-AI1$$

$$\mathbf{r}_j(t+\Delta t) = \mathbf{r}_j'(t+\Delta t) + \frac{1}{m_j} \left(\begin{array}{c} r_0^2 - r_k'(t+\Delta t)^2 \\ 2 \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \mathbf{r}_k'(t+\Delta t) \cdot \mathbf{r}_k(t) \end{array} \right) \mathbf{r}_k(t) \quad 19-AI1$$

Las expresiones (18-AI1) y (19-AI1) constituyen el algoritmo SHAKE.

AI2. ÁNGULOS DE ENLACE.

Para modelar la vibración del ángulo de enlace se utiliza un potencial armónico :

$$U_{VAL}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad 1-AI2$$

donde K_θ es la constante de vibración, θ_{ijk} es el ángulo de valencia que forman los átomos i , j , y k , y θ_0 es el ángulo de valencia de equilibrio.

Para calcular las fuerzas en la dirección x de cada átomo debidas a la vibración del ángulo de valencia tenemos :

$$F_x^i = - \frac{\partial U_{VAL}(\theta_{ijk})}{\partial x_i} = - \frac{\partial U_{VAL}(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial x_i} \quad 2-AI2$$

El primer factor de la ecuación (2-AI2) se obtiene del potencial de interacción dado por la ecuación (1-AI2) :

$$\frac{\partial U_{VAL}(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} = K_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0) \quad 3-AI2$$

Para obtener el segundo factor en la ecuación (2-AI2) desarrollamos el siguiente procedimiento :

El ángulo entre los vectores \mathbf{r}_{ij} y \mathbf{r}_{jk} esta dado por :

$$\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk} = r_{ij}r_{jk} \cos\theta_{ijk} = x_{ij}x_{jk} + y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk} \quad 4-AI2$$

donde $r_{ij}=r_i - r_j$ y $r_{jk} = r_j - r_k$. Por lo tanto :

$$\cos\theta_{ijk} = \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ij} r_{jk}} \quad 5-AI2$$

Sustituyendo el lado derecho de la ecuación (4-AI2) en la ecuación (5-AI2) :

$$\cos\theta_{ijk} = \frac{x_{ij}x_{jk} + y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk}}{\left(x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2\right)^{1/2} \left(x_{jk}^2 + y_{jk}^2 + z_{jk}^2\right)^{1/2}} \quad 6-AI2$$

derivando el lado izquierdo de la ecuación (6-AI2) :

$$\frac{\partial \cos\theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = -\text{sen}\theta_{ijk} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} \quad 7-AI2$$

Derivando el lado derecho de la ecuación (6-AI2) :

$$\frac{\partial}{\partial x_{ij}} \frac{x_{ij}x_{jk} + y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk}}{\left(x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2\right)^{1/2} \left(x_{jk}^2 + y_{jk}^2 + z_{jk}^2\right)^{1/2}} = \frac{x_{jk}}{r_{jk}} \frac{\partial x_{ij} \left(x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2\right)^{-1/2}}{\partial x_{ij}} + \frac{y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk}}{r_{jk}} \frac{\partial \left(x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2\right)^{-1/2}}{\partial x_{ij}} \quad 8-AI2$$

el primer término del lado derecho de la ecuación (8-AI2) se transforma en :

$$\frac{x_{jk}}{r_{jk}} \left[x_{ij} \left(-\frac{1}{2} \right) (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{-3/2} 2x_{ij} + (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{-1/2} \right] = \frac{x_{jk}}{r_{jk} r_{ij}} \left(-\frac{x_{ij}^2}{r_{ij}^2} + 1 \right) \quad 9-AI2$$

el segundo término del lado derecho de la ecuación (8-AI2) se transforma en :

$$\frac{y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk}}{r_{jk}} \left(-\frac{1}{2} (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{-3/2} 2x_{ij} \right) = -\frac{x_{ij}(y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk})}{r_{jk} r_{ij} r_{ij}^2} \quad 10-AI2$$

Substituyendo (9-AI2) y (10-AI2) en (8-AI2) :

$$\frac{\partial}{\partial x_{ij}} \frac{x_{ij}x_{jk} + y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk}}{(x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2)^{1/2} (x_{jk}^2 + y_{jk}^2 + z_{jk}^2)^{1/2}} = \frac{x_{jk}}{r_{jk} r_{ij}} \left(-\frac{x_{ij}^2}{r_{ij}^2} + 1 \right) - \frac{x_{ij}(y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk})}{r_{jk} r_{ij} r_{ij}^2} \quad 11-AI2$$

Igualando (7-AI2) y (11-AI2) :

$$-\text{sen} \theta_{ijk} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = \frac{x_{jk}}{r_{jk} r_{ij}} \left(-\frac{x_{ij}^2}{r_{ij}^2} + 1 \right) - \frac{x_{ij}(y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk})}{r_{jk} r_{ij} r_{ij}^2} \quad 12-AI2$$

Simplificando la ecuación (12-AI2) :

$$-\text{sen} \theta_{ijk} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = \frac{x_{jk}}{r_{jk} r_{ij}} - \frac{x_{ij}(x_{ij}x_{jk} + y_{ij}y_{jk} + z_{ij}z_{jk})}{r_{jk} r_{ij} r_{ij}^2} \quad 13-AI2$$

$$-\text{sen} \theta_{ijk} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = \frac{x_{jk}}{r_{jk} r_{ij}} - \frac{x_{ij} \cos \theta_{ijk}}{r_{ij}^2} \quad 14-AI2$$

Despejando la derivada del ángulo nos da :

$$-\frac{\partial\theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = \frac{x_{jk}}{\text{sen}\theta_{ijk} r_{jk} r_{ij}} - \frac{x_{ij}}{\text{tan}\theta_{ijk} r_{ij}^2} \quad 15\text{-AI2}$$

Relacionando la derivada del ángulo con respecto a x_i (puesto que queremos encontrar $\partial\theta_{ijk}/\partial x_i$) :

$$\frac{\partial\theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = \frac{\partial\theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} \frac{\partial x_{ij}}{\partial x_i} \quad 16\text{-AI2}$$

pero

$$\frac{\partial x_{ij}}{\partial x_i} = 1 \quad 17\text{-AI2}$$

Por lo tanto el segundo factor de la ecuación (2-AI2) queda como :

$$\frac{\partial\theta_{ijk}}{\partial x_i} = \frac{\partial\theta_{ijk}}{\partial x_{ij}} = \frac{-x_{jk}}{\text{sen}\theta_{ijk} r_{jk} r_{ij}} + \frac{x_{ij}}{\text{tan}\theta_{ijk} r_{ij}^2} \quad 18\text{-AI2}$$

Sustituyendo las ecuaciones (3-AI2) y (18-AI2) en la ecuación (2-AI2), la componente x de la fuerza sobre el átomo i es :

$$F_x^i = K_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o) \left(\frac{x_{jk}}{\text{sen}\theta_{ijk} r_{jk} r_{ij}} - \frac{x_{ij}}{\text{tan}\theta_{ijk} r_{ij}^2} \right) \quad 19\text{-AI2}$$

Un análisis para el átomo k da el siguiente resultado :

$$F_x^k = K_0 (\theta_{ijk} - \theta_0) \left(\begin{array}{c} x_{ij} \\ \text{sen} \theta_{ijk} r_{jk} r_{ij} \\ x_{jk} \\ - \text{tan} \theta_{ijk} r_{jk}^2 \end{array} \right) \quad 20\text{-AI2}$$

Para la partícula j , la fuerza en la dirección x es :

$$F_x^j = -F_x^i - F_x^k \quad 21\text{-AI2}$$

AI3. ÁNGULOS DIEDROS.

Las barreras de rotación de los ángulos diedros se ajustan a la siguiente función :

$$U_{AD}(\phi_{ijkn}) = \sum_{m=0}^5 C_m \cos^m \phi_{ijkn} \quad 1\text{-AI3}$$

Calculamos la fuerza sobre la partícula i , de la siguiente forma :

$$\mathbf{F}^i = -\nabla_i U_{AD}(\phi_{ijkn}) \quad 2\text{-AI3}$$

donde el gradiente es :

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \quad 3\text{-AI3}$$

$$\mathbf{F}^i = - \left(\frac{\partial U_{AD}}{\partial x}, \frac{\partial U_{AD}}{\partial y}, \frac{\partial U_{AD}}{\partial z} \right) \quad 4\text{-AI3}$$

Aplicando la regla de la cadena, ya que queremos obtener $\nabla_i U_{AD}$, pero U_{AD} depende de ϕ_{ijkn} , el cual es función de la posición del átomo i , entonces tenemos :

$$\mathbf{F}^i = - \nabla_{\phi} U_{AD} \nabla_i \phi_{ijkn} \quad 5-AI3$$

Como ϕ_{ijkn} es un escalar, el gradiente lo podemos sustituir por derivadas totales de la siguiente forma :

$$\mathbf{F}^i = - \frac{dU_{AD}}{d\phi_{ijkn}} \nabla_i \phi_{ijkn} \quad 6-AI3$$

El primer factor del lado derecho de la ecuación (5-AI3) es :

$$\frac{dU_{AD}}{d\phi_{ijkn}} = \sum_{m=1}^5 C_m \frac{d \cos^m \phi_{ijkn}}{d\phi_{ijkn}} \quad 7-AI3$$

$$\frac{dU_{AD}}{d\phi_{ijkn}} = - \sum_{m=1}^5 m C_m \cos^{m-1} \phi_{ijkn} \operatorname{sen} \phi_{ijkn} \quad 8-AI3$$

Ahora calculamos el gradiente de ϕ_{ijkn} debido a que se requiere en la ecuación (6-AI3). Para calcular el gradiente de ϕ_{ijkn} nos auxiliamos del conocimiento del producto cruz :

$$\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x_{ij} & y_{ij} & z_{ij} \\ x_{jk} & y_{jk} & z_{jk} \end{vmatrix} = \mathbf{i} \begin{vmatrix} y_{ij} & z_{ij} \\ y_{jk} & z_{jk} \end{vmatrix} - \mathbf{j} \begin{vmatrix} x_{ij} & z_{ij} \\ x_{jk} & z_{jk} \end{vmatrix} + \mathbf{k} \begin{vmatrix} x_{ij} & y_{ij} \\ x_{jk} & y_{jk} \end{vmatrix}$$

9-AI3

Si definimos :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_a &= \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk} \\ \mathbf{r}_b &= \mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn} \end{aligned}$$

10-AI3

Haciendo uso de la misma expresión del ángulo de valencia (5-AI2) :

$$\cos \phi_{ijkn} = \frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a r_b}$$

11-AI3

Derivando la ecuación (11-AI3) :

$$-\sin \phi_{ijkn} \nabla_i \phi_{ijkn} = \nabla_i \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a r_b} \right)$$

12-AI3

Despejando el gradiente del ángulo ϕ_{ijkn} , que es el valor que se requiere para calcular la fuerza usando la ecuación (6-AI3) :

$$\nabla_i \phi_{ijkn} = - \frac{1}{\sin \phi_{ijkn}} \nabla_i \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a r_b} \right)$$

13-AI3

Ahora calculamos el gradiente del lado derecho de la ecuación (13-AI3) aplicando la regla de la cadena :

$$\nabla_i \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a r_b} \right) = \nabla_a \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a r_b} \right) \nabla_{ij} \mathbf{r}_a \nabla_i \mathbf{r}_{ij}$$

14-AI3

Sustituyendo la ecuación (11-AI3) en (14-AI3) :

$$\nabla_i \begin{pmatrix} \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b \\ r_a r_b \end{pmatrix} = \nabla_a \cos \phi_{ijkn} \nabla_{ij} \mathbf{r}_a \nabla_i \mathbf{r}_{ij} \quad 15-AI3$$

$$\nabla_i \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{I} \quad 16-AI3$$

donde \mathbf{I} es el vector unitario, por lo tanto (15-AI3) se reduce a :

$$\nabla_i \begin{pmatrix} \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b \\ r_a r_b \end{pmatrix} = \nabla_a \cos \phi_{ijkn} \nabla_{ij} \mathbf{r}_a \quad 17-AI3$$

A partir de la ecuación (10-AI3) :

$$\nabla_{ij} \mathbf{r}_a = \begin{pmatrix} 0 & z_{jk} & -y_{jk} \\ -z_{jk} & 0 & x_{jk} \\ y_{jk} & -x_{jk} & 0 \end{pmatrix} \quad 18-AI3$$

Desarrollando el lado derecho de la ecuación (17-AI3) :

$$\left[\frac{\partial \cos \phi_{ijkn}}{\partial x_a} \quad \frac{\partial \cos \phi_{ijkn}}{\partial y_a} \quad \frac{\partial \cos \phi_{ijkn}}{\partial z_a} \right] \begin{bmatrix} 0 & z_{jk} & -y_{jk} \\ -z_{jk} & 0 & x_{jk} \\ y_{jk} & -x_{jk} & 0 \end{bmatrix} =$$

$$\left[\frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} y_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} z_{jk}, \quad \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} z_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} x_{jk}, \quad \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} x_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} y_{jk} \right] \quad 19-AI3$$

Por lo tanto :

$$\nabla_i \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{r_a r_b} \right) = \mathbf{r}_{jk} \times \nabla_a \cos \phi_{ijkn} \quad 20\text{-AI3}$$

Debido a que definimos $\cos \phi_{ijkn}$ con la misma expresión que definimos el ángulo de valencia, entonces podemos hacer uso del resultado (14-AI2) :

$$\nabla_a \cos \phi_{ijkn} = \frac{\mathbf{r}_b}{r_a r_b} - \frac{\mathbf{r}_a \cos \phi_{ijkn}}{r_a^2} \quad 21\text{-AI3}$$

Sustituyendo la ecuación (21-AI3) en la ecuación (20-AI3), y esta a su vez en la ecuación (13-AI3) se tiene para el gradiente del ángulo diedro :

$$\nabla_i \phi_{ijkn} = - \frac{1}{\sin \phi_{ijkn}} \left[\mathbf{r}_{jk} \times \left(\frac{\mathbf{r}_b}{r_a r_b} - \frac{\mathbf{r}_a \cos \phi_{ijkn}}{r_a^2} \right) \right] \quad 22\text{-AI3}$$

Sustituyendo las ecuaciones (8-AI3) y (22-AI3) en la ecuación (6-AI3) tenemos :

$$\mathbf{F}^i = - \left[\mathbf{r}_{jk} \times \left(\frac{\mathbf{r}_b}{r_a r_b} - \frac{\mathbf{r}_a \cos \phi_{ijkn}}{r_a^2} \right) \right] \sum_{m=1}^5 m C_m \cos^{m-1} \phi_{ijkn} \quad 23\text{-AI3}$$

Análisis del mismo tipo producirán expresiones similares para los demás átomos involucrados en el ángulo diedro. La expresión (23-AI3) nos permite calcular la fuerza total sobre la partícula *i* debido al ángulo de torsión.

AI4. POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

El potencial de Lennard-Jones esta definido como :

$$U_{LJ}(r_{ij})=4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 1-AI4$$

donde σ y ε son parámetros.

La fuerza en la dirección x sobre la partícula i es :

$$F_x^i = - \frac{\partial U_{LJ}}{\partial x_i} = - \frac{\partial U_{LJ}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \quad 2-AI4$$

Con la derivada del potencial de Lennard-Jones dado por :

$$\frac{\partial U_{LJ}}{\partial r_{ij}} = - \frac{24\varepsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad 3-AI4$$

Usando el resultado (7-AI1), sustituyendo la ecuación (3-AI4) en la ecuación (2-AI4) y considerando que utilizamos un potencial truncado, entonces la componente x de la fuerza sobre el átomo i será :

$$F_x^i = \begin{cases} \frac{24\varepsilon}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{x_{ij}}{r_{ij}}, & r_{ij} \leq R_c \\ 0, & r_{ij} > R_c \end{cases} \quad 4-AI4$$

Para la partícula j tendremos :

$$F_x^i = -F_x^j \quad 5\text{-AI4}$$

La expresión (4-AI4) se utiliza durante la simulación para calcular la fuerza debida a la interacción intermolecular de Lennard-Jones en la dirección x sobre la partícula i .

AI5. FUERZAS EN LAS SUMAS DE EWALD.

En esta sección presentamos las expresiones para calcular las fuerzas con el método de las Sumas de Ewald para el potencial coulombico. Estas ecuaciones se obtienen al derivar el potencial dada por la ecuación (7-II).

La fuerza sobre el átomo a en la molécula i esta dado por :

$$\mathbf{F}_{ia} = \mathbf{F}_{ia}^R + \mathbf{F}_{ia}^K \quad 1\text{-AI5}$$

donde \mathbf{F}_{ia}^R es la fuerza actuando sobre el átomo a de la molécula i en el espacio real, y \mathbf{F}_{ia}^K es la contribución de la fuerza en el espacio recíproco.

Las dos contribuciones están dadas por las siguientes expresiones :

$$\mathbf{F}_{ia}^R = \frac{q_{ia}}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_b q_{jb} \left[\frac{2}{\pi} \kappa r_{iajb} \exp(-\kappa^2 r_{iajb}^2) + \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb}) \right] \frac{\mathbf{r}_{iajb}}{r_{iajb}^3} \quad 2\text{-AI5}$$

$$\mathbf{F}_{ia}^K = \frac{q_{ia}}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) i\mathbf{h} [S(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) - S(-\mathbf{h}) \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia})] \right\} \quad 3\text{-AI5}$$

donde q_{ia} y q_{jb} son las cargas de los átomos a y b en las moléculas i y j respectivamente, κ es un parámetro arbitrario de convergencia, V es el volumen, r_{iajb} es la distancia entre los átomos a en la molécula i , y el átomo b en la molécula j . $\text{erfc}()$ es la función error complementaria. Además :

$$Q(\mathbf{h}) = \frac{\exp\left(\frac{-\mathbf{h}^2}{4\kappa^2}\right)}{\mathbf{h}^2} \quad 4\text{-AI5}$$

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \quad 5\text{-AI5}$$

$$\mathbf{h} = 2\pi \begin{pmatrix} l & m & n \\ L_x & L_y & L_z \end{pmatrix} \quad 6\text{-AI5}$$

donde l , m , y n toman valores de $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\infty$. L_x , L_y , y L_z son las dimensiones de la celda central.

Una forma más conveniente de la ecuación (3-AI5) para una simulación es :

$$\mathbf{F}_{ia}^K = -\frac{q_{ia}}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) \mathbf{h} \text{Imag}[\exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) S(\mathbf{h})] \right\} \quad 7\text{-AI5}$$

donde Imag denota la parte imaginaria de la variable compleja.

2.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. *Molecular Interactions*. John Wiley&Sons. Great Britain. 1980. **1**. 68-80.
- [2] Forester T.R., Smith W. *The DL_POLY_2.0 User Manual*. CCLRC, Daresbury Laboratory Warrington WA4, England. Version 2.0. 1995. 22-28, 32,33.
- [3] Jorgensen William L. *J. Phys.Chem.* 1986. **90**. 1276-1284.
- [4] Alejandro José, Tildesley Doominic J. *J.Chem.Phys.* **102** (11). 1995. 4574-4583.
- [5] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., C.Y.Peng, Ayala P.Y., Chen W., WONG M.W., ANDRES J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A. *GAUSSIAN 94, Revision C.3*. Gaussian, INC., Pittsburgh PA. 1995.
- [6] Foresman J.B., Frisch Aileen. *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*. GAUSSIAN,Inc. Pittsburg, PA. Second Edition. 1996.93-110.
- [7] *XMGR*. P.J. Turner. Portland, Oregon. 1995. Version 4.1.

- [8] Pitzer. Disc.Faraday Soc. 1951. **107**. 4519-4529.
- [9] J.P.Ryckaert, A. Bellemans. Chem. Phys.Lett. 1975. **30**. 123.
- [10] Burgess Antony W., Shipman Lester L., Nemenoff Raphael A., Harold A. Scheraga. Journal Of The American Chemical Society. 1976. **98**. 23-29.
- [11] Hirschfelder Joseph O., Curtiss Charles F., Bird R. Byron. *Molecular Theory Of Gases And Liquids*. John Wiley And Sons, Inc. Second Edition. USA. 1964. 25-35, 930-936.
- [12] Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulations Of Liquids*. Llerendon, Press Oxford. 1994. 20-135. Capítulo 3.
- [13] Ewald P. Ann.Phys. 1921. **64**. 253.
- [14] Hale J.M. *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*. John Wiley & Sons, Inc. USA. 1992. Capítulos 1 Y 2.
- [15] Toukmaji Abdulnour Y., Board John A. Jr. Comp.Phys.Comm. 1996. **95**. 81-92.
- [16] Nosé S., Klein M.L. 1983. Molecular Physics. **50**. 1055.
- [17] Nosé S., Klein M.L. Simulation Of Solids And Liquids. Amsterdam. 1987.
- [18] De Leeuw S.W., Perram J.W., Smith E.R. Proc.R.Soc. London, Serv. 1980. **1**. 373. 27.

- [19] Praunitz J.M., Lichtehnthder R.N., Gómez De Azevedo E. *Molecular Thermodynamics Of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall, Englewood Cliffs. 1986. 48-72.
- [20] *SPARTAN*. Version 3.1. Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Ave. # 370. Irvine, CA. 92715. USA. 1994.
- [21] Van Leeuwen Mónica E. *Molecular Physics*. 1996. **87**. 87-101.
- [22] Button J.K., Gubbins K.E., Tanaka H., Nakanishi K. *Fluid Phase Equilibria*. 1996. **116**. 320-325.

CAPÍTULO III. DINÁMICA MOLECULAR.

Los métodos de *Dinámica Molecular* (DM) se utilizaron por primera vez para fluidos simples [1, 2].

La simulación de DM está definida como: el método que calcula las trayectorias en el espacio de una colección de moléculas, las cuales obedecen las ecuaciones de movimiento de Newton[3]. Por tanto, en el sentido más amplio, la dinámica molecular concierne al movimiento de las moléculas. Las reacciones químicas y otros tipos de procesos complejos están asociados con muchos tipos de movimientos intra e intermoleculares.

A diferencia del método Monte Carlo, DM es un proceso determinístico, es decir, que toma una configuración inicial del sistema (posiciones y velocidades de los átomos o moléculas), y su evolución seguirá las leyes de la mecánica clásica (leyes de Newton). Los ingredientes básicos de una simulación con DM son los cálculos de la fuerza sobre cada partícula, a partir de las cuales se calculan nuevas posiciones y velocidades de las partículas del sistema durante un periodo de tiempo especificado (del orden de femtosegundos= 10^{-15} segundos).

3.1. BASES DEL MÉTODO.

Una simulación con el método de DM se lleva a cabo usando métodos de integración de las *ecuaciones diferenciales de movimiento de Newton* con respecto al tiempo para el sistema molecular.

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} \quad i = 1, \dots, N \quad 1\text{-III}$$

donde N es el número de partículas en el sistema.

$\mathbf{F}_i(t)$ es la fuerza sobre la partícula i al tiempo t

$\mathbf{a}_i(t)$ es la aceleración de la partícula i en un tiempo t

$\mathbf{r}_i(t)$ es la posición de la partícula i en un tiempo t

m_i es la masa de la partícula i

La fuerza sobre la partícula i se calcula como el negativo del gradiente de la energía potencial:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad 2\text{-III}$$

Hay una gran variedad de algoritmos para integrar la ecuación de movimiento. El algoritmo de Verlet es el más común y calcula las posiciones usando las fuerzas actuales y posiciones previas de las partículas.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 3\text{-III}$$

Este algoritmo se deriva de expansiones truncadas de la serie de Taylor de la posición de las partículas alrededor de un tiempo t :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\overset{\dots}{\mathbf{r}}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \dots \quad 4\text{-III}$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{\mathbf{r}}_i(t)}{2!} \Delta t^2 - \frac{\overset{\dots}{\mathbf{r}}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \dots \quad 5\text{-III}$$

Al sumar las ecuaciones (4-III) y (5-III) se obtiene:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 + \dots \quad 6\text{-III}$$

Introduciendo la ecuación (1-III) en (6-III), y truncando hasta el segundo término del lado derecho obtenemos la ecuación:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad 7\text{-III}$$

que es igual a la ecuación (3-III) .

Los vectores de velocidad se obtienen al restar la ecuación (4-III) de (5-III) y substituyendo la derivada del vector de posición por la velocidad:

$$\mathbf{v}_i(t) \approx \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad 8\text{-III}$$

la cual calcula la velocidad de las partículas i en el tiempo t , y no entra directamente dentro de la integración numérica en el método de Verlet.

La posición inicial de la partícula al tiempo t se utiliza para predecir las posiciones en el tiempo $t + \Delta t$.

Como ya mencionamos, la dinámica molecular se lleva a cabo utilizando un sistema de N partículas, las cuales se encuentran dentro de una celda. Esta celda la denominaremos central y bajo condiciones periódicas la reproducimos número infinito de veces en todas direcciones.

En la figura 1.III se representa un sistema bidimensional de un sistema periódico. Las moléculas pueden entrar y salir en cada celda cruzando cualquiera de sus cuatro lados. En un ejemplo tridimensional, las moléculas deberían poder cruzar libremente cualquiera de las 6 caras del cubo.

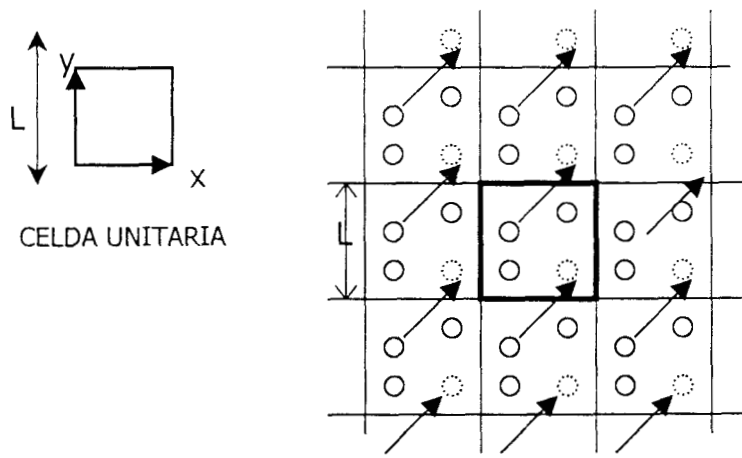


Fig. 1-III. Sistema periódico bidimensional construido por celdas unitarias.

De esta forma tenemos idealmente un sistema con un 'infinito' número de partículas, el cual se constituye por un número 'infinito' de celdas donde las moléculas se mueven de la misma forma en cada celda. Sin embargo, en la simulación necesitamos de un determinado número de partículas en el sistema incluídas en un número determinado de celdas [4]. A este conjunto de celdas lo llamamos ensamble.

Estos ensambles son agrupaciones de un gran número de sistemas o celdas, todos en el mismo estado termodinámico, el mismo cuyas propiedades tratamos de estudiar, pero en distintos estados moleculares (microestados). El número de sistemas que constituyen el ensamble N^* , lo suponemos como $N^* \rightarrow \infty$

Entre los tipos de ensamble más importantes que se conocen, tenemos:

- 1) Microcanónico (N, V, E): Son sistemas definidos por el número de partículas N de cada sistema, su volumen V y su energía E , que son propiedades que permanecen constantes. No puede haber intercambio ni con el exterior ni con los sistemas entre sí, de masa ni de energía (sistema aislado).

- 2) Canónico (N, V, T): Son ensambles representativos de un sistema cerrado (puede haber intercambio de energía entre los distintos sistemas). Está definido por el número de partículas N de cada sistema, su volumen V y su temperatura T .
- 3) Gran canónico (μ, V, T): Representa sistemas abiertos (los sistemas pueden intercambiar energía y masa entre sí). Los sistemas de este ensamble están definidos por el potencial químico μ , el volumen V , y la temperatura T .

Frecuentemente en DM, las distancias de enlace pueden permanecer fijas durante la simulación. La metodología más común para esta restricción es el procedimiento SHAKE, el cual aplica fuerzas adicionales para mantener las longitudes de enlace fijos a los valores de equilibrio. [4]. Al mantenerse fijas las distancias de enlace, se eliminan las contribuciones a las fuerzas debidas a las vibraciones por el estiramiento de enlace las cuales se producen en tiempos alrededor de un décimo de femtosegundos, fseg. De esta manera, el algoritmo SHAKE nos permite disminuir el tiempo de CPU al momento del cálculo y obtención de resultados pues se podrán hacer simulaciones con incrementos de tiempo mayores (del orden de fseg). Detalles de la derivación del algoritmo SHAKE aparecen en el Apéndice II, del capítulo anterior.

3.2 PROPIEDADES OBTENIDAS.

Una vez que tenemos un programa de DM, deseamos utilizarlo para medir propiedades de interés para sistemas de N -cuerpos. Especialmente, nos interesan aquellas propiedades con las que se puedan hacer comparaciones con resultados experimentales como: la temperatura T y la presión P [3].

De acuerdo a la teoría molecular de la materia, las propiedades macroscópicas A resultan del comportamiento de la colección de moléculas individuales; en particular, cualquier propiedad que se pueda medir A , puede interpretarse en términos de alguna función $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, donde \mathbf{r}^N son las posiciones de la N partículas y \mathbf{p}^N son los momentos de las N partículas.

En el equilibrio el valor promedio de A $\langle A \rangle$, puede obtenerse para un tiempo infinito [4] :

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau \quad 9\text{-III}$$

Algunas propiedades a lo largo de la trayectoria espacial, pueden permanecer constantes, y otras pueden sufrir fluctuaciones. Por ejemplo, a pesar de que la energía total E_T de un sistema es constante en un ensamble microcanónico, la energía cinética E_K y la energía potencial U fluctúan, pero estas fluctuaciones deben preservar el valor de E_T .

$$E_T = E_K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N) = \text{constante} \quad 10\text{-III}$$

En el caso de la energía cinética, el promedio de las fluctuaciones es proporcional a la temperatura cinética:

$$\langle E_K \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t E_K(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau = \frac{3}{2} NkT \quad 11\text{-III}$$

k es la constante de boltzman, y E_k se define como:

$$E_k = \sum_i^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right) \quad 12\text{-III}$$

donde p_i y m_i son el momento y la masa de la partícula i respectivamente.

La energía potencial ya se ha descrito en el capítulo II.

Las propiedades termodinámicas y las estructurales pueden ser obtenidos por métodos de simulación como DM.

3.2.1. TEMPERATURA.

Tomando en cuenta que la única contribución para la energía cinética es debida a la energía translacional:

$$\sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} \right) = \frac{3}{2} NkT \quad 13\text{-III}$$

donde N es el número total de átomos y T es la temperatura absoluta.

De esta forma, definiremos una temperatura instantánea T_I , a partir de los momentos y las masas de las partículas del sistema, que cumplan con $\langle T_I \rangle = T$

$$T_I = \frac{1}{3Nk} \sum_i \left(\frac{p_i^2}{m_i} \right) \quad 14\text{-III}$$

Para un sistema de N moléculas con restricciones moleculares internas, el número de grados de libertad será de $3N - N_r$, donde N_r es el número total de restricciones independientes, entonces la ecuación (14-III) se convierte [4] en :

$$T_1 = \frac{1}{(3N - N_r)k} \sum_i \left(\frac{p_i^2}{m_i} \right) \quad 15\text{-III}$$

3.2.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL.

En un fluido existen correlaciones estructurales bien definidas las cuales pueden medirse experimentalmente para proveer importantes detalles acerca del promedio de la organización molecular[5]. La función de distribución radial es también conocida como $g(r)$, la cual nos proporciona una medida cuantitativa de la estructura tanto en fluidos como en sólidos.

Mencionaremos dos razones por las cuales la función de distribución radial tiene importancia:

- 1) Experimentos como los de dispersión de rayos X, de neutrones sobre fluidos simples, y de dispersión de luz sobre suspensiones coloidales producen información acerca de la $g(r)$.
- 2) Esta función $g(r)$ juega un papel central en las teorías del estado líquido. Los resultados numéricos para la $g(r)$ pueden ser comparados, con predicciones teóricas, lo cual sirve como criterio para probar una teoría en particular.

Si existe una partícula en la posición \mathbf{r} , $\rho g(r)dr$ es la probabilidad de observar una segunda partícula en $r+\Delta r$, en donde ρ es la densidad.

El número de partículas en un elemento de volúmen esférico $dV=4\pi r^2 dr$ a una distancia entre r y $r + \Delta r$ de la partícula central es:

$$dN(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad 16\text{-IV}$$

La $g(r)$ puede interpretarse como el factor que multiplica a la densidad total para dar una densidad local alrededor de una partícula fija. Para valores de r menores que algún valor mínimo r_0 , $g(r)$ es cero; para valores grandes de r , $g(r) \rightarrow 1$ si $r \rightarrow \infty$ debido a que no hay fuerzas de largo alcance.

El número promedio de átomos de especies atómicas α entre r y $r + \Delta r$, alrededor de un átomo central de especie β , puede expresarse como :

$$N_{\alpha\beta}(r, r + \Delta r) = \rho_{\alpha} \int_r^{r+\Delta r} 4\pi g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad 17-III$$

donde $\rho_{\alpha} = \frac{N_{\alpha}}{V} = x_{\alpha} \rho$, es el número de la densidad de átomos.

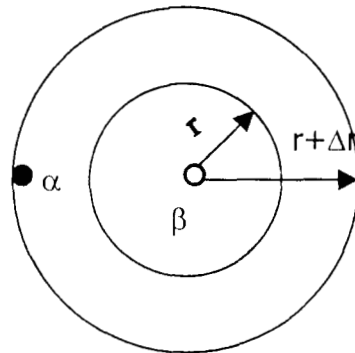


Fig. 2-III. Número de pares entre las partículas β y las partículas α que se encuentran en una rebanada esférica de radio interior r y radio exterior $r + \Delta r$.

$g_{\alpha\beta}(r)$ es la función de distribución radial atómica para los pares $\alpha\beta$, es decir, es la probabilidad de encontrar un átomo de la especie atómica α a una distancia r de un átomo de la especie β de otra molécula.

Integrando la ecuación (17-III), y considerando que $g_{\alpha\beta}(r)$ es constante para valores de Δr muy pequeños, obtenemos:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{3N_{\alpha\beta}(r, r + \Delta r)}{4\pi\rho_{\alpha}[(r + \Delta r)^3 - r^3]} \quad 18\text{-III}$$

En DM, cuando los sistemas han alcanzado el equilibrio, se calculan las funciones de distribución radial átomo-átomo.

3.2.3. PERFILES DE DENSIDAD.

Para sistemas en equilibrio líquido-vapor o líquido – líquido, una herramienta de análisis muy importante, son los perfiles de densidad, los cuales nos permiten observar la forma en que varía la densidad a lo largo de los ejes de simulación. En estos perfiles podemos identificar regiones de diferente densidad, correspondientes a las fases del sistema.

El perfil de densidad se define [6] como:

$$\rho(z) = \frac{N(z)}{L_x L_y \Delta z} \quad 19\text{-III}$$

donde $N(Z)$ es el número de moléculas que se encuentran en la posición Z dentro de la celda de simulación. L_x L_y son las dimensiones de la celda y ΔZ es el número de segmentos en los que se divide la celda de simulación. Generalmente ΔZ se escoge de tal forma que divida nuestra celda de simulación entre 100 y 1000 segmentos.

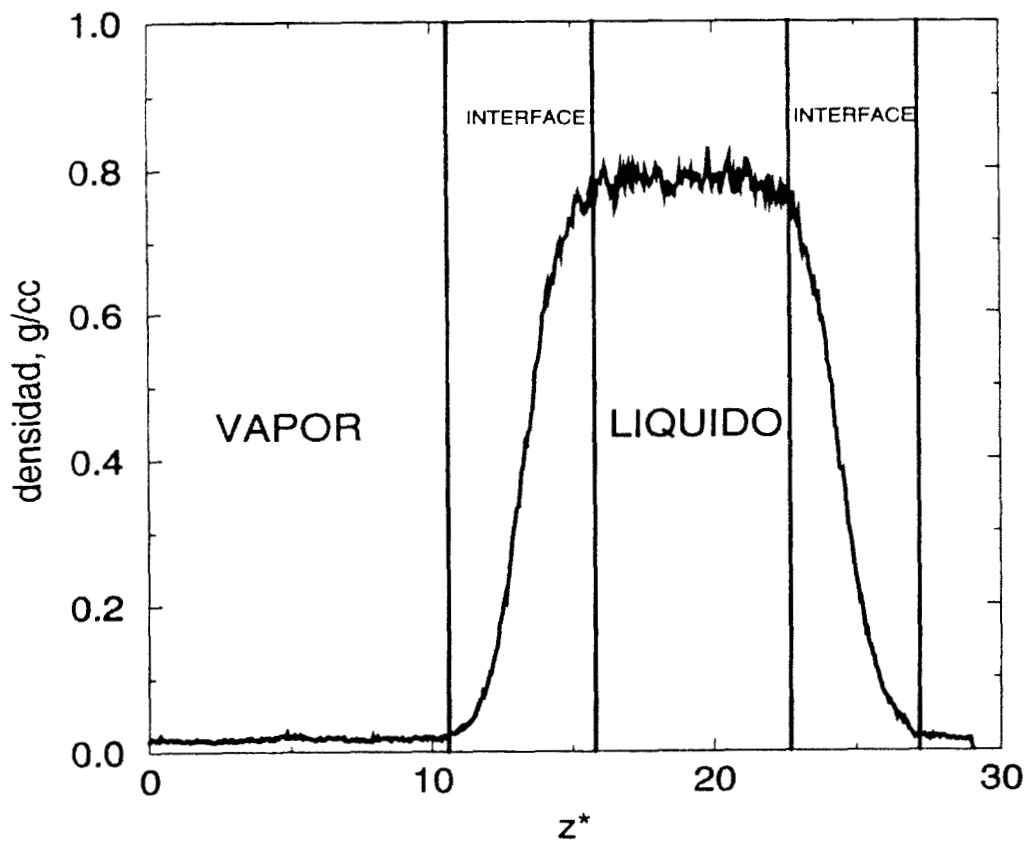


Figura 3-III. Esquema de un perfil de densidad para la MEA.

En la figura 3-III. mostramos un perfil de densidad para un sistema de 500 moléculas de MEA a 450 K. La densidad está dada en g/cc^A y la longitud del eje Z^* en unidades reducidas(ver la sección 4.1.2. del capítulo 4). En la región central de esta figura, se encuentra una región de alta densidad, la cual asociamos con un líquido saturado, mientras que a los lados se encuentran regiones de baja densidad que asociamos con una fase vapor, que coexiste en equilibrio con el líquido. Entre las regiones de alta y baja densidad se encuentran dos regiones donde la densidad es cambiante. Estas regiones las asociamos con la interface líquido-vapor de un sistema real. En la figura 3-III tenemos dos interfaces, debidas a las condiciones periódicas a las que se encuentra el sistema. En la simulación, podemos interpretar nuestro sistema como un líquido rodeado de vapor.

El perfil de densidad, se puede ajustar a una función tangente hiperbólica [7] de la siguiente forma:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh\left[\frac{(z - z_0)}{\ell}\right] \quad 20\text{-III}$$

donde ρ_L y ρ_V son las densidades en el seno del líquido y del vapor respectivamente, z_0 es la posición en la cual se divide la interface, y ℓ está relacionado con la longitud de la interface (figura 3.III).

3.2.4. DETERMINACIÓN DEL PUNTO CRÍTICO.

Para estimar la temperatura crítica, los resultados pueden ajustarse a la ley de los diámetros rectilíneos[5].

$$\left(\frac{\rho_L + \rho_G}{2}\right) = \rho_c + A(T - T_c) \quad 21 - \text{III}$$

donde ρ_L y ρ_G son las densidades de la fase líquida y del gas, ρ_c es la densidad crítica y T_c es la temperatura crítica. La dependencia de la temperatura con la diferencia en la densidad de las fases en coexistencia se ajusta a una ley escalar[7].

$$\rho_L - \rho_G = B (T - T_c)^\beta \quad 22\text{-III}$$

A ³
g/cm

donde β es el exponente crítico (para sistemas tridimensionales $\beta \approx 0.32$ y para dos sistemas dimensionales $\beta = 0.125$ [8]). A y B dependen del sistema y se obtienen del ajuste.

3.2.5. TENSION SUPERFICIAL.

Para obtener la tensión superficial utilizamos los componentes del tensor de presión en su versión molecular. De esta forma la tensión se define como[7]:

$$\gamma = 1/2 \langle P_{ZZ} - 1/2 (P_{XX} + P_{YY}) \rangle \quad 23\text{-III}$$

donde P_{XX} y P_{YY} son los componentes de la presión normal, P_{ZZ} está relacionada con la presión tangencial en la interface. El factor $1/2$ fuera del bracket es debido a que hay 2 interfaces líquido-vapor en el sistema por el método que utilizamos. Una forma alternativa para calcular la tensión superficial, es utilizando el elemento $\alpha\beta$ del tensor de presión molecular, el cual se puede representar mediante la ecuación [7]:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum m_i (\mathbf{v}_i)_\alpha (\mathbf{v}_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{iajb})_\beta \quad 24\text{-III}$$

donde N es el número de moléculas, V es el volumen del sistema, m_i y \mathbf{v}_i son la masa y velocidad del centro de masas, respectivamente, \mathbf{r}_{ij} es el vector entre el centro de masa de las moléculas i y j .

$$\mathbf{f}_{iajb} = - \left(\frac{r_{iajb}}{r_{iajb}} \right) \left(\frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \right)$$

25 - III

es la fuerza entre los átomos en la molécula i y el átomo b en la molécula j . La distancia entre el átomo a en la partícula i y el átomo b en la molécula j está denotado por r_{iajb} .

Las fuerzas restauradoras intramoleculares no contribuyen al tensor de presión molecular, por lo que podemos ignorarlas en el cálculo.

En el caso de las interacciones electrostáticas obtenidas mediante sumas de Ewald, existen dos contribuciones al potencial: uno en el espacio real y otro en el espacio recíproco.

La ecuación 24-III se usa para las interacciones de Lennard Jones y para las interacciones electrostáticas en el espacio real. En el espacio recíproco, debido a que el potencial no es aditivo, los componentes de la presión se obtienen siguiendo el procedimiento descrito en [7,8].

Los componentes del tensor de presiones de la contribución electrostática que incluyen la del espacio real y recíproco son [7]:

$$\begin{aligned} VP_{\alpha\beta} = & \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \right) \sum_i \sum_a q_{ia} \sum_{j \neq i} \sum_b q_{jb} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \kappa r_{iajb} \exp(-\kappa^2 r_{iajb}^2) + \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb}) \right] \frac{(r_{ij})_a (r_{iajb})_\beta}{r_{iajb}^3} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{2\mathbf{h}_\alpha \mathbf{h}_\beta}{h^2} - \frac{\mathbf{h}_\alpha \mathbf{h}_\beta}{2\kappa^2} \right) \right] \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} \sum_a (\mathbf{p}_{ia})_\beta q_{ia} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(\mathbf{h}) i \mathbf{h}_\alpha (S(-\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) - S(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia})) \right] \end{aligned}$$

26-III

donde $\delta_{\alpha\beta}$ es la delta de Kronecker, V es el volumen, $\mathbf{p}_{ia} = \mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i$ es un vector entre el átomo a en la molécula i y el centro de masa de la molécula i .

Como mencionamos anteriormente, durante la simulación utilizamos en los sitios de la MEA diferentes al hidrógeno, un potencial de Lennard Jones truncado a una distancia R_C . Es posible calcular la corrección de largo alcance (CLA) de la tensión superficial debido al truncamiento de dicho potencial[7].

Para calcular la CLA a la tensión superficial molecular es conveniente expresar la tensión superficial en términos de la función de distribución de pares atómicos $\rho(r_{ia}, r_{jb})$ [10] :

$$\gamma = \frac{1}{4} \sum_a^n \sum_b^n \int_{-\infty}^{\infty} dz_{ia} \int_0^{\infty} dr_{iajb} \left\{ \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{iajb} - 3z_{ij}z_{iajb}}{r_{iajb}} \right\} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \rho(r_{ia}, r_{jb}) \quad 27\text{-III}$$

En la expresión (27-III) hemos utilizado la relación entre la función de distribución de pares átomo-átomo y del centro de masas [7]:

$$\rho(r_i, r_j) dr_i dr_j = \rho(r_{ia}, r_{jb}, z) dr_{ia} dr_{jb} \quad 28\text{-III}$$

Si asumimos que para separaciones muy grandes $r_{ij}=r_{iajb}$, y $z_{ij}=z_{iajb}$, y substituyendo $\rho(r_{ia}, r_{jb})$ por la función de distribución radial:

$$\rho(r_{ia}, r_{jb}, z) = g(r_{ia}, r_{jb}) p(z_{ia}) p(z_{jb}) \quad 29\text{-III}$$

entonces la ecuación (27-III) se transforma en [7]:

$$\gamma = \frac{1}{4} \sum_a^n \sum_b^n \int_{-\infty}^{\infty} dz_{ia} \int_0^{\infty} dr_{iajb} \left\{ \frac{r_{iajb}^2 - 3z_{iajb}^2}{r_{iajb}} \right\} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} g(r_{ia}, r_{jb}) p(z_{ia}) p(z_{jb}) \quad 30\text{-III}$$

Para $r_{iajb} > R_C$ se asume que $g(r_{ia}, r_{jb})=1$ y la corrección de largo alcance (CLA) a la tensión superficial γ_{CLA} es [7]:

$$\gamma_{CLA} = 12\pi \sum_a^n \sum_b^n \epsilon_{ab} \sigma_{ab}^6 \int_{-\infty}^{\infty} dz_{ia} \int_{-1}^1 ds \int_{R_C}^{\infty} dr_{iajb} \rho(z_{ia}) \rho(z_{jb}) \frac{(1-3s^2)}{r_{iajb}^4} \quad 31\text{-III}$$

donde s es definida como [7]:

$$s = \frac{z_{ia} - z_{jb}}{r_{iajb}} \quad 32\text{-III}$$

La ecuación (30-III) puede integrarse numéricamente si conocemos el perfil de densidad atómico para cada átomo en la molécula. Cuando los perfiles de densidad atómicos $\rho(z_{ia})$ se ajustan bien a los perfiles del centro de masa de la molécula $\rho(z_i)$, podemos ajustar a una función hiperbólica tangente como la de la ecuación (20-III). Entonces la corrección de largo alcance es [7,10]:

$$\gamma_{CLA} = 12\pi(\rho_L - \rho_V)^2 \sum_a^n \sum_b^n \epsilon_{ab} \sigma_{ab}^6 \int_0^1 ds \int_{R_C}^{\infty} dr \coth\left(\frac{rs}{\ell}\right) \frac{(3s^3 - s)}{r^3} \quad 33\text{-III}$$

donde ρ_L y ρ_V son las densidades moleculares del líquido y vapor respectivamente, ℓ es el parámetro relacionado con el espesor de la interface y R_C es el radio de corte para el potencial intermolecular.

En la ecuación (33-III), n es igual a 5 debido a que sólo cinco de los siete sitios interaccionantes en la MEA con potenciales de Lennard Jones.

3.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Alder B.J., Wainwright T.E. J. Chem. Phys. 1957. **27**. 1208.
- [2] Alder B.J., Wainwright T.E. J. Chem. Phys. 1959. **31**.459.
- [3] Haile J.M. *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*. John Wiley & Sons, USA. 1992. Capítulos 1 y 2.
- [4] Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation Of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1994. 25-32, 46, 168-195, 289, 326.
- [5] Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, Usa, 1996. 28, 54-77.
- [6] Meyer M., Mareschal M., Hayoun M. J. Chem. Phys. 1988. **89**. 1067-1073.
- [7] Alejandro J., Tildesley D.J., Chapela G.A. Journal Chemical Physics. 1995. **102**. 4574-4583.
- [8] Nosé S., Klein M.L. Molecular Physics. 1983. **50**.1055.
- [9] Harris J.G. J. Phys. Chem. 1992.**96**. 5077-5086.
- [10] Alejandro J., Tildesley D.J., Chapela G.A. Molecular Physics. 1995. **85**. 651-663.

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para la MEA pura en la fase líquida y en el equilibrio líquido-vapor a diferentes condiciones de temperatura. También presentamos algunos resultados preliminares de la mezcla MEA-agua a diferentes concentraciones.

4.1. MONOETANOLAMINA PURA.

Nuestro interés principal es el estudio de las soluciones de MEA con agua, sin embargo, para realizar una simulación molecular en una mezcla binaria es necesario conocer los modelos de potencial para los componentes puros que conforman la mezcla. Una vez conocidos los potenciales para dichos componentes se podrán realizar simulaciones en sistemas binarios o con más componentes, que son procesos mucho más complejos.

Para iniciar el estudio de las soluciones acuosas de MEA, en esta sección presentamos los resultados del estudio realizado para la monoetanolamina pura. Para el agua, ya hemos mencionado que existen modelos de potencial que reproducen sus propiedades termodinámicas y de transporte.

4.1.1. FASE LÍQUIDA.

En la fase líquida se realizaron simulaciones de DM de MEA pura a temperaturas que van desde 298 hasta 550 K. Los sistemas tienen 256 moléculas y las fuerzas fueron truncadas a una distancia de 14.5 Angstroms.

La longitud de la celda cúbica utilizada fue de 29 Å por lado. Empleamos un incremento de tiempo de 1 fseg, para integrar las ecuaciones de movimiento y realizamos 75,000 configuraciones (75 pseg), de las cuales 50,000 las consideramos en equilibrio.

Analizamos la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de nitrógeno y oxígeno con los hidrógenos enlazados a ellos mediante la función de distribución radial, la cual obtuvimos utilizando una técnica estándar para calcular el número de átomos alrededor de un átomo específico (Ecuación 18-III, del capítulo III). Calculamos las funciones de distribución radial cada 50 configuraciones y reescalamos las velocidades en cada configuración para mantener la temperatura constante.

En la figura 1-IV(a) mostramos las funciones de distribución radial intermolecular a 298 K y densidad de 1.003g/cm³ para los pares de átomos N-OH, N-HO, O-HO, y en la figura 1-IV(b), los correspondientes a N-HN y O-HN, donde N-HO, es la formación de un puente de hidrógeno intermolecular entre el nitrógeno de una molécula de MEA, con el hidrógeno del grupo OH de otra. En forma similar se deben interpretar los otros pares. En las figuras 1-IV(a) y 1-IV(b) se muestran respectivamente las $g(r)$ para las interacciones entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y las del hidrógeno del grupo amino de una molécula con los átomos de nitrógeno u oxígeno de otra molécula. En la figura 1-IV(c) se muestran los resultados obtenidos por Button et al. [1] para una densidad de 0.973 g/cm³ y una temperatura de 350K. Es conveniente aclarar que la comparación no es directa debido a que los resultados de Button corresponden a otras condiciones de temperatura y densidad. En la figura 1-IV(a) el primer máximo en $g_{N-HO}(r)$ y en $g_{O-HO}(r)$ nos indica la probabilidad de encontrar un átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo de una molécula a una distancia de aproximadamente 2 Å de un átomo de nitrógeno u oxígeno de otra molécula. Este primer máximo nos muestra la formación de puentes de hidrógeno en la monoetanolamina.

El hidrógeno del grupo hidroxilo se asocia electrostáticamente con el nitrógeno del grupo amino y con el oxígeno del grupo hidroxilo en moléculas diferentes. Se observa que la probabilidad de encontrar al hidrógeno del grupo hidroxilo cerca de un nitrógeno es la misma que para el oxígeno.

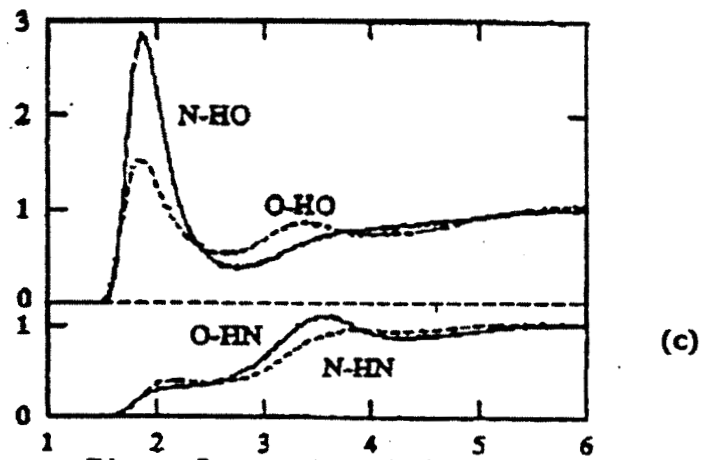
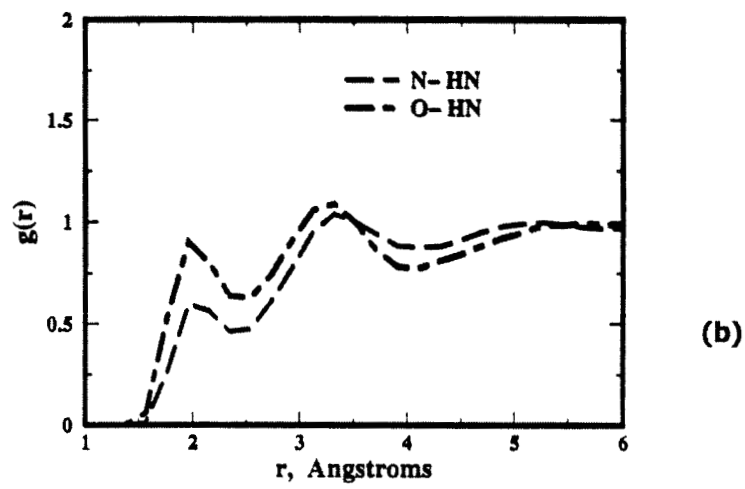
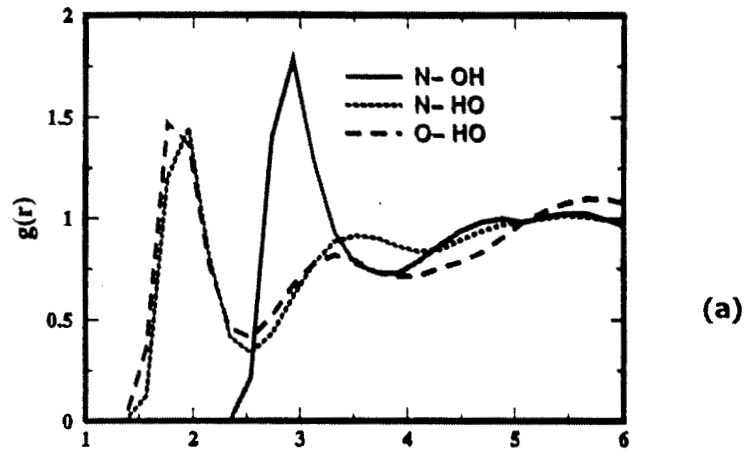
En la figura 1-IV(**b**) se observa un primer máximo en $g_{\text{N-HN}}(r)$ y $g_{\text{O-HN}}(r)$, sólo que su valor es más pequeño al observado en la figura 1-IV(**a**). El grupo HN se asocia con menos facilidad con el nitrógeno y el oxígeno de otra molécula. Nuestros resultados tienen el mismo comportamiento que el observado por Button (figura 1-IV(**c**)), aunque los máximos en las funciones de distribución radial son diferentes, especialmente en la interacción N-HO donde nuestro valor es casi la mitad del que reportan ellos, no obstante que su temperatura es mayor y su densidad es menor, posiblemente debido a la diferencia cuantitativa de los parámetros utilizados en los sistemas.

En la figura 1-IV(**a**) también se muestra la función de distribución radial para las interacciones entre el nitrógeno de una molécula y el oxígeno de otra (N-OH), que está representada por la línea continua. Se observa un máximo de 1.75 a una distancia de 2.9 Å. La distancia N—O intermolecular experimental [1], es de 2.81 Å, que es significativamente cercano al calculado mediante la $g(r)$.

En la figura 2-IV(**a** y **b**), mostramos las funciones de distribución radial a 400 K, para los mismos pares de átomos que en la figura 1-IV(**a** y **b**).

Al comparar las figuras 1-IV y 2-IV observamos que cuando la temperatura aumenta, la formación de puentes de hidrógeno en la monoetanolamina disminuye. Se observa que a esta temperatura se disminuye la variación en $g_{\text{N-HO}}$ y $g_{\text{O-HO}}$, siendo mayor la disminución para la $g_{\text{N-HO}}$.

Fig.1-IV.(a) y (b) función de distribución radial para un sistema de 256 moléculas a 298 K y (c) función de distribución radial para un sistema de 108 moléculas a 350 K reportados por Button et al [1].



De aquí podemos decir que la formación de estos enlaces intermoleculares tienden a disminuir al incrementarse la temperatura en el sistema, ya que el cambio en incremento de energía no favorece la aparición de dichos enlaces.

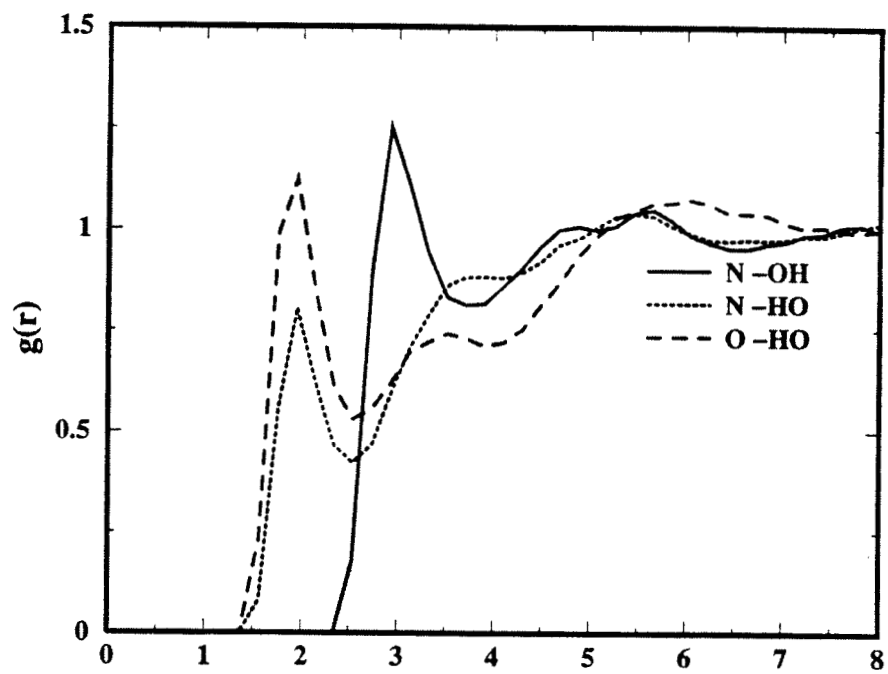
Debido a la gran similitud entre el agua y la monoetanolamina en algunas propiedades termodinámicas (*Ver en la página 13, la tabla I y II del capítulo I*) y dado que estudiaremos sus mezclas, nos pareció interesante comparar las funciones de distribución radial del agua con la del grupo hidroxilo en MEA.

En la figura 3-IV hacemos la comparación de las funciones de distribución radial, para los pares de átomos O-OH, O-HO y H-HO de la monoetanolamina, con las del agua. En esta figura podemos observar que el primer máximo en la distribución radial se forman en una misma posición para cada par interatómico (**a**, **b** y **c**).

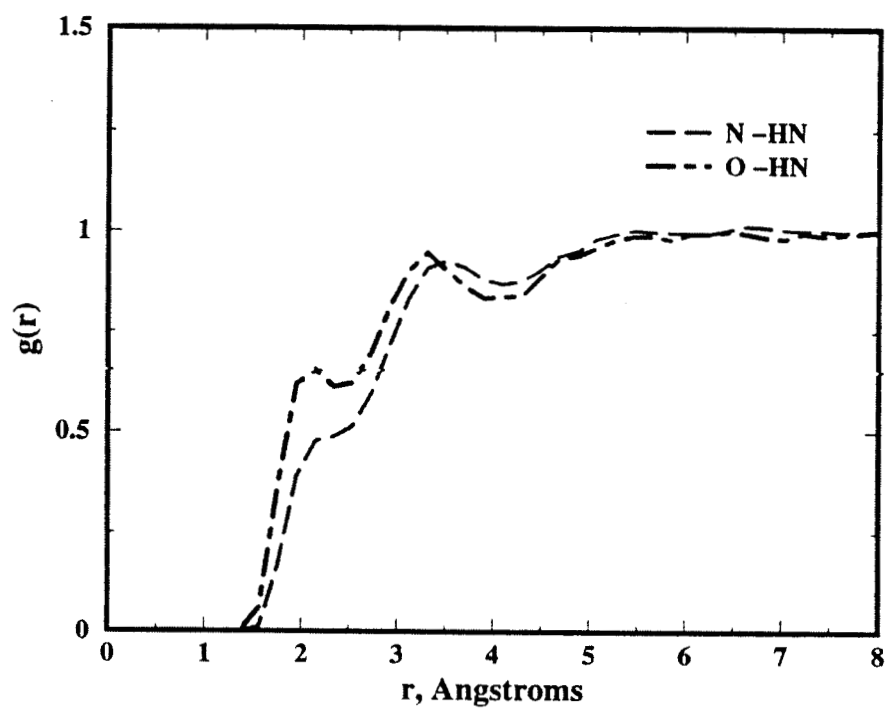
El primer máximo en el par O-OH es más bajo en la monoetanolamina que en el agua, y se encuentra a una distancia entre 2.8 Å (ver figura 3-IV(**a**)), mientras que para el par H-HO (ver figura 3-IV(**b**)) el pico es más alto para la MEA y se encuentra aproximadamente a 2.5 Å de distancia. En la figura 3-IV(**c**), observamos que existe mayor cantidad de puentes de hidrógeno O-HO para la MEA que para el agua, dicho par interatómico se forma a una distancia aproximada de 2 Å en ambas sustancias. El segundo pico que se forma para la monoetanolamina, no está bien desarrollado debido a la longitud de la molécula. Comparando los puentes de hidrógeno obtenidos de la MEA para los pares atómicos N-HO y O-HO con los que forma el agua (O-HO) (ver la figura 3-IV(**c**)) observamos que los puentes de hidrógeno son cuantitativamente mayores en MEA que en agua. Esta formación de puentes de hidrógeno más la contribución que proviene de la interacción N-OH, podría explicar porqué la monoetanolamina tiene un punto de ebullición más elevado, como sabemos que ocurre (agua, p.e. 373K^B ; MEA, p.e.^B 443.5K [2]).

^B p.e.. es el punto de ebullición.

Fig.2-IV. Función de distribución radial para un sistema de 256 moléculas a 400 K.

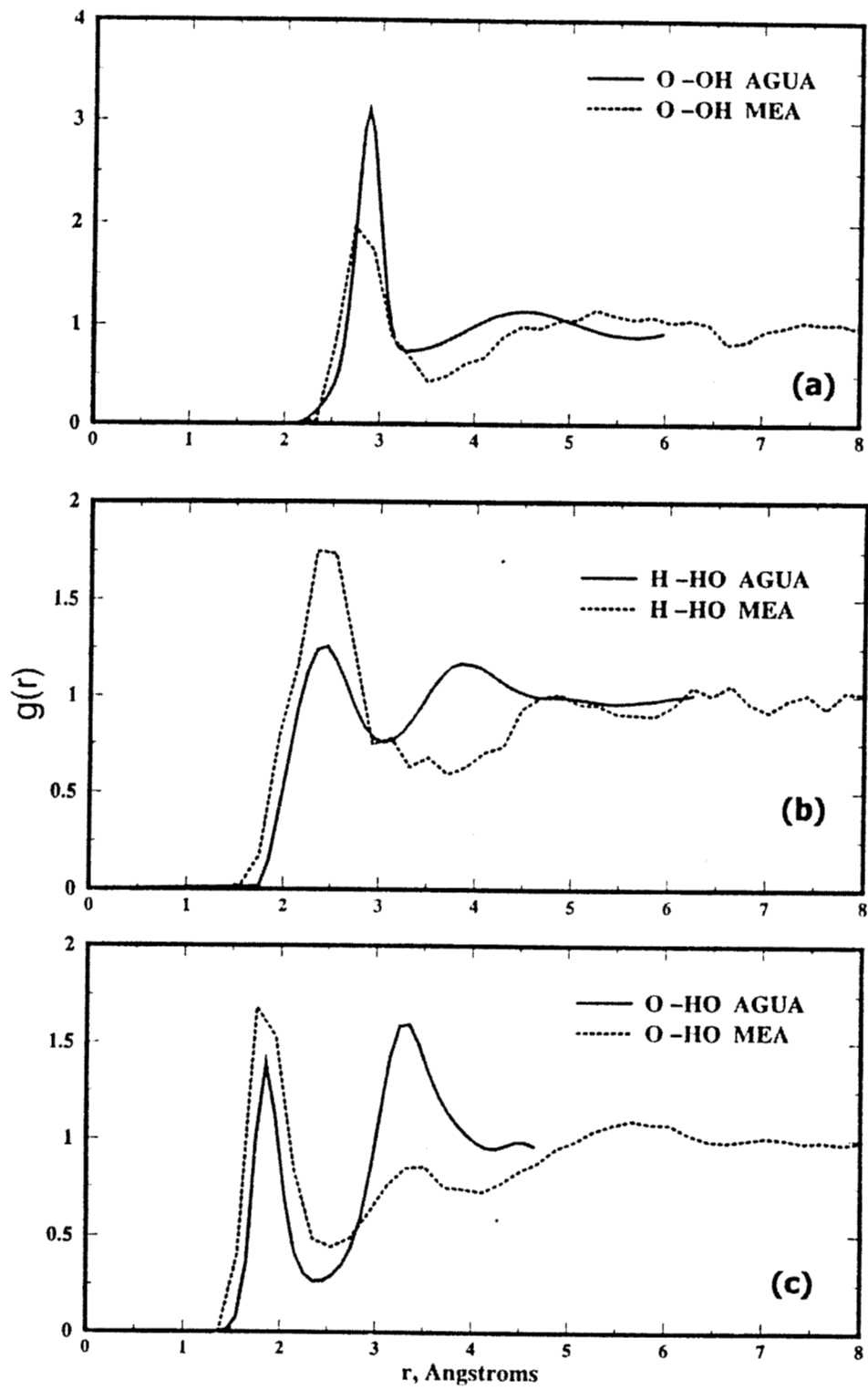


(a)



(b)

Fig. 3-IV. Función de distribución radial de la MEA y del agua a 298 K.



Para verificar que nuestro potencial de los ángulos diedros en la monoetanolamina nos proporcione una distribución que corresponda a los resultados obtenidos mediante química cuántica, se obtuvo la distribución de ángulos diedros mediante simulación con DM, y construimos los histogramas de la función de dicha distribución.

En la simulación calculamos el valor del ángulo de torsión ϕ para cada molécula en un sistema de 256 moléculas durante 75,000 configuraciones y utilizamos densidades del líquido que están en coexistencia con su vapor a las temperaturas de 298 y 400 K. Nuestra convención para el ángulo ϕ es que, $\phi = 0^\circ$ en conformación **trans**, y $\phi = 180^\circ$ para la conformación **cis**.

Comparamos los resultados de simulación de la distribución de ángulos de torsión, con las barreras de rotación que obtenidas por química cuántica (figura 6-II del capítulo II). Observamos que en la figura 6-II los mínimos de energía para el ángulo diedro H-N-C-C son a cero y 120° . En la figura 4-IV, mostramos el histograma de distribución de dicho ángulo diedro a 298 K. Podemos observar que la mayoría de las moléculas tienen un ángulo diedro H-N-C-C cerca de 0° , y una minoría presenta un ángulo diedro alrededor de 120° . Esto coincide con los datos obtenidos con química cuántica. El mismo comportamiento se observa para los otros dos ángulos diedros.

En la figura 5-IV se muestran los histogramas a 400 K, en donde podemos observar la tendencia a formarse ángulos diedros en las mismas regiones que los de la figura 4-IV, lo cual indica que la molécula conserva su conformación de mínima energía.

La distribución de los ángulos diedros de las moléculas cambia al aumentar la temperatura. Por ejemplo, el ángulo diedro H-N-C-C a 298 K tiene un valor máximo en 0.06 y a 400 K observamos una ligera disminución hasta alrededor de 0.0425, por lo que para la distribución del ángulo diedro alrededor de 0° , se hace más amplia y a la vez, hay un aumento de las conformaciones de ángulo diedro de 120° .

Durante las simulaciones en fase líquida de la MEA, se obtuvieron las contribuciones intra e intermoleculares al potencial a temperaturas que van desde 298 hasta 550 K los cuales se reportan en la tabla 1-IV.

Temperatura, K	U (intra), KJ/mol	U (inter), KJ/mol
298	26.985	-55.378
350	29.427	-49.300
400	31.386	-43.065
450	33.706	-37.547
500	36.092	-31.327
550	38.154	-22.842

Tabla 1-IV. Contribución intra e intermolecular calculados en la simulación de un sistema con 256 moléculas.

En la tabla 1-IV podemos observar que el sistema aumenta su potencial intramolecular al aumentar la temperatura y la contribución intermolecular disminuye (en valor absoluto).

Fig.4-IV. Distribuciones de los diferentes ángulos diedros, en la monoetanolamina a 298K, para 256 moléculas.

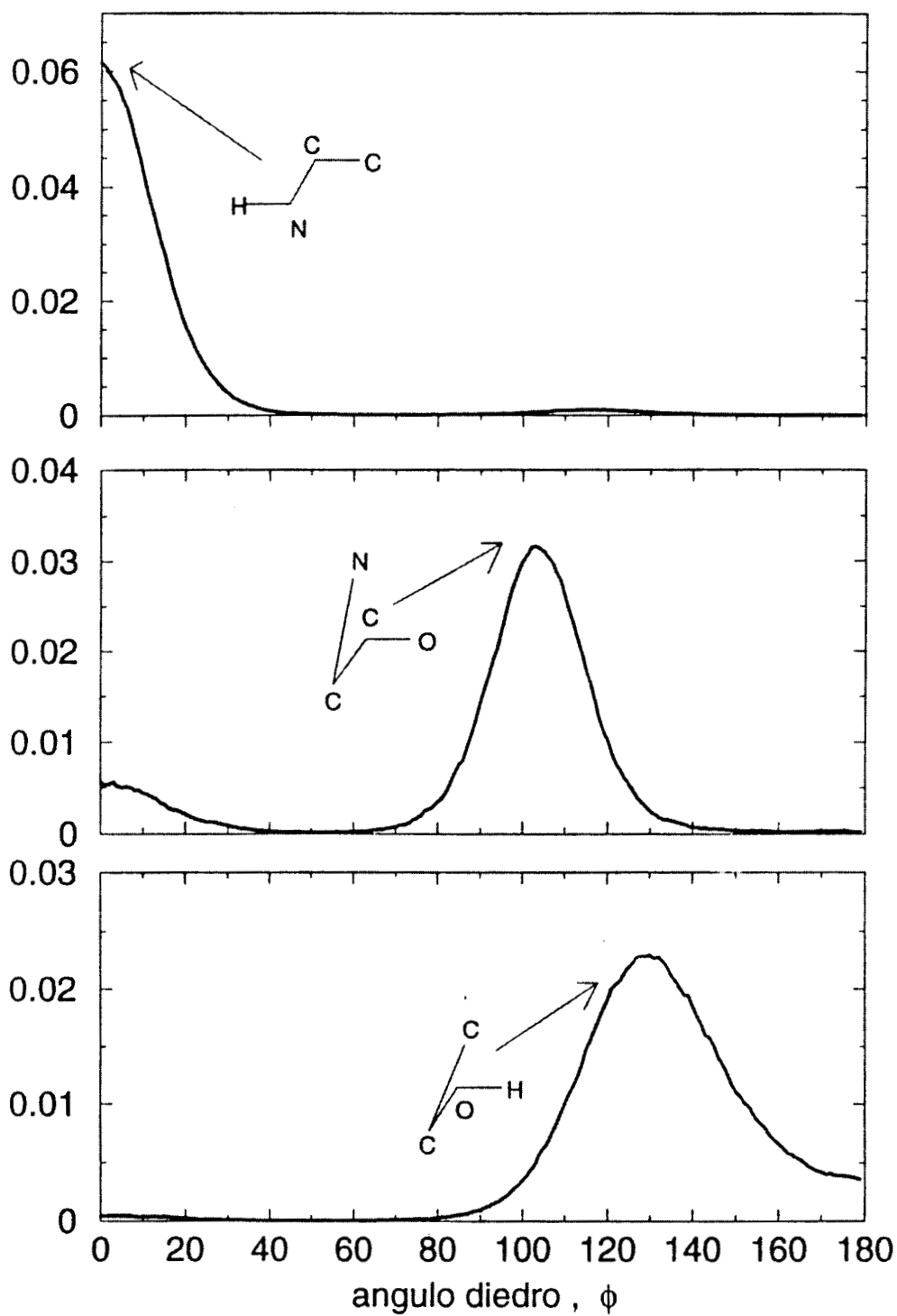
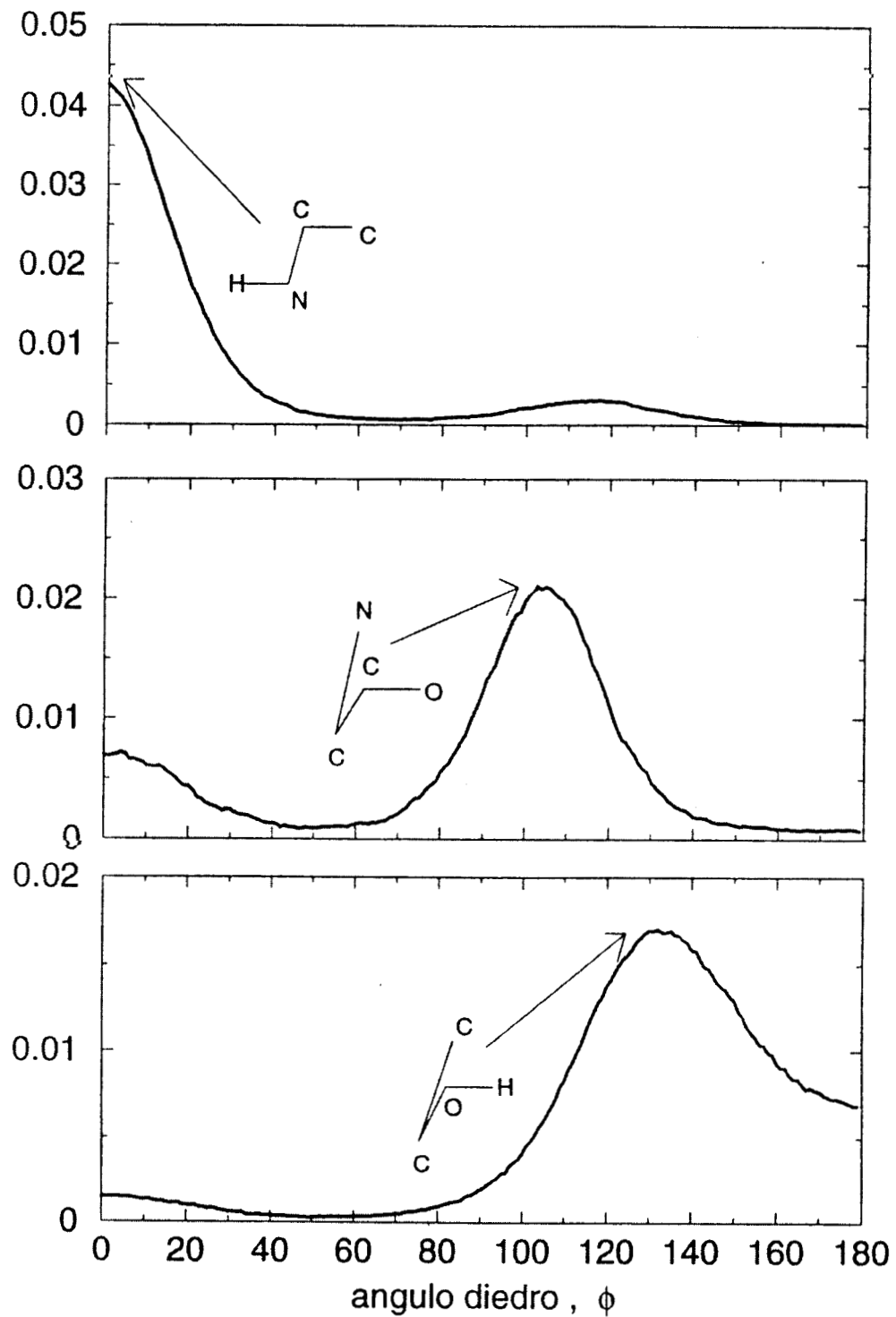


Fig.5-IV. Distribuciones de los diferentes ángulos diedros, en la monoetanolamina a 400 K, para 256 moléculas.



4.1.2. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR.

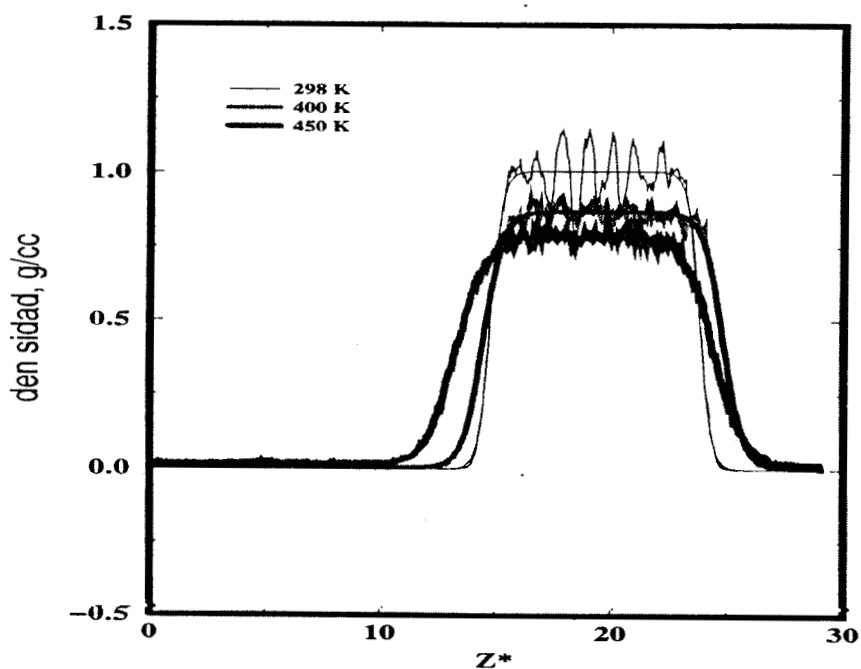
Conocer el diagrama de equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura nos permite conocer si dicho sistema se encontrará en fase líquida, gas o en el equilibrio líquido-vapor bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Dada la importancia que tiene el conocer el diagrama de coexistencia de un sistema molecular, estudiamos el equilibrio líquido vapor para la MEA pura y construimos el diagrama de coexistencia. Esto nos permitió validar el potencial de interacción.

Se realizaron simulaciones de DM del equilibrio líquido-vapor para MEA pura en un intervalo de temperaturas que van desde 298 hasta 530 K. Las simulaciones se llevaron a cabo con 500 moléculas de MEA en celdas rectangulares con lados ($L_x=37.8348 \text{ \AA}$, $L_y= 37.8348 \text{ \AA}$, $L_z= 113.5050 \text{ \AA}$). El tiempo de integración en las ecuaciones de movimiento fue de 1fseg. Para mantener la temperatura constante se reescalaron las velocidades. El cálculo de propiedades instantáneas tales como la energía potencial y la temperatura se realizó cada 50 configuraciones. Hicimos 400,000 configuraciones que equivalen a 400 pseg, de los cuales consideramos 350,000 en estado de equilibrio.

Durante la simulación, se favoreció la formación del equilibrio líquido-vapor a lo largo del eje Z tomando una celda cúbica central con moléculas de monoetanolamina distribuidas uniformemente. A los lados de esta celda cúbica, colocamos celdas vacías, las cuales permitieron que el líquido pudiera expandirse a lo largo del eje Z. Con esto, cierto número de moléculas de MEA se mueven hacia estas celdas vacías en dirección del eje Z, formando lo que representaría al vapor.

En la figura 6-IV., se muestran los perfiles de densidad para la MEA a lo largo del eje Z^* ^C. Los resultados corresponden a temperaturas de 298, 400 y 450K . Estos datos los ajustamos a una función tangente hiperbólica para obtener las densidades promedios del líquido y del vapor. En el perfil de densidad a 298 K, la fase líquida ocupa una región que abarca alrededor de 38 Å en eje Z^* de simulación, la cual es suficiente para suponer que no existe interacción entre las moléculas de las 'dos interfaces' (formadas por el método de simulación que utilizamos) tomando en cuenta el radio de corte empleado (14.5 Å). A 298 y 350 K se observan pocas moléculas en la fase vapor, mientras que a 450 K se observa una cantidad mayor de vapor. La densidad está dada en unidades de g/cc (equivalente notación a g/cm^3).

Figura 6-IV. Perfiles de densidad para la monoetanolamina a diferentes temperaturas, para 500 moléculas.



^C $Z^* = Z/\sigma$, donde σ es un diámetro de referencia que equivale a 3.905 Å en nuestra simulación.

Conforme aumenta la temperatura disminuyen las oscilaciones en la fase líquida, debido a que a menores temperaturas el sistema es más viscoso y las moléculas de MEA se mueven con mayor dificultad. A medida que la temperatura aumenta, observamos que la densidad en la fase líquida de la MEA disminuye, mientras que en la fase vapor se observa un incremento.

Apartir de los valores obtenidos para la densidad del líquido y del vapor de las curvas ajustadas, construimos un diagrama de coexistencia temperatura-densidad, para el equilibrio líquido-vapor de la MEA. En la tabla.2-IV, aparecen los resultados de las diferentes densidades y su correspondiente temperatura en las fases líquido y vapor.

Temperatura (K)	Densidad del vapor (g/cm ³)	Densidad del líquido (g/cm ³)
298	0.0001	1.003
308	0.0001	0.9925
313	0.0001	0.9918
323	0.0001	0.9731
350	0.0005	0.9390
400	0.0023	0.8700
450	0.0152	0.7950
500	0.0520	0.7000
530	0.0710	0.6370

Tabla 2-IV. Resultados de simulación de DM para la MEA. Se indican las densidades en la fase líquida y en la fase vapor a diferentes temperaturas.

En la figura 7-IV, mostramos el diagrama de coexistencia construido con los resultados de la simulación, junto con los datos experimentales de la densidad de la MEA líquida a 298 K. Se indica también el punto crítico de la MEA estimado usando la ley de los diámetros rectilíneos [3]. La temperatura crítica de la MEA es de 614 K y la densidad crítica es 0.3116 g/cm^3 [4]. En este diagrama, podemos observar a la izquierda la región de la fase vapor y a la derecha la del líquido, cuyos límites son el punto crítico. El ajuste de la curva con el dato del punto crítico calculado, está representado por la línea continua.

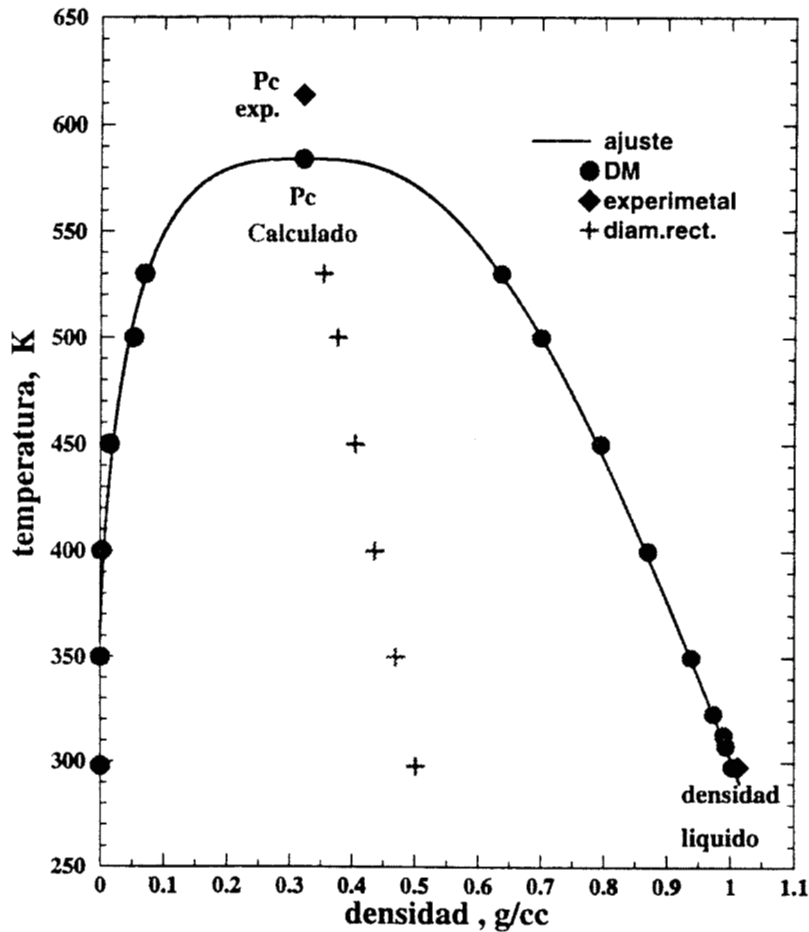


Figura 7-IV. Diagrama de coexistencia líquido-vapor para 500 moléculas de MEA.

Mediante la ley de diámetros rectilíneos[4] se obtuvo el punto crítico de los resultados de simulación: densidad crítica de 0.3200 g/cm^3 y una temperatura crítica de 580K. El error relativo de la temperatura crítica es del 5.5%, mientras que para la densidad es de 2.7 %.

A una temperatura de 298 K, la densidad experimental en el líquido es de 1.0120 g/cm^3 , mientras que la densidad en el líquido obtenida por simulación de DM es de 1.0030 g/cm^3 , lo cual da un error relativo de 0.9%.

En el resto de la región de coexistencia líquido–vapor, no se encontraron resultados experimentales, para poder comparar nuestros resultados obtenidos por simulación. De los resultados obtenidos en este diagrama de coexistencia, podemos decir que se ha obtenido un modelo que reproduce significativamente los datos experimentales de la MEA.

Realizamos simulaciones a temperaturas mayores a 500 K (550 K y 530 K), pero a estas condiciones de temperatura, el perfil de densidad no nos proporciona una región bien definida en la fase líquida, por lo que nuestros resultados pueden no ser confiables para estas temperaturas.

4.1.2.1. TENSION SUPERFICIAL.

Se realizaron simulaciones de DM para obtener la tensión superficial a temperaturas que van de 298 a 500 K, de acuerdo a la ecuación (23-III)[5].

La tensión superficial promedio fue obtenida para las últimas 350,000 configuraciones en el equilibrio.

La corrección de largo alcance en la tensión superficial se hizo al final de la simulación y se calculó por medio de la ecuación (31-III).

En la tabla 3-IV, se muestran los resultados de simulación de la tensión superficial, el valor de la corrección de largo alcance, y el valor final de la tensión superficial con la corrección de largo alcance.

TEMP. K	¹ γ^*	² γ (mN/m)	³ γ_{CLA} (mN/m)	No. datos	⁵ stddev	⁴ CLA para la γ (mN/m)	ℓ^* ANCHURA
298	3.8283	41.5248	48.4613	70	2.4160	6.9365	0.4982
323	3.3891	36.7609	43.1897	30	2.6566	6.4289	0.5414
350	2.8547	30.9644	36.9800	70	1.6763	6.0156	0.5689
400	2.2582	24.4943	29.3786	70	1.4070	4.8843	0.8462
450	1.4749	15.9980	19.5753	70	1.1670	3.5773	1.2591
500	0.6020	6.5301	8.4814	70	0.9610	1.9513	1.9516

Tabla 3-IV. Tensión superficial a diferentes temperaturas en un sistemas de 500 moléculas.

¹ γ^* es la tensión superficial en unidades reducidas.

² γ es la tensión superficial.

³ γ_{CLA} es la tensión superficial más la corrección de largo alcance.

ℓ^* es la anchura de la interface en unidades reducidas.

⁴CLA es la corrección de largo alcance.

⁵stddev, desviación estándar.

El número de datos representan bloques de 5,000 configuraciones.

También se indica en la tabla anterior la desviación estándar obtenida en la tensión superficial y el ancho de la interface l . Puede verse que el ancho de la interface crece con la temperatura, lo cual significa en este caso, que conforme la temperatura aumenta, las moléculas adquieren una mayor facilidad para moverse de la fase líquida a la del vapor ampliando el intervalo de interface. En la tabla 4-IV., se muestran los datos experimentales de la tensión superficial encontrados para la monoetanolamina, a diferentes temperaturas[6].

Temperatura, (K)	Tensión superficial, (mN/m)
298	48.95
303	48.14
308	47.34
313	46.43
318	45.73
323	44.81

Tabla 4-IV. Datos experimentales de la tensión superficial, para la MEA a diferentes temperaturas.

En la figura 8-IV, se muestran los resultados de simulación de la tensión superficial en un intervalo de temperaturas desde 298K hasta 450K(figura V.8(a)), junto con los valores experimentales encontrados a temperaturas que van desde 298 K a 323 K (Figura 8-IV(b)).

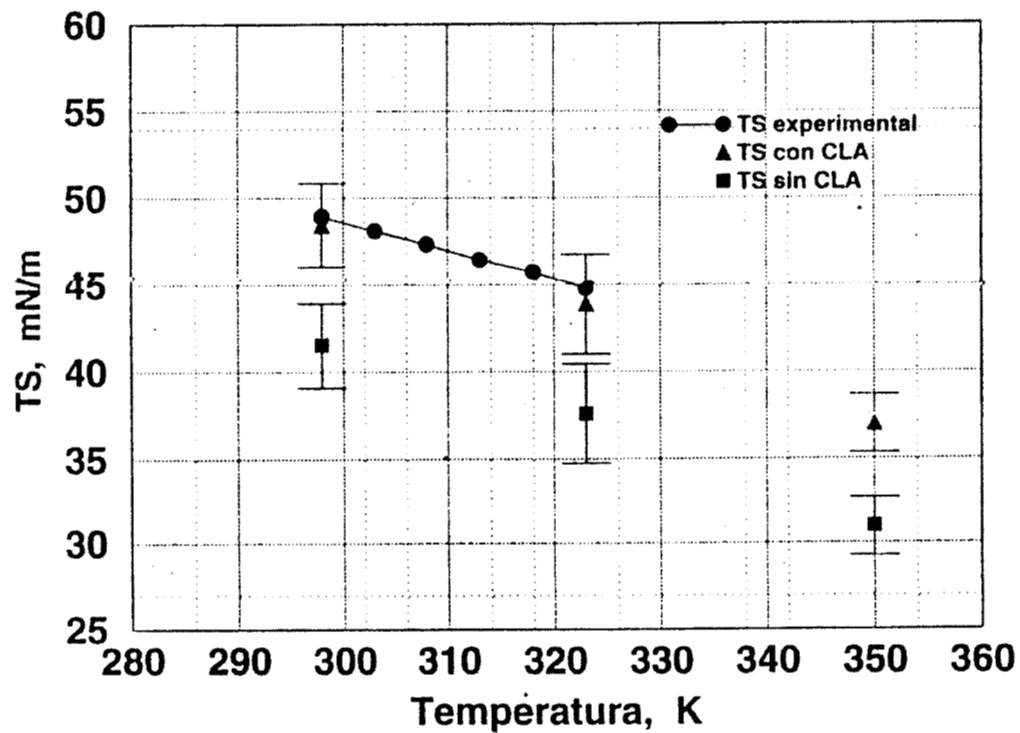
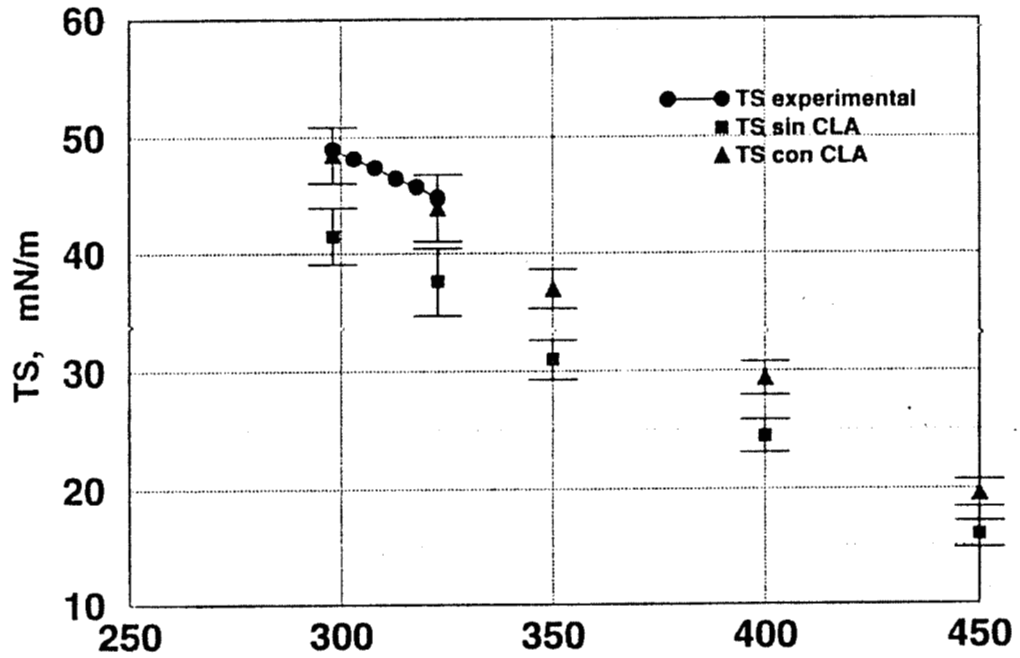
En la figura 8-IV podemos observar que a medida que incrementa la temperatura, la tensión superficial disminuye, debido a que las fuerzas de cohesión se debilitan conforme aumenta la temperatura en el sistema.

Las correcciones de largo alcance en γ disminuyen al aumentar la temperatura.

Comparando los resultados de la tensión superficial con los valores experimentales que se muestran en la tabla 4-IV, tenemos que los errores relativos para la tensión superficial a 298 y 323 K son de 1% y 3.61% respectivamente.

Figura. 8-IV. (a) Tensión superficial para la MEA para un sistema de 500 moléculas.

Tension superficial de la monoetanolamina



4.2. MEZCLA MONOETANOLAMINA-AGUA.

En esta sección presentamos resultados preliminares de simulaciones en el equilibrio líquido-vapor para mezclas entre MEA y agua.

Para MEA usamos el potencial de interacción obtenido en este trabajo, mientras que para agua usamos el potencial cuyos parámetros fueron dados en el capítulo II.

La composición de las mezclas fueron elegidas para representar las condiciones experimentales, en particular, presentamos resultados para concentraciones de 15% y 17% en masa a dos temperaturas diferentes.

El programa de simulación utilizado para MEA fue modificado en algunos parámetros y expresiones para estudiar mezclas con interacciones electrostáticas. Entre las modificaciones que hicimos fue incluir los parámetros del agua, como la sigma, épsilon, distancias de enlace, etc., para poder iniciar la simulación del sistema binario MEA con agua.

Hicimos simulaciones en el equilibrio líquido-vapor con 864 y 1000 moléculas (7000 átomos) a diferentes temperaturas. Las simulaciones se hicieron usando el mismo algoritmo de integración utilizado para la MEA pura. El tiempo de integración fue de 1 fseg. Después de equilibrar el sistema por 50000 configuraciones, se obtuvieron los perfiles de concentración tanto para MEA como para agua por otros 350 picosegundos.

En la figura 9-IV se muestran los perfiles de densidad para MEA y agua a 323K. La composición de MEA es 15% en masa. A esta temperatura se observa una fase líquida que contiene tanto MEA como agua. A esta temperatura la concentración del vapor es muy pequeña, del orden de 10^{-4} g/cc. Se observa una gran adsorción de moléculas de MEA en la interface líquido-vapor.

Esta aglomeración de moléculas en la interface debe cambiar las propiedades de la solución, debido a la dificultad que tienen las moléculas del vapor o del líquido para pasar a la otra fase (al líquido o al vapor respectivamente).

La adsorción de MEA en la interface puede hacer que esta sea más ancha, provocando una disminución en la tensión superficial de la solución respecto a la observada para el agua pura.

Experimentalmente, se observa que al agregar MEA en bajas concentraciones, la tensión superficial de la solución es casi la mitad de la del agua pura. Se tendrá que hacer un estudio más exhaustivo de esta mezcla para tener resultados que permitan sacar conclusiones.

Adsorción de moléculas en la interface líquido vapor también se ha observado en mezclas de metanol-agua y etilenglycol-agua.

En la figura 10-IV se muestran los perfiles de densidad para MEA y agua a 363 K. La composición en este caso es 17% en masa. Se observa, en los perfiles de densidad de cada componente, el mismo comportamiento que el mostrado en la figura 9-IV.

Figura 9-IV. Mezcla de MEA con agua a 323 K en un sistema con 50 y 950 moléculas de MEA y agua respectivamente.

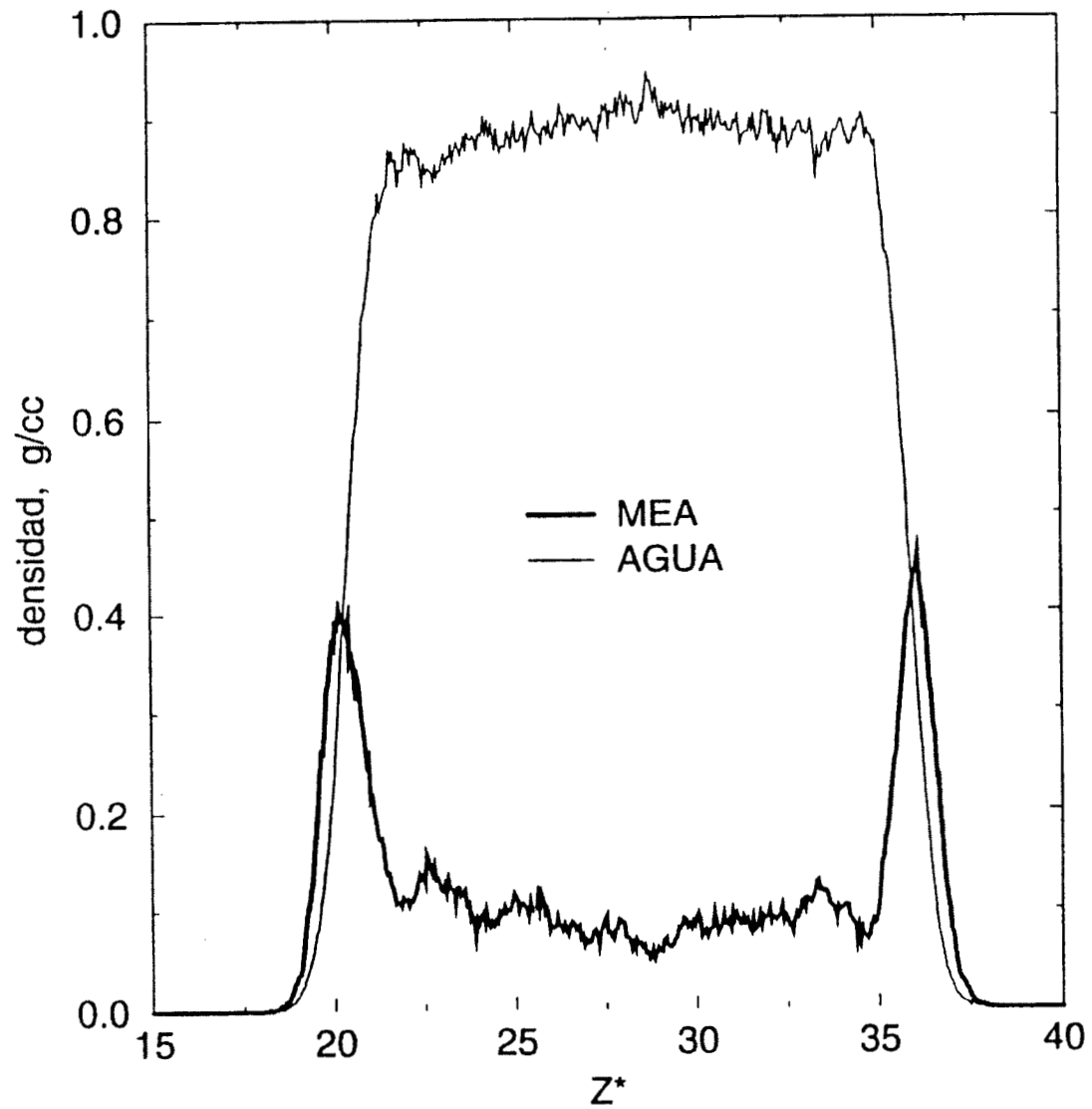
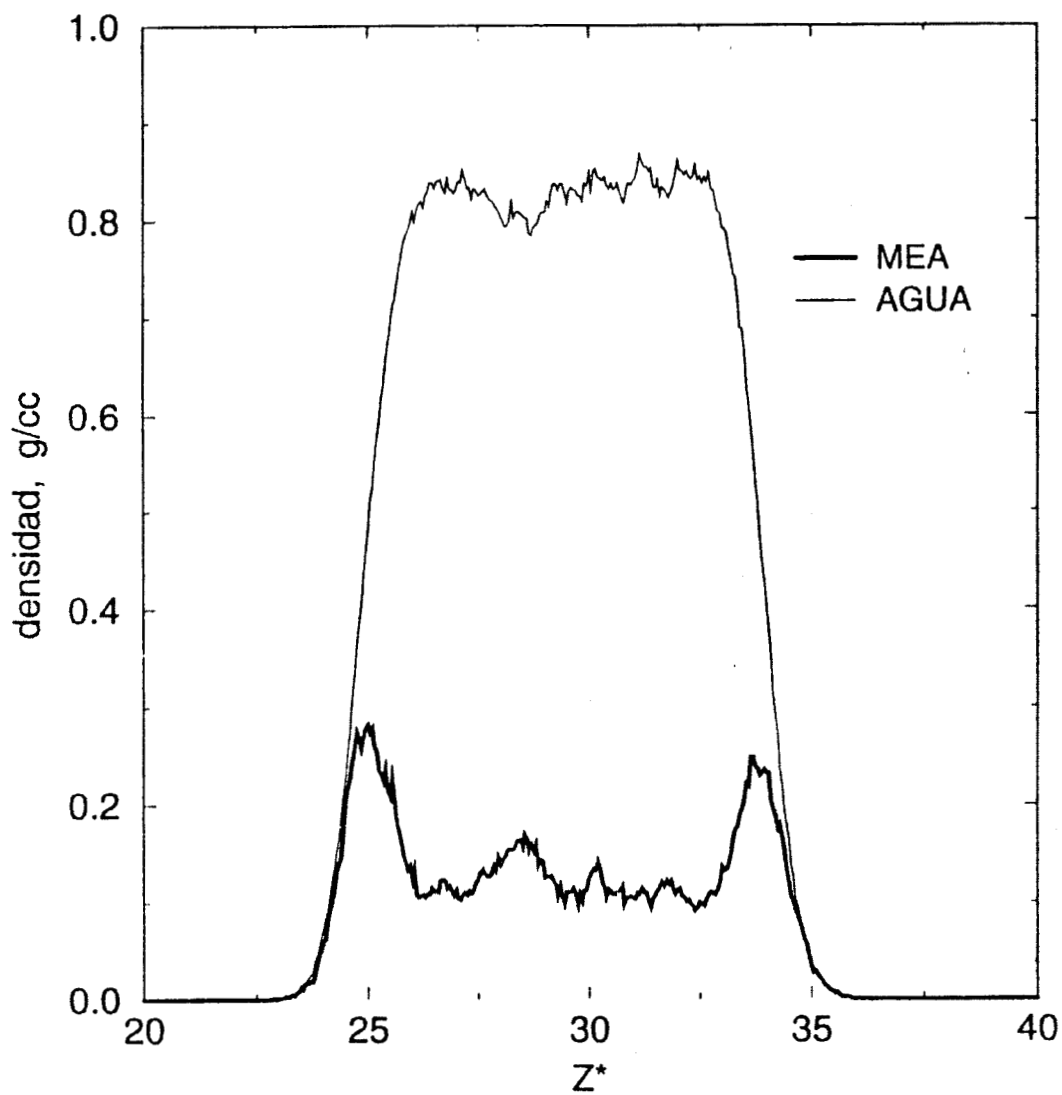


Figura 10-IV. Mezcla de MEA con agua a 363 K en un sistema con 50 y 814 moléculas de MEA y agua respectivamente.



4.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Button J.K., Gubbins K.E., Tanaka H., Nakanishse K. *Fluid Phase Equilibria*. 1996. **116**. 320-325.

- [2] *Handbook Of Data On Organic Compounds*. C.S.C. USA. 3th.Edition. 1995. 2670.

- [3] Vázquez Gonzalo, Álvarez Estrella, Navaza José M., Raquel Rendo, Romero Eva. *J.Chem.Eng.Data*. **42**. 57-59.

- [4] Frenkel Daan, Smit Berend. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms To Applications*. Academic Press. USA. 1986. 198-199.

- [5] Alejandro J., Tildesley D.J., Chapela G.A.. *Molecular Physics*. 1995. **85**. 651-663.

- [6] Reid R.C., J Prausnitz.M., Poling B.E. *Properties Of Gases And Liquids*. 4th Edition. Mc GrawHill. 1987. 667-669, 679-681.

CONCLUSIONES.

En este trabajo usamos métodos de química cuántica para obtener la geometría molecular, los parámetros de los potenciales de ángulos de valencia y de torsión, así como las cargas en los átomos de la monoetanolamina y hemos validado el potencial por medio de dinámica molecular para obtener las densidades de coexistencia y tensión superficial en el equilibrio líquido-vapor.

Los cálculos cuánticos reproducen la geometría y conformaciones experimentales.

Las cargas obtenidas reproducen el momento dipolar experimental.

En simulaciones de fase líquida, el potencial predice la formación de puentes de hidrógeno. Nuestras funciones de distribución radial para el grupo hidroxilo y amino tienen el mismo comportamiento que el encontrado por Button et al.¹

El hidrógeno del grupo hidroxilo en una molécula se asocia con el nitrógeno del grupo amino y con el oxígeno del grupo hidroxilo de otra molécula, mientras que el hidrógeno del grupo amino muestra poca tendencia a asociarse con el oxígeno o en el nitrógeno de otras moléculas. Este mismo comportamiento fue reportado por Button, pero nuestros valores máximos en $g_{N-HO}(r)$ y $g_{O-HO}(r)$ son más pequeños.

En simulaciones en el *equilibrio líquido-vapor*:

Hemos mostrado que es posible simular el equilibrio líquido-vapor usando el método de dinámica molecular canónico en sistemas cargados.

La diferencia entre la densidad del líquido calculada y la experimental a 298 K es menor al 2% . La temperatura y densidad crítica son menores en 5.5% y 2.7% respecto al resultado experimental.

La tensión superficial calculada difiere en menos del 3% de los valores conocidos experimentalmente.

Las simulaciones preliminares de MEA en agua indican que es posible simular la mezcla en el equilibrio líquido-vapor en intervalos de temperatura mayores a las condiciones experimentales.

Se encuentra adsorción de moléculas de MEA en la interface de la mezcla, lo cual quiere decir que en la solución acuosa, existen moléculas que prefieren estar en la interface líquido-vapor, por lo que se puede considerar que la MEA a temperaturas utilizadas en la industria, no es completamente miscible en el agua.