



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Estudio computacional de electrolitos usados en baterías de ion litio

Autor:

Valeria GARCÍA MELGAREJO

Asesor de tesis:

Dr. José Reyes ALEJANDRE
RAMÍREZ

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

El jurado estuvo formado por los siguientes sinodales:

Dr. José Luis Gázquez Mateos
Dr. Gustavo Adolfo Chapela Castañares
Dra. Gloria Arlette Méndez Maldonado

Ciudad de México, 31 de julio de 2018

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	3
Índice de tablas	5
Resumen	7
1. Introducción	9
1.1. Objetivos	10
1.1.1. Objetivo general	10
1.1.2. Objetivos específicos	10
1.2. Moléculas y sistemas a estudiar	10
1.3. Baterías de ion litio	12
1.4. Electrodo: ánodo y cátodo	13
1.4.1. Cátodo	13
1.4.2. Ánodo	14
1.5. Electrolitos	15
1.5.1. Solventes	16
1.5.2. Sales de litio	19
1.6. Simulación molecular de electrolitos	21
2. Metodología y fundamentos teóricos	25
2.1. Dinámica molecular	25
2.2. Campos de fuerza	26
2.2.1. Campos de fuerza populares	28
2.2.2. Validación y parametrización de un campo de fuerza	30
2.2.3. Campo de fuerza utilizado en este trabajo	32
2.3. Generalidades de las simulaciones moleculares	32
2.3.1. Condiciones periódicas de frontera	32
2.3.2. Convención de mínima imagen	33
2.3.3. Integración numérica de las ecuaciones de movimiento	33

2.4. Colectivos termodinámicos	35
2.5. Termostato	35
2.5.1. Barostato	37
2.6. Propiedades calculadas a través de simulaciones moleculares	38
2.6.1. Constante dieléctrica	38
2.6.2. Tensión superficial	38
2.6.3. Densidad del líquido	39
2.6.4. Perfil de densidad y solubilidad	39
2.6.5. Entalpía de vaporización	39
2.6.6. Coeficiente de auto-difusión	40
2.6.7. Viscosidad cortante	41
3. Resultados y discusión	43
3.1. Validación de GROMOS 54A7	43
3.1.1. Constante dieléctrica, densidad y tensión superficial	43
3.1.2. Miscibilidad	44
3.2. Aplicación del método para la reparametrización de campos de fuerza	47
3.2.1. Carbonato de etileno (EC)	49
3.2.2. 1,2-dimetoxietano (DME)	50
3.2.3. Dietil carbonato (DEC)	51
3.3. Validación de campos de fuerza populares en componente puro	52
3.4. Predicción de otras propiedades: entalpía de vaporización y viscosidad	53
3.4.1. Entalpía de vaporización	53
3.4.2. Viscosidad	54
3.5. Validación de los nuevos campos de fuerza en mezclas	54
3.5.1. Mezcla de carbonato de propileno (PC) y carbonato de etileno(EC): densidad y constante dieléctrica	55
3.5.2. Mezcla de carbonato de propileno (PC) y 1,2-dimetoxietano (DME): densidad y constante dieléctrica	56
3.5.3. Mezcla de carbonato de propileno (PC) y dietil carbonato (DEC): constante dieléctrica	58
3.6. Solubilidad del solvente orgánico en agua	58
3.7. Soluciones electrolíticas con (LiPF ₆)	59
3.7.1. Construcción del campo de fuerza del (LiPF ₆)	60
3.7.2. Cargas atómicas parciales reducidas	61
3.7.3. Densidad de la sal LiPF ₆	62
3.7.4. Soluciones electrolíticas	63
4. Conclusiones y perspectivas	65
4.1. Conclusiones	65
4.2. Perspectivas	66
Bibliografía	67

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	Estructuras moleculares de las moléculas a estudiar	11
1.2.	Representación esquemática de una batería de ion-litio	13
1.3.	Estructuras cristalinas de algunos materiales usados como cátodos. Imágenes creadas con VESTA [43]	15
1.4.	Estructura cristalina del grafito litiado	16
1.6.	Geometría molecular de la sal LiPF_6	20
1.5.	Geometría molecular del anión SO_3CF_3^-	21
1.7.	Geometría molecular del agua en el modelo TIP4P/ ϵ	23
2.1.	Ilustración esquemática de las interacciones intramoleculares. a) enlace, b) ángulo y c) ángulo de torsión	26
2.2.	Potencial de Lennard-Jones	27
2.3.	Representación de condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones	33
2.4.	Convención de mínima imagen en dos dimensiones. La celda central así como la celda cuyo centro contiene a la molécula A contienen cuatro moléculas. La línea punteada representa el radio de corte r_c , el potencial por pares $v(r)$ cuando $r \geq r_c$ es igual a cero.	34
2.5.	Esquematización de un perfil de densidad	40
3.1.	Perfiles de densidad	46
3.2.	Geometrías de las moléculas de solventes. Las etiquetas en cada subfigura corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.4	48
3.3.	Geometría de la molécula de carbonato de etileno. Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.5	49
3.4.	Geometría de la molécula de 1,2-dimetoxietano. Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.7	50
3.5.	Geometría de la molécula de dietil carbonato. Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.9	51

3.6. Validación de diferentes campos de fuerza en la reproducción de las propiedades termodinámicas: constante dieléctrica, tensión superficial, densidad y entalpía de vaporización	53
3.7. Viscosidad promedio del DME a 298.15K calculada de una simulación NPT usando la fórmula de Green-Kubo	55
3.8. Densidad de la mezcla de EC y PC en función de la fracción molar de EC a 313.15K	56
3.9. Constante dieléctrica de la mezcla de PC y EC en función del porcentaje en peso de EC a 298.15K	57
3.10. Densidad de la mezcla de PC y DME en función de la fracción molar de PC a 298.15K	57
3.11. Constante dieléctrica de la mezcla de PC y DME en función de la fracción molar de PC a 298.15K	58
3.12. Constante dieléctrica en función de la temperatura de la mezcla PC-DEC de una fracción en peso de 0.8 de DEC	59
3.13. Perfiles de densidad calculados con los nuevos campos de fuerza de los solventes y el modelo TIP4P/ ϵ del agua.	60
3.14. Geometría del LiPF_6 . Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.14	61
3.15. Caja de simulación del sólido de LiPF_6	62

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Conductividad específica de electrolitos a 20°C	11
1.2. Propiedades físicas de solventes comúnmente utilizados en los electrolitos	17
3.1. Constantes dieléctricas, valor experimental vs GROMOS	44
3.2. Densidad del líquido, valor experimental vs GROMOS	45
3.3. Tensión superficial, valor experimental vs GROMOS	45
3.4. Comparación de cargas atómicas obtenidas de cálculos cuánticos con dos funcionales diferentes	48
3.5. Comparación entre parámetros intermoleculares del campo de fuerza nuevo y OPLS del carbonato de etileno (EC)	49
3.6. Propiedades del carbonato de etileno calculadas con los nuevos parámetros del campo de fuerza.	50
3.7. Comparación entre parámetros intermoleculares del campo de fuerza nuevo y OPLS del 1,2-dimetoxietano (DME)	50
3.8. Propiedades del 1,2-dimetoxietano calculadas con los nuevos parámetros del campo de fuerza	51
3.9. Comparación entre parámetros intermoleculares del campo de fuerza nuevo y OPLS del dietil carbonato (DEC)	52
3.10. Propiedades del dietil carbonato calculadas con los nuevos parámetros del campo de fuerza	52
3.11. Entalpía de vaporización de solventes (kJ/mol)	54
3.12. Viscosidad (mPas) de los solventes.	55
3.13. Solubilidad de solventes orgánicos en agua (g/L), valores experimentales <i>vs</i> calculados. Tres campos de fuerza nuevos fallan al reproducir la solubilidad. La casi inmiscibilidad del dietil carbonato es bien predicha	61
3.14. Parámetros intermoleculares <i>sin modificaciones</i> del campo de fuerza de LiPF ₆	62
3.15. Densidades de la sal LiPF ₆ obtenidas través de simulaciones con dos diferentes parámetros para el litio.	62

3.16. Densidad experimental de algunas soluciones electrolíticas. La densidad de las soluciones escritas en rojo fueron las utilizadas para la validación del campo de fuerza de la sal. La información fue obtenida de las hojas de seguridad de Sigma-Aldrich	63
3.17. Efecto del valor de σ_{LJ} en el cálculo de la densidad de la solución DEC 1M LiPF ₆ a 298.15K	64
3.18. Cálculo de densidad (kg/m ³) de soluciones electrolíticas	64

RESUMEN

Una batería de ion litio es un tipo de batería recargable en la que el ion litio se mueve de un electrodo negativo a uno positivo durante la descarga y viceversa en la carga. Este tipo de baterías usa un compuesto de litio intercalado como material en uno de los electrodos. Los principales componentes que constituyen a una batería de ion litio son el electrolito, que permite el movimiento iónico y los dos electrodos.

Existe un particular interés en mejorar a los electrolitos, porque la estabilidad de estos compuestos es uno de los principales factores que limitan la tecnología de las baterías. En los últimos años se ha visto un intenso esfuerzo por introducir nuevos solventes, sales y aditivos que permitan mejorar el rendimiento de estos sistemas.

Desde hace algún tiempo se ha introducido el uso de diferentes técnicas computacionales para el estudio de estos sistemas tan complejos, la elección de una de ellas depende del problema de interés. Muchos electrolitos con potencial aplicación en baterías de litio han sido estudiados con dinámica molecular. En este proyecto se hizo uso de este tipo de metodología.

Las moléculas de solventes estudiadas en este trabajo fueron el 1,2-dimetoxietano (DME), el dietil carbonato (DEC), el carbonato de etileno (EC) y el carbonato de propileno (PC). Por otro lado, la única sal con la que se trabajó fue el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6). Estos compuestos son comúnmente utilizados en la formulación de electrolitos de baterías ion litio.

Como punto de partida, se hizo una valoración de algunos de los campos de fuerza más populares: CHARMM, OPLS-AA y GROMOS. Al ver que estos fallan al reproducir el comportamiento de los componentes puros surgió la necesidad de la reparametrización para una mejor descripción de nuestros sistemas.

El procedimiento seguido para la mejora de los campos de fuerza de los solventes fue el propuesto por Salas y colaboradores [56], en donde se relacionan parámetros del potencial intermolecular con propiedades objetivo particulares: las cargas atómicas, con la constante dieléctrica; la ϵ_{LJ} que representa la atracción entre dos átomos, con la tensión superficial y la σ_{LJ} que es el volumen efectivo del átomo, con la densidad del líquido. Las cargas utilizadas durante el procedimiento fueron obtenidas de un cálculo de estructura electrónica (PBE0/6-311++G**) mientras que los parámetros de Lennard-

Jones (ϵ_{LJ} y σ_{LJ}) iniciales fueron los de OPLS-AA.

Los campos de fuerza modificados a través de esta metodología reproducen, con errores relativos bajos, las tres propiedades objetivo mencionadas. Además, con ellos es posible predecir otras propiedades como la entalpía de vaporización y la viscosidad.

Con los nuevos campos de fuerza *mejorados*, fue posible calcular algunas propiedades en mezclas binarias de solventes. Se logró reproducir la constante dieléctrica y la densidad de mezclas de PC-EC y PC-DME. Así mismo, se evaluó el comportamiento de una mezcla de PC-DEC en función de la temperatura obteniéndose excelentes resultados. No obstante, estos campos de fuerza no reproducen la solubilidad en agua utilizando el modelo TIP4P/ ϵ [24] lo que sugiere que deben ser modificados en pos de mejorar la predicción del comportamiento de mezclas solvente orgánico-agua.

Por último, se construyó el campo de fuerza del LiPF_6 (procedimiento descrito con detalle en la Sección 3.7) utilizando cargas parciales reducidas. Los valores de la densidad del sólido calculados con simulaciones no se ajusta con el valor reportado experimentalmente. Sin embargo, cuando ese mismo campo de fuerza es utilizado para calcular la densidad de soluciones electrolíticas es posible reproducir, con errores relativos bajos, esta propiedad.

Todas las simulaciones fueron realizadas con *GROMACS 4.5*[30].

INTRODUCCIÓN

Les contaré esto sin apuraciones, despacio. Al fin y al cabo tenemos toda la vida por delante...

— Juan Rulfo, La herencia de Matilde Arcángel

Hasta hace algunos años, las principales fuentes de energía provenían de los combustibles fósiles, sin embargo, su uso está asociado con la peligrosa emisión de CO₂. Entre las alternativas desarrolladas para evitar su uso, se encuentran los sistemas electroquímicos. Uno de los ejemplos más representativos de este tipo de sistema son las baterías de ion-litio.

Los electrolitos están presentes y son indispensables en todos los dispositivos electroquímicos y su función básica es independiente de cómo están constituidos y de las aplicaciones de estos dispositivos. Su papel en celdas electrolíticas, capacitores, pilas de combustibles o baterías siempre es el mismo: servir como medio para la transferencia de carga entre un par de cátodos en forma de iones. La mayoría de los electrolitos son soluciones compuestas de una sal (comúnmente llamada "soluto electrolítico") disuelta en solventes, generalmente orgánicos.

Debido a que los electrolitos se sitúan entre dos electrodos, uno positivo y otro negativo, existe una interacción entre ellos. Por eso, cuando nuevos materiales para los electrodos comienzan a usarse, surge la necesidad de nuevos electrolitos que sean compatibles.

Existe un particular interés en mejorar a los electrolitos, porque la estabilidad de estos compuestos es uno de los principales factores que limitan la tecnología de las baterías. En los últimos años se ha visto un intenso esfuerzo por introducir nuevos solventes, sales y aditivos que permitan mejorar el rendimiento de estos sistemas. Muchos de los estudios recientes en este ámbito están enfocados en su mejoramiento, tratando de entender cómo se comportan y cómo interactúan con los electrodos. Algunos de los nuevos solventes utilizados son compuestos organosulfurados, como sulfito de propileno; compuestos sustituidos por fluor, como fluor alquil carbonatos y compuestos organofosforados.

En los últimos años se ha introducido el modelado molecular para comprender las propiedades electroquímicas y de transporte de los electrolitos ya que los recientes avances en el ámbito de la química computacional, han permitido utilizarla en un sinnúmero de problemas y fenómenos que son difíciles de abordar experimentalmente.

En este trabajo se hará uso de los métodos de estructura electrónica para hacer cálculos de distribución de carga de átomos en las moléculas que suelen utilizarse como solventes en los electrolitos. Asimismo, a través del uso de la Dinámica Molecular se realizará el cálculo de propiedades termodinámicas, de transporte y estructurales. Mediante estos estudios puede determinarse la estructura que las moléculas adquieren al solvatar al ion ya que este es un proceso clave en las baterías de ion-litio. También, por medio de estos estudios se buscará reproducir resultados experimentales reportados en la bibliografía como: la conductividad eléctrica de algunos electrolitos con ciertas formulaciones, la constante dieléctrica, la densidad, la tensión superficial, etc.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Determinar los parámetros moleculares directamente involucrados en la conductividad iónica de electrolitos presentes en baterías de litio.

1.1.2. Objetivos específicos

- Aplicar la metodología desarrollada en el grupo del Dr. José Alejandro para obtener las cargas atómicas y parámetros de Lennard-Jones de los solventes, cosolventes y sales que son utilizadas en los electrolitos de los dispositivos almacenadores de energía.
- Evaluar los parámetros de interacción obtenidos para los componentes puros, las mezclas binarias de solventes y los electrolitos.

1.2. Moléculas y sistemas a estudiar

Los electrolitos basados en mezclas de solventes de carbonato de etileno (EC) con carbonato de dimetilo (DMC) y/o carbonato de dietilo (DEC) se usan comúnmente en baterías de iones de litio en combinación con cátodos con un potencial redox de alrededor de 4 V[64]. La ventana de estabilidad de óxido-reducción, es decir, el rango de voltaje en que la sustancia no es oxidada ni reducida, es un primer requisito para sistemas de electrolitos en celdas de ion litio. El carbonato de propileno(PC), el carbonato de etileno (EC), el dimetil carbonato (DMC), el dietil carbonato (DEC), el dimetoxietano (DME) y el dietoxietano (DEE) son disolventes bien conocidos para las baterías de litio [64].

Hayashi y colaboradores midieron el potencial de oxidación de soluciones 1 M de LiClO_4 y LiPF_6 en cada uno de los solventes mencionados [28]. Además, en otro trabajo Hayashi midió la conductividad específica de mezclas de PC y EC (1:1 en volumen) de

-20°C a 60°C [28] [27]. Los resultados que obtuvieron a 20°C están presentados en la Tabla 1.1.

s the voltage range between which the substance is neither oxidized nor reduced.

Tabla 1.1: Conductividad específica de electrolitos a 20°C

Cosolvente	Conductividad (20°C)/mS cm ⁻¹			
	Electrolito con PC		Electrolito con EC	
	1 M LiClO ₄	1 M LiPF ₆	1 M LiClO ₄	1 M LiPF ₆
DME	12	14	14	15
DEE	7.5	9.5	8.5	10
DMC	6.5	10	8	10
DEC	4	7	6	7

Nota: Adaptación de la Tabla presentada en la Referencia [64].

La meta principal es la determinación de los parámetros moleculares que logren la reproducción de las conductividades específicas que fueron medidas por Hayashi.

Dados los valores de conductividades reportados en la Tabla 1.1 nos enfocaremos en aquellos sistemas que están compuestos por DME, DEC, EC, PC y LiPF₆. Las estructuras moleculares de estas moléculas están presentadas en la Figura 1.1, en esa misma imagen están los acrónimos con los cuales nos referiremos a ellas.

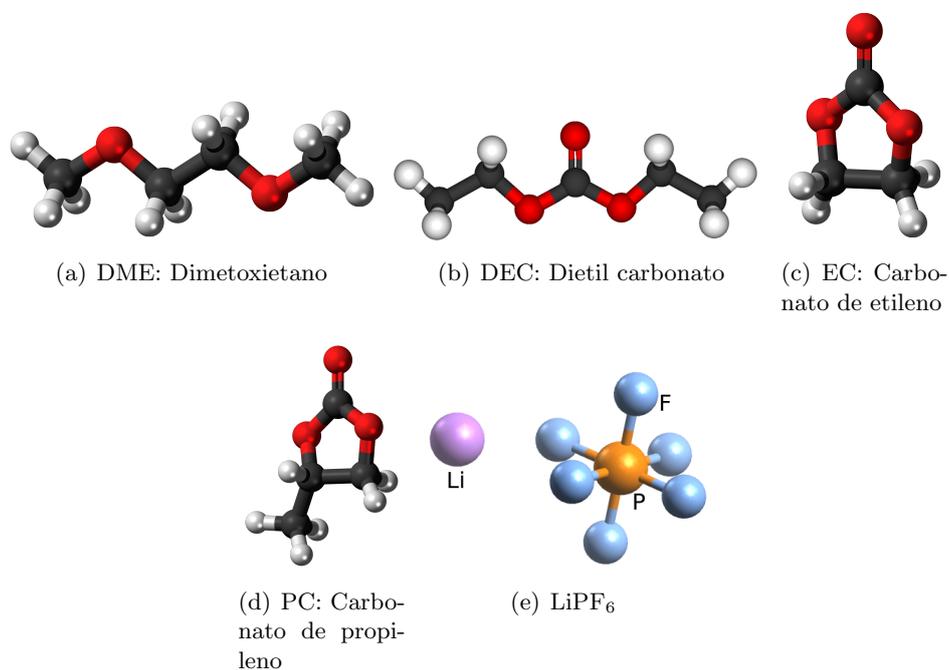


Figura 1.1: Estructuras moleculares de las moléculas a estudiar

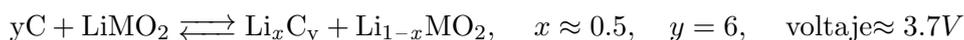
En la bibliografía hay disponible información experimental de las moléculas mencionadas anteriormente [23][54] [19][17][44] [26][44] [59][6][26], por ello los resultados obtenidos de nuestros estudios podrán ser comparados para determinar si los parámetros de interacción son adecuados o si será necesaria una reparametrización.

1.3. Baterías de ion litio

Las baterías son dispositivos compuestos por una o más celdas electroquímicas que almacenan energía eléctrica en forma de energía química. Cada celda electroquímica consiste de un electrodo negativo y otro positivo conectados internamente por un electrolito que permite el transporte de iones entre ambos, mientras que la corriente eléctrica generada es transportada externamente mediante un material conductor. Durante su uso (descarga), en el electrodo negativo (ánodo) se da una reacción de oxidación que libera electrones, los cuales son utilizados en la reacción de reducción que tiene lugar en el electrodo positivo (cátodo). Cada una de estas reacciones de transferencia electrónica (oxidación y reducción) tiene un potencial electroquímico asociado (comúnmente conocido como potencial redox) [51].

Las baterías de ion litio son ligeras, compactas y trabajan con un voltaje del orden de 4V con una energía específica de entre 100 Whkg⁻¹ y 150 Whkg⁻¹. En su estructura más convencional, una batería de ion litio contiene un ánodo de grafito litiado (mesocarbón en microesferas), un cátodo de algún óxido metálico (MnO₂, CoO₂) y por un electrolito [57]. El electrolito consiste de un solvente orgánico en el que una sal de litio es mezclada, por ejemplo, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ y LiAsF₆. Los solventes comúnmente utilizados son carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y dimetil carbonato (DME). Otra parte importante de las baterías de ion-litio son las membranas que aíslan los electrodos positivos y negativos, permitiendo el transporte de iones [33]. En la Figura 1.2 se muestra cada una de las principales partes que conforman una batería de ion-litio. En las siguientes secciones se hace una breve descripción de cada una de estas partes.

En la mayoría de los casos, estas baterías operan bajo el siguiente proceso:



que involucra la extracción y la inserción reversible de iones litio entre dos electrodos con una eliminación y adición concertada de electrones. En la ecuación química, M representa al Mn, Co o a algún otro metal de transición.

Debido a la alta energía contenida las baterías de ion litio han desencadenado el crecimiento de diversos dispositivos como teléfonos móviles, computadoras portátiles, MP3s y otros.

Aparentemente, el proceso electroquímico que se lleva a cabo en las baterías es simple y consistente de intercambios reversibles de iones litio entre los dos electrodos. Sin embargo, en la práctica se llevan a cabo más procesos. Por ejemplo, el proceso redox en el ánodo involucra alrededor de 0.05V *vs* Li y el del cátodo involucra alrededor de 4V *vs* Li, así estos procesos dictan el dominio de estabilidad que debe de tener el electrolito. Las formulaciones actuales de electrolitos son estables en ventanas de potencial

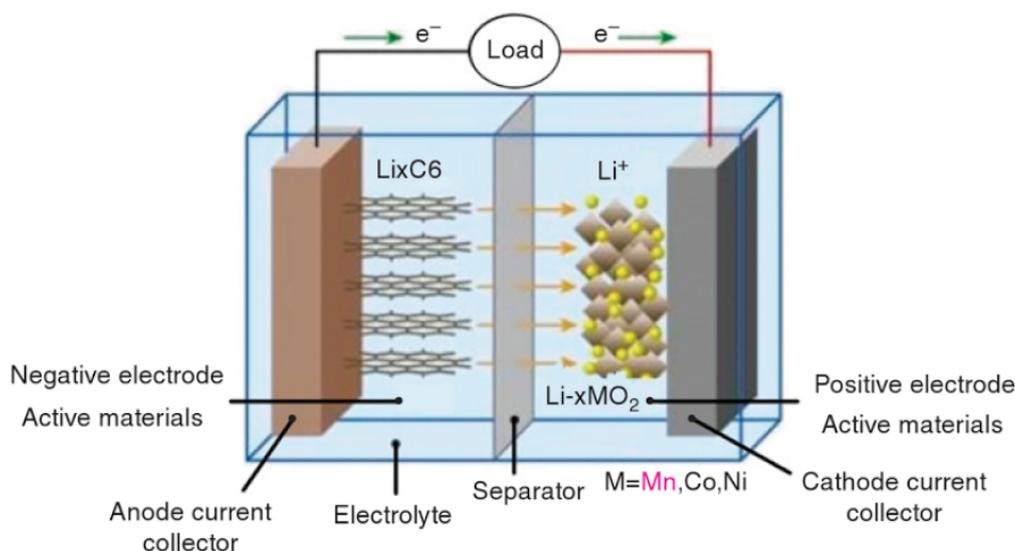


Figura 1.2: Representación esquemática de una batería de ion-litio. Imagen tomada de la referencia [33]

de entre 0.8V y 4.5V *vs* Li, es decir, el ánodo opera fuera del dominio de estabilidad del electrolito. Podría concluirse que estas baterías son termodinámicamente inestables, no obstante, es necesaria la descomposición inicial del electrolito para formar una capa protectora en la capa del ánodo.

Además, las baterías trabajan bajo el límite oxidativo del electrolito provocando que en caso de una sobrecarga accidental no se forme una capa protectora en el ánodo de grafito litiado continuando la oxidación del electrolito. Este fenómeno contribuye a acelerar la falla de la celda.

1.4. Electrodo: ánodo y cátodo

1.4.1. Cátodo

Los cátodos de intercalación son sólidos reticulares que pueden almacenar iones huéspedes. Estos iones pueden ser insertados o removidos reversiblemente de la red. En las baterías de ion litio, el Li^+ es el ion huésped y las redes están compuestas por metales calcogenuros, óxidos de metales de transición o compuestos polianiónicos. Estos compuestos de intercalación pueden dividirse en varias estructuras cristalinas, algunas de ellas son las estructuras de capas, de espinela, de olivino y de tavorita. Estas estructuras están esquematizadas en la Figura 1.3. La estructura de capas es la más antigua usada como material para los cátodos en las baterías de ion litio.

Desde 1980, Mizushima y colaboradores introdujeron el LiCoO_2 para su uso en cátodos. Desde entonces fue ampliamente usado y comercializado por SONY. Este material aún

es muy usado en este tipo de baterías especialmente por su capacidad específica teórica (que es la cantidad de carga por unidad de peso que un electrodo de una batería contiene), por su baja autodescarga, por su alto voltaje de descarga y por su buen desempeño durante ciclos carga-descarga[42]. A pesar de sus múltiples ventajas, la mayor limitante de su uso es su alto costo y su baja estabilidad termal. El LiCoO_2 es muy caro debido al alto costo del Co y su inestabilidad térmica se debe a la liberación exotérmica de oxígeno cuando el material es calentado teniendo como resultado una reacción que provoca que la celda estalle en llamas. Se han estudiado varios tipos de metales (Mn, Al, Fe y Cr) como dopantes o sustitutos parciales para el Co y han mostrado un rendimiento prometedor pero limitado.

El LiMnO_4 tiene como ventajas que el Mn tiene un bajo costo, una gran la abundancia y además, es amigable con el ambiente. El Li^+ puede difundirse a través de vacantes tetraédricas y poros octaédricos en la estructura tridimensional. Se cree que el bajo número de ciclos de carga-descarga se debe a reacciones irreversibles con el electrolito, a la pérdida de oxígeno del LiMn_2O_4 deslitiado, a la disolución del Mn y a la formación de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ tetragonal en la superficie.

EL LiFePO_4 es el material más representativo de las estructuras de olivino, caracterizado por su estabilidad térmica y por su capacidad de alta potencia. En ese material, el Li^+ y el Fe^{2+} ocupan sitios octaédricos mientras que el P está localizado en sitios tetraédricos. La principal desventaja del LiFePO_4 es su bajo potencial y sus bajas conductividades eléctrica y iónica.

El LiFeSO_4F es otro material de interés debido a su alto voltaje de celda y a su alta capacidad específica. Aunado a ello, este material también es económico porque puede ser preparado con recursos presentes en abundancia.

1.4.2. Ánodo

Los ánodos de carbono permitieron que las baterías de ion litio se volvieran comercialmente viables hace 20 años, y aún es el material de excelencia. La actividad electrolítica deriva de la intercalación de Li entre las capas de grafito, ofreciéndole estabilidad mecánica, conductividad eléctrica y transporte de Li (Figura 1.4). El carbono tiene las propiedades combinadas de bajo costo, abundante disponibilidad, bajo potencial de deslitiación, alta difusividad del Li, alta conductividad eléctrica y un bajo cambio de volumen durante la litiación-deslitiación.

Los carbonos grafiticos pueden lograr cerca de la capacidad teórica de carga. La capacidad teórica de carga es la cantidad de carga que la batería contiene basada en el peso o volumen de los materiales activos del electrodo. A pesar de esa característica, no se combinan bien con electrolitos de carbonato de etileno (PC), compuesto comúnmente usado debido a su bajo punto de fusión y al rápido transporte del Li. El PC se intercala junto con el Li^+ entre las placas de grafito, causando que el grafito se exfolie y pierda capacidad. Recientemente, el grafito ha sido cubierto de carbono amorfo para proteger los planos vulnerables del borde del electrolito y lograr una alta eficiencia coulombica. La eficiencia coulombica describe la eficiencia en la transferencia de electrones en las baterías y se calcula con el cociente entre la carga total extraída de la batería y la carga

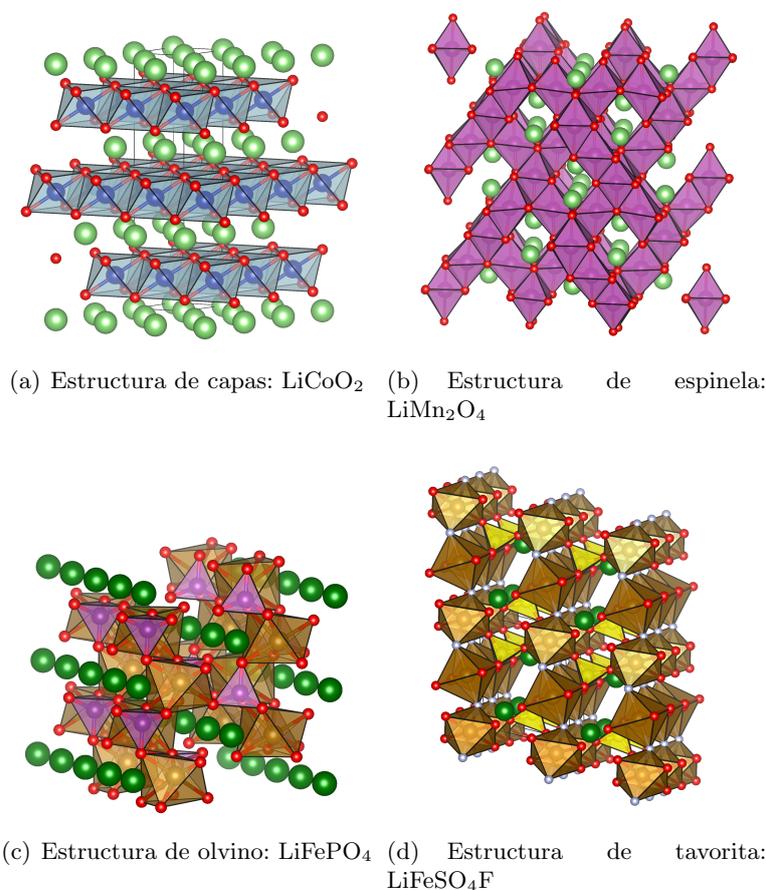


Figura 1.3: Estructuras cristalinas de algunos materiales usados como cátodos. Imágenes creadas con VESTA [43]

total introducida durante un ciclo completo.

1.5. Electrolitos

La mayoría de las composiciones de electrolitos de litio están basadas en soluciones de una o más sales de litio en mezclas de uno o más solventes, las formulaciones de un sólo solvente son muy raras. Las razones por las cuales se usan formulaciones mixtas son los diversos y a veces contradictorios requerimientos de las aplicaciones de las baterías que difícilmente pueden ser satisfechos por un compuesto individual, por ejemplo, alta fluidez y alta constante dieléctrica. Por eso, se usan solventes con diferente naturaleza química y física para que juntos realicen varias funciones simultáneamente. Por otro lado, las mezclas de sales no son muy utilizadas porque la elección del anión es limitada y las ventajas o mejoras no se demuestran fácilmente.

A pesar de que los solventes orgánicos son ampliamente usados en este tipo de ba-

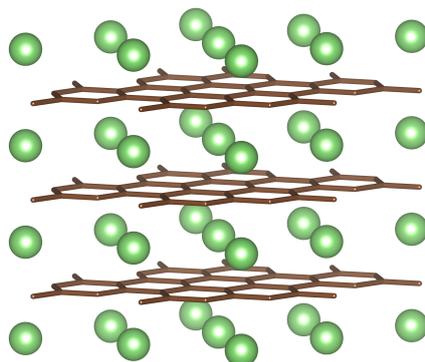


Figura 1.4: Estructura cristalina del grafito litiado. En este tipo de estructuras se puede almacenar hasta un átomo de litio por cada seis átomos de carbono

terías, estos pueden sufrir cierto grado de descomposición conforme se llevan a cabo un mayor número de ciclos de carga-descarga. Además, muchos de estos solventes son volátiles e inflamables, lo que puede provocar accidentes en caso de corto circuito, sobrecarga o calentamiento.

La complejidad en la formulación de los electrolitos se debe a que estos deben de tener ciertas características [37]:

- **Conductividad iónica:** Es necesaria una alta velocidad de transporte del ion Li^+ . La elección de una sal de litio influye en la conductividad del electrolito debido a la manera en que el catión Li^+ es solvatado y a las interacciones que el anión tiene.
- **Solubilidad de la sal:** Las sales de litio deben ser altamente solubles en el solvente para proveer de portadores de carga que permitan una rápida conducción iónica y evitar su precipitación.
- **Estabilidad:** No deben ser reactivos con otros componentes en la celda dentro de la ventana de potencial (4.5V) utilizada durante las reacciones de carga-descarga de la batería. Deben soportar cientos de ciclos de carga/descarga sin pérdida de capacidad, así como las temperaturas y los voltajes en que ocurren las reacciones de oxidación y reducción.
- **Bajo costo y baja toxicidad:** Muchos electrolitos son tóxicos, irritantes o inflamables, además los solventes son volátiles. En la medida de lo posible estas características deben reducirse para que su uso sea viable. Así mismo, es necesario un bajo costo de producción para que su implementación en diversos dispositivos pueda llevarse a la práctica.

1.5.1. Solventes

De acuerdo con los anteriores requerimientos básicos en los electrolitos, el solvente ideal debería cumplir con los siguientes criterios mínimos:

Tabla 1.2: Propiedades físicas de solventes comúnmente utilizados en los electrolitos

Propiedad	PC	EC	DME	DEC
Masa molecular (g/mol)	102	88	90	118
P. de fusión (°C)	-48	36.4	-58	-74.3
P. de ebullición (°C)	242	248	84	126
Viscosidad (cP 25 °C)	2.53	1.90 (40°C)	0.46	0.75
Cte. Dieléctrica (25 °C)	64.92	89.78	7.2	2.805
M. dipolar (Debye)	4.81	4.61	1.15	0.96
P. de inflamabilidad (°C)	132	160	0	31
Densidad (kg/m ³)	1200	1321	860	969

1. Debe ser capaz de disolver sales a concentraciones suficientes. En otras palabras, debe de tener una alta constante dieléctrica (ϵ).
2. Debe fluir fácilmente (tener baja viscosidad η) para facilitar el transporte de iones.
3. Debe permanecer inerte con los otros componentes de la celda .
4. Debe permanecer líquido en un amplio rango de temperatura, es decir, su punto de fusión debe ser bajo y su punto de ebullición alto.
5. Debe ser seguro (con un alto punto de inflamabilidad), no tóxico y económico.

La mayoría de los solventes orgánicos pertenecen a las familias de los ésteres y a los éteres. Todos los éteres, cíclicos o no, han mostrado tener una constante dieléctrica baja (de entre 2 y 7) y bajas viscosidades (0.3-0.6c P). Por otro lado, los ésteres cíclicos son uniformemente polares ($\epsilon = 40.90$) y muy viscosos (1.7-2 cP). El origen del efecto de la ciclicidad molecular en la constante dieléctrica se ha atribuido a la tensión intramolecular de las estructuras cíclicas que favorece la conformación de una mejor alineación de los dipolos moleculares, mientras que la estructura más flexible y abierta de carbonatos lineales da como resultado la cancelación mutua de estos dipolos. En la Tabla 1.2 se muestran algunas de las propiedades físicas de los solventes estudiados en este trabajo.

Carbonato de propileno (PC)

El interés manifestado en los compuestos que son diésteres cíclicos de ácido carbónico se debe a sus altas constantes dieléctricas que propician una gran capacidad para disolver varias sales.

En 1958, fue observado que el litio podría ser electrodepositado de una solución de LiClO_4 en PC, y a partir de entonces el PC comenzó a ser más estudiado.

Debido a que es líquido en un amplio rango de temperatura, a su alta constante dieléctrica y a su estabilidad estática con litio se ha convertido en uno de los principales solventes y se ha estado haciendo un considerable esfuerzo para purificarlo ya que las impurezas disminuyen la capacidad de las baterías de ion litio. Sin embargo, la baja

eficiencia de este compuesto se debe más a la reacción entre el PC y las partículas depositadas de litio, idea que fue confirmada por un estudio espectroscópico. La estabilidad estática del PC con las superficies de litio, son atribuidas a la existencia de una capa protectora formada con los productos de descomposición del PC.

Cuando la superficie formada comienza a presentar uniformidades morfológicas por el crecimiento desigual del litio electrodepositado se forman dendritas que en los siguientes procesos de descarga producen partículas de litio eléctricamente aisladas del ánodo. La formación de estas dendritas y de esas partículas de litio provocan serios problemas de seguridad. Las dendritas causan cortos circuitos internos y las partículas de litio son químicamente activas con los solventes del electrolito debido a su gran área superficial.

Carbonato de etileno (EC)

Comparado con el PC, el EC tiene una viscosidad comparable y una constante dieléctrica más alta lo que lo convierten en un buen solvente. Su constante dieléctrica es más alta que la mayoría de los solventes electrolíticos. No obstante, debido a su alto punto de fusión (de alrededor de 36 °C) no fue usado como solvente electrolítico en las baterías de ion litio en los primeros años de investigación en este campo. Se cree que tiene un alto punto de fusión a causa de su alta simetría molecular que favorece una mejor red cristalina estabilizada.

Desde 1962, se observó que debido a su alta constante dieléctrica y a su baja viscosidad se mejoraba la conductividad iónica cuando este era agregado a las soluciones electrolíticas. Más adelante, también se notó que los electrolitos basados en EC mostraban mejoras comparándolos con los electrolitos basados en PC como una mejor conductividad iónica y mejores propiedades de interfase.

A pesar de las pequeñas diferencias estructurales entre el EC y el PC, el EC ha mostrado formar una capa protectora efectiva en el ánodo de grafito que previene la descomposición del electrolito, mientras que esta protección no se lleva a cabo por el PC.

1,2-dimetoxietano (DME) y dietil carbonato (DEC)

A inicios de los años 90, se hicieron muchos esfuerzos para expandir el rango de temperaturas en que los electrolitos basados en EC eran líquidos. Esto se hizo usando diferentes cosolventes como PC, THF, DEE, DME y DEE. Muchos de estos cosolventes tuvieron un bajo rendimiento porque la presencia de PC usualmente causa una gran capacidad irreversible en los ciclos iniciales mientras que los éteres son inestables contra la oxidación catalizada por la superficie del cátodo cargado.

A partir de 1994, comenzó a estudiarse al DMC como cosolvente en EC. Se encontró que era un buen candidato porque podía formar soluciones con EC casi a cualquier relación y la solución era líquida en amplio rango de temperatura y además tenía una baja viscosidad que promovía el transporte iónico, pero lo más importante era que las mezclas eran estables en una ventana de potencial de casi 5.0V.

Con esa nueva formulación de electrolitos basados en EC y carbonatos lineales se comenzó un exhaustivo estudio de otros carbonatos lineales como el DEC, el etil metil carbonato (EMC) y el propil metil carbonato (PMC) y no se encontraron muchas diferencias en términos electroquímicos con el DMC.

Aurbach y colaboradores [5] hicieron un estudio en donde incluían al DEC. Ellos estudiaron la intercalación en los ánodos de grafito litiado en soluciones de DEC-EC usando FTIR. Realizaron el estudio con diferentes combinaciones de solventes con cuatro diferentes sales. Los electrodos de grafito podían hacer cientos de ciclos obteniendo una capacidad reversible razonable en estas soluciones debido a las capas que se formaban en la superficie del electrodo. De las sales que estudiaron, el LiAsF_6 fue con la que se obtuvieron mejores resultados

En la actualidad, la mayoría de los electrolitos que se fabrican están compuestos por una mezcla de EC con uno o mas carbonatos lineales.

1.5.2. Sales de litio

Una sal para electrolitos debe cumplir con los siguientes requerimientos mínimos:

1. Debe disolverse completamente y disociarse en el medio no acuoso. Además, los iones solvatados deben de moverse en el medio con una alta movilidad.
2. El anión debe ser estable ante la descomposición oxidativa del cátodo.
3. El anión debe ser inerte a los solventes electrolíticos
4. Los iones deben permanecer inertes con los componentes de la celda
5. El anión no debe ser tóxico y permanecer estable ante las reacciones inducidas térmicamente con los solventes y los otros componentes de la celda

La diversidad de sales usadas en los electrolitos no es tan amplia. Debido al pequeño radio iónico del ion litio, las sales más simples fallan al cumplir con el requerimiento de solubilidad mínima. Algunos ejemplos son los haluros, LiX (en donde $\text{X}=\text{Cl}$ y F) o los óxidos Li_2O . A pesar de que su solubilidad en solventes no acuosos incrementaría si el anión es reemplazado por una base débil de Lewis como Br^- , I^- , S^{2-} o por carboxilatos (RCO_2^-), la mejora generalmente se realiza a expensas de la estabilidad anódica de la sal porque estos aniones se oxidan fácilmente en las superficies cargadas de los materiales del cátodo a $< 4.0\text{V vs Li}$.

Las sales de litio frecuentemente estudiadas son las siguientes:

Perclorato de litio

El perclorato de litio (LiClO_4) fue ampliamente utilizado durante la década de los setenta debido a su alta conductividad iónica, su alta solubilidad en solventes apróticos, su alta estabilidad térmica y electroquímica y a sus propiedades favorables para la formación de la SEI. La SEI (solid electrolyte interphase) es la capa protectora que

se forma espontáneamente en la superficie del litio metálico cuando el solvente se descompone. Sin embargo, los electrolitos que contienen esa sal comúnmente no pasivan el colector de corriente de aluminio tan bien como los electrolitos formados de LiPF_6 . El alto estado de oxidación del átomo de Cl^{VII} convierte al anión en un oxidante fuerte y en consecuencia a la sal en un posible explosivo. Estas características impiden el uso de esta sal en baterías comerciales.

Hexafluoroarsanato de litio

El hexafluoroarsanato de litio (LiAsF_6) fue muy estudiada durante los años setentas. Tiene muchas propiedades en común con el LiPF_6 , pero por los posibles riesgos de su uso casi no es utilizada. Aunque el estado de oxidación As^{V} no es tóxico, los estados As^{III} y As^0 son altamente tóxicos.

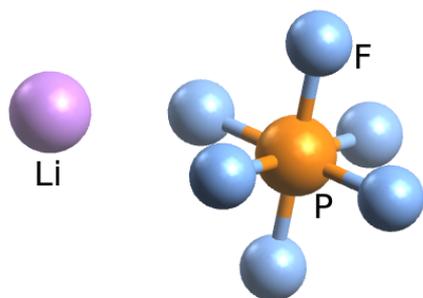
Tetraborato de litio

Los electrolitos con tetra fluoroborato de litio LiBF_4 tienden a tener conductividades más bajas que los electrolitos de LiPF_6 pero son menos susceptibles a la hidrólisis y más estables térmicamente. A pesar de su baja conductividad, los electrolitos con LiBF_4 muestran un buen rendimiento a altas y bajas temperaturas debido a la formación de una SEI menos resistiva. El LiBF_4 también sirve como aditivo en los electrolitos con LiPF_6 y permite el uso de γ -butirolactona como solvente electrolítico.

Trifluorometanosulfonato de litio

El trifluorometanosulfonato de litio (LiSO_3CF_3) fue muy utilizado en electrolitos poliméricos. Esta sal tiene una alta estabilidad térmica y no es susceptible a la hidrólisis debido a la estabilidad del enlace C–F. Los electrolitos con esta sal tienen una conductividad menor que los electrolitos de LiPF_6 , además causan corrosión al colector de corriente de aluminio. Ha sido muy estudiada, pero no es comercialmente usada en las baterías de Li.

Hexafluorofosfato de litio



Entre las numerosas sales usadas en las baterías de ion litio, el LiPF_6 es la sal más usada y más comercializada. El éxito del LiPF_6 no se debe a una sola propiedad sino a una combinación de compromisos y restricciones relacionados.

La sensibilidad del LiPF_6 a la humedad ambiental, a los solventes y a las altas temperaturas no solo restringe su uso a baterías de solventes no acuosos sino que además causa grandes dificultades en su preparación y purificación.

Figura 1.6: Geometría molecular de la sal LiPF_6

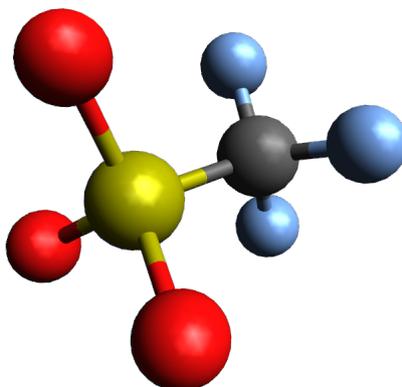
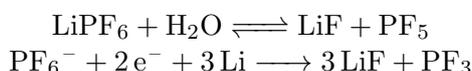


Figura 1.5: Geometría molecular del anión SO_3CF_3 . Los átomos rojos representan al oxígeno; los azules, al fluor; el amarillo, el azufre y el gris, el carbono.

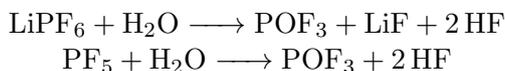
El anión PF_6^- puede ser visto como F^- complejado por el ácido de Lewis PF_5 . Tales aniones, también conocidos como aniones de superácidos, tienen una estructura en la que la carga negativa formal está bien distribuida por los ligandos de ácido de Lewis fuertemente atrayentes de electrones y las sales complejas correspondientes suelen tener puntos de fusión más bajos y son más solubles en medios dieléctricos bajos que sus sales parentales.

A temperaturas altas, la operación se vuelve otro problema debido a la baja estabilidad térmica; el LiPF_6 existe en varias formas cuando absorbe pequeñas cantidades de agua (en niveles de ppm) que están presentes en el electrolito.



El PF_5 es un producto gaseoso y un ácido fuerte de Lewis que desencadena algunas reacciones deseadas y otras no deseadas como la apertura de anillos y la absorción de humedad que provoca la formación del HF. De este modo, produce las especies poliméricas en el lado del cátodo que previene la liberación de metales de transición.

Los enlaces P–F son altamente susceptibles a la hidrólisis incluso a temperatura ambiente produciendo HF. A temperaturas elevadas el LiPF_6 tiende a llevar a cabo la hidrólisis resultado los siguientes subproductos peligrosos:



1.6. Simulación molecular de electrolitos

En el área de simulación existen muchas técnicas y la elección de una de ellas depende del problema de interés. Las baterías de ion litio, son sistemas muy complejos

y multivariantes, así que para estudiarlos es conveniente dividirlos en sus componentes principales (electrodos, electrolito, interfase sólido-electrolito (SEI)) y utilizar metodologías diferentes para cada una de dichas partes. En los siguientes párrafos se hace una breve descripción de las metodologías comúnmente utilizadas para el estudio de estos sistemas. Es preciso señalar que en este trabajo de tesis únicamente se realizaron cálculos de estructura electrónica y simulaciones de Dinámica Molecular con potenciales no polarizables.

Uno de los más recientes avances en dinámica molecular ha sido la dinámica molecular *ab initio* (abreviada AIMD, por sus siglas en inglés) en la que se combina la dinámica molecular con fuerzas obtenidas de cálculos de estructura electrónica que se realizan conforme avanza la simulación. Como la estructura electrónica es tratada explícitamente, esta metodología permite describir la polarización electrónica y la formación y rompimiento de enlaces[62]. Estas aproximaciones han sido utilizadas para estudiar los detalles de la composición y la formación de la SEI, que es la capa formada en el electrodo negativo durante el proceso de carga cuando el solvente se descompone. También ha permitido estudiar la descomposición reductiva del etilcarbonato en grafito, litio metálico y superficies de óxido de aluminio para conocer las escalas de tiempo de las reacciones identificadas, las energías de activación, algunos caminos alternos de reacción y los productos [37].

En la metodología del campo de fuerza reactivo (abreviado ReaxFF), el potencial interatómico describe eventos reactivos a través de un formalismo de orden de enlace, en donde el orden de enlace es calculado empíricamente a partir de distancias interatómicas. Las interacciones electrónicas que conllevan a enlaces químicos son tratadas implícitamente, permitiendo al método simular reacciones químicas sin la consideración explícita de la mecánica cuántica [58]. Con este tipo de simulación se ha estudiado la formación y crecimiento de la SEI en superficies de litio metálico en electrolitos que tienen etil carbonato, dimetilcarbonato y mezclas de ellos [38]. También, a través de estos métodos es posible el estudio de estabilidades electroquímicas y de reacciones de descomposición. ReaxFF no hace un tratamiento explícito de los electrones, por ello tiene un costo computacional significativamente bajo y aplicable a sistemas grandes [37].

Por otro lado, las simulaciones de dinámica molecular son adecuadas para simular electrolitos e interfaces electrolito-electrodo porque permiten la reproducción de propiedades en una escala de tiempo que va desde los femtosegundos hasta los microsegundos. Las simulaciones de dinámica molecular usan campos de fuerza clásicos donde las interacciones inter e intramoleculares son representadas por funciones que dependen de las posiciones atómicas. Estas funciones a menudo son parametrizadas con datos obtenidos de la química cuántica para clusters o sistemas modelo pequeños. Existen dos tipos de campos de fuerza clásicos usados en la simulación de electrolitos: el polarizable y el no polarizable. En el polarizable, la presencia de iones como el Li^+ polariza al solvente vecino y a los aniones induciendo dipolos atómicos o cambiando las cargas en respuesta al campo eléctrico. En el no polarizable, las cargas están fijadas en las moléculas para representar los multipolos moleculares que no cambian durante el transcurso de la simulación[37].

Entre los sistemas que se han estudiado con dinámica molecular están: EC:DMC/LiPF₆[10], EC/LiTFSI[9], DMC/LiTFSI[8].

En la literatura hay disponibles algunos trabajos en donde se estudian las moléculas usadas en la formulación de electrolitos.

En 2007, Jan Fischer y colaboradores [21] evaluaron el rendimiento de algunos campos de fuerza propuestos para el 1,2-dimetoxietano en mezclas con agua, utilizando para esta última molécula el modelo TIP4P-Ewald.

Alejandre y colaboradores desarrollaron un campo de fuerzas para el agua (TIP4P/ ϵ) en donde la constante dieléctrica estática a temperatura ambiente y la temperatura de la máxima densidad fueron utilizadas como propiedades objetivo [24]. Los parámetros del modelo TIP4P [3] fueron usados como punto de partida. El modelo TIP4P/ ϵ considera que la molécula es rígida y con la misma geometría que el modelo TIP4P. La distancia de enlace es $r_{OH}=0.9572 \text{ \AA}$, y el ángulo $\theta_{HOH}=104.52^\circ$. Las moléculas tienen cuatro sitios: dos hidrógenos, un oxígeno y un sitio virtual M localizado a una distancia $l_{OM}=0.105 \text{ \AA}$ desde el átomo de oxígeno a lo largo de la bisectriz del ángulo θ_{HOH} . Sólo el átomo de oxígeno tiene parámetros de Lennard-Jones, con $\sigma_{LJ}=1.165 \text{ \AA}$ y $\epsilon_{LJ}=0.7732 \text{ kJ/mol}$. Las cargas en los átomos de hidrógeno son de 0.527 y la carga en el sitio virtual M es de -1.054.

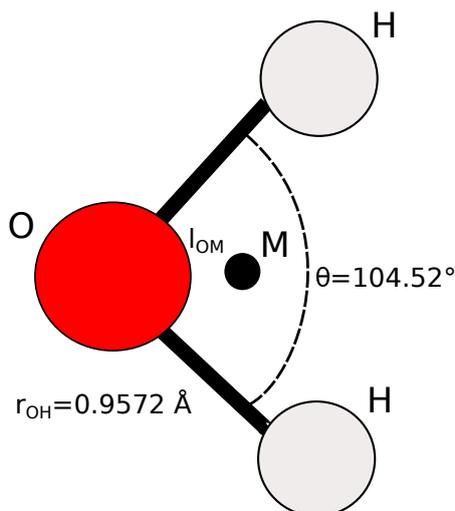


Figura 1.7: Geometría molecular del agua en el modelo TIP4P/ ϵ

METODOLOGÍA Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS

From dreams I proceed to facts

— Edwin A. Abbott, *Flatland: A Romance of
Many Dimensions*

2.1. Dinámica molecular

Las simulaciones con dinámica molecular son una técnica computacional que usa un campo de fuerza, generalmente clásico, para calcular las propiedades de transporte y equilibrio de un sistema de muchos cuerpos. Un campo de fuerza clásico emplea una forma funcional que describe la interacción entre partículas (átomos o moléculas). La idea clave de este tipo de simulaciones es calcular cantidades observables a partir de la evolución en el tiempo del sistema.

Esta metodología consiste esencialmente en resolver un conjunto de ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{m_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

que gobiernan el comportamiento dinámico clásico de un sistema de N partículas, con el fin de encontrar las posiciones $\{\mathbf{r}_i(t)\}$, velocidades $\{\mathbf{v}_i(t)\}$, etc. de las partículas como una función del tiempo t . Las posiciones iniciales $\{\mathbf{r}_i(t)\}$ y las velocidades $\{\mathbf{v}_i(t)\}$ de las partículas deben ser especificadas. En sistemas de interés el número de partículas N es comúnmente del orden de 1000. La fuerza en la partícula i -ésima es denotada por \mathbf{F}_i y su masa por m_i . La fuerza es derivada de un potencial V :

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.2)$$

Por simplicidad la fuerza es tomada como conservativa, sólo dependiente de la posición [63].

2.2. Campos de fuerza

Un campo de fuerza es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema con las coordenadas de las partículas que lo conforman. Consiste de una forma analítica de la energía potencial interatómica $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ y un conjunto de parámetros que son incluidos en esa expresión. Éstos parámetros son obtenidos de cálculos *ab initio*, de cálculos semi-empíricos, o bien, de experimentos. Existen varios campos de fuerza disponibles en la literatura, cada uno de ellos tiene diversos grados de complejidad y están orientados a tratar diferentes tipos de sistemas, sin embargo, suelen expresarse como:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angulos}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\psi))^n + \sum_{i \neq j} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} f_{ij} \quad (2.3)$$

en donde los primeros tres términos se relacionan con las contribuciones intramoleculares a la energía total, el primero a la energía debida a los enlaces; el segundo, a los ángulos y el tercero a los ángulos de torsión (expresada con la función de Ryckaert-Bellemans) (Ver Figura 2.1). Los últimos dos términos sirven para describir las interacciones repulsivas y de van der Waals (representadas con el potencial de Lennard-Jones) y las interacciones coulómbicas. En la ecuación, r_0 representa la distancia de equilibrio; k_r , la constante del resorte y r , la distancia entre dos átomos. En el segundo sumando, los términos θ_0 , k_θ y θ representan el ángulo de equilibrio, la constante del resorte y el ángulo entre tres átomos, respectivamente. En la expresión, $\psi = \phi - 180$ y ϕ es el ángulo diedro entre los cuatro átomos.

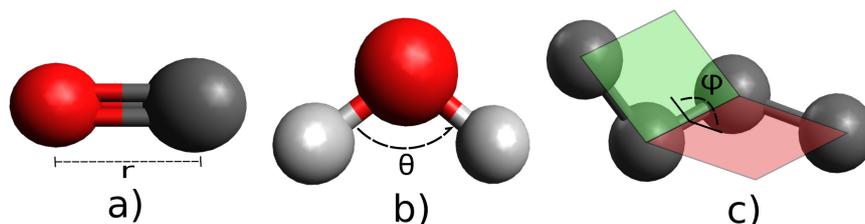


Figura 2.1: Ilustración esquemática de las interacciones intramoleculares. a) enlace, b) ángulo y c) ángulo de torsión

Las interacciones intermoleculares incluyen a las energías de van der Waals y a las electrostáticas. El potencial de Lennard-Jones es la forma funcional más utilizada que

incorpora una parte atractiva que representa la energía de Van der Waals y una parte repulsiva

$$V_{LJ} = \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

en donde ϵ_{ij} representa la energía de atracción de van der Waals; σ_{ij} , el diámetro de colisión y r_{ij} la distancia entre los átomos i y j . La energía de disociación es igual a la energía necesaria para separar un par de átomos en el estado de unión más fuerte de van der Waals. El diámetro de colisión es aproximadamente la distancia a la que un par de átomos rebota el uno del otro en un estado condensado normal que no reacciona. En la Figura 2.2 se muestra una gráfica de este potencial, puede notarse que este depende de ϵ_{ij} y σ_{ij} .

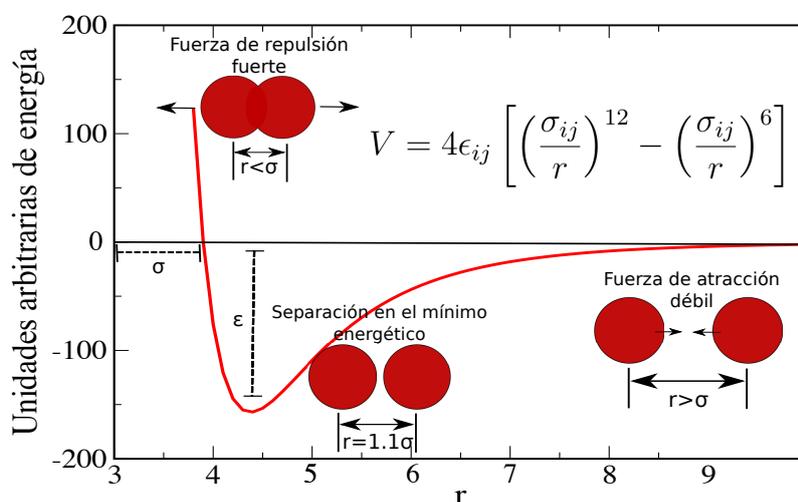


Figura 2.2: Potencial de Lennard-Jones

El otro término que contribuye determinando la energía intermolecular es el potencial electrostático de acuerdo con la Ley de Coulomb:

$$V_{electrostatico} = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.5)$$

en donde q_i y q_j son las cargas en los átomos i -ésimo y j -ésimo, respectivamente. Comparado con el potencial de van der Waals, el potencial electrostático es más fuerte y caracterizado por tener más interacciones de largo alcance.

En simulaciones de dinámica molecular, las interacciones intermoleculares son consideradas importantes porque las propiedades físicas de un sistema dependen de estas interacciones. Además, estas afectan la estructura secundaria de una macromolécula y organizan a las moléculas en cristales, complejos y otros arreglos.

2.2.1. Campos de fuerza populares

Dependiendo de la forma funcional, un campo de fuerza puede tener cientos o miles de parámetros. La obtención de estos parámetros se enfoca en la reproducción de propiedades calculadas usando altos niveles de teoría, o bien, pueden ser ajustados hasta reproducir propiedades experimentales. Así, estos parámetros pueden obtenerse de diversas maneras ajustándolos a un rango de propiedades moleculares (geométricas, energéticas, dinámicas, dieléctricas, etc.) de pequeñas moléculas. Sin embargo, con estos conjuntos de parámetros se pueden obtener resultados erróneos cuando se aplican a sistemas biomoleculares grandes y complejos.

A continuación se hace una breve descripción de tres campos de fuerza comúnmente utilizados y reportados en la bibliografía.

CHARMM

El campo de fuerza *Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics* (CHARMM) fue originalmente desarrollado por el profesor Martin Karplus del Departamento de Química de la Universidad de Harvard, la primera versión fue lanzada en 1983. La forma funcional de este campo de fuerza está presentada en la Ecuación 2.6 [11]:

$$\begin{aligned}
 V(r) = & \sum_{\text{enlaces}} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{\text{angulos}} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} K_\Phi(1 + \cos(n\Phi - \delta)) \\
 & + \sum_{\text{diedro imp}} K_\psi(\psi - \psi_0)^2 + \sum_{\text{Urey-Bradley}} K_{UB}(r_{1,3} - r_{1,3;0})^2 \\
 & + \sum_{\text{no enlace}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Los parámetros de este campo de fuerza fueron optimizados para reproducir información experimental de líquidos puros y en solución y datos de cristales, así como resultados *ab initio*. Las cargas atómicas fueron ajustadas para reproducir la energía de interacción *ab initio* HF/6-31G(d) entre el compuesto modelo y el agua. Para compuestos neutros estas energías de interacción fueron escaladas por un factor de 1.16, un factor determinado por la relación entre las energía de interacción del dímero de agua con TIP3P y HF/6-31G(d)

Durante la optimización se conservó un balance entre las propiedades microscópicas y macroscópicas, por ejemplo, las geometrías de los complejos entre el compuesto modelo y el agua, así como entalpías de vaporización, solvatación, y sublimación, energías libres de solvatación y volúmenes moleculares de líquidos puros [15] [11].

OPLS-AA

OPLS es el acrónimo usado para referirse al campo de fuerza *Optimized Potentials for Liquid Simulations* que fue desarrollado inicialmente por el grupo de William L.

Jorgensen en la universidad de Purdue y más adelante en la universidad de Yale. La forma funcional de este campo de fuerza se muestra en la Ecuación 2.7: [35]

$$\begin{aligned}
 V(r) = & \sum_{enlaces} k_{b,i}(r_i - r_{0,i})^2 + \sum_{angulos} k_v(v - v_{0,i})^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{diedros} \{V_{1,i}(1 + \cos\psi_i) + V_{2,i}(1 + \cos 2\psi_i) + V_{3,i}(1 + \cos 3\psi_i)\} \\
 & + \sum_{i < j} \left\{ \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Muchos de los parámetros de enlace y de ángulo fueron tomados del campo de fuerza AMBER, mientras que los parámetros del ángulo de torsión fueron obtenidos con cálculos *ab initio* usando RHF/6-31G* como nivel de teoría para varias moléculas orgánicas. Los parámetros intermoleculares fueron obtenidos junto con simulaciones de mecánica estadística de Monte Carlo calculando propiedades estructurales y termodinámicas de líquidos puros orgánicos como alcanos, alquenos, alcoholes, éteres, tioles, aldehídos, cetonas y amidas. Los errores promedios en comparación con datos experimentales son de 2% para entalpías de vaporización y densidades [34].

GROMOS

GROMOS es el acrónimo de (*GR*Oningen *MO*lecular *SI*mulation) utilizado para referirse a un programa computacional y a un campo de fuerza que fueron desarrollados desde 1978 en la Universidad de Groningen en los Países Bajos. Su desarrollo ha sido dirigido por el grupo de investigación de Wilfred van Gunsteren. Actualmente, su desarrollo es compartido por él y los grupos de Philippe Hünenberger y Sereina Rinikere, en ETH Zürich; de Chris Oostenbrink, en la Universidad de Recursos Naturales y Ciencias de la Vida, Australia y el de Niels Hansen en la Universidad de Stuttgart, Alemania.

La filosofía básica del campo de fuerza GROMOS es conservar un balance entre una adecuada descripción de la energía como una función de la conformación y una forma funcional simple. La simplicidad de esta forma funcional, misma que está representada en la Ecuación 2.8, facilita la transferencia de parámetros entre residuos similares y reduce el costo computacional evaluando la energía potencial.

$$\begin{aligned}
 V(r) = & \sum_{enlaces} \frac{1}{4} K_{b_n} (b_n^2 - b_{0_n}^2)^2 + \sum_{angulos} \frac{1}{2} K_{\theta_n} (\cos\theta_n - \cos\theta_{0_n})^2 + \sum_{diedro\ imp} \frac{1}{2} K_{\zeta_n} (\zeta_n - \zeta_{0_n})^2 \\
 & + \sum_{diedros} K_{\psi_n} [1 + \cos(\delta_n) \cos(m_n \psi_n)] + \sum_{no\ enlace} \left[\left(\frac{C12_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C6_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \frac{1}{r_{ij}} \right]
 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Los parámetros de GROMOS para describir las interacciones intramoleculares fueron obtenidos a partir de datos cristalográficos y espectroscópicos para moléculas pequeñas.

Los parámetros intermoleculares fueron obtenidos de datos cristalográficos y de polarizabilidades atómicas y ajustados de tal manera que las distancias experimentales y las energías de interacción reprodujeran las configuraciones de mínima energía. Cuando el poder de cómputo se incrementó, estos parámetros se ajustaron para reproducir propiedades termodinámicas como la densidad y la entalpía de vaporización de moléculas pequeñas en fase condensada a presiones y temperaturas fisiológicas [48].

Como puede verse, estos tres campos de fuerza tienen una forma funcional similar pero difieren considerablemente en la manera en que fueron parametrizados. Cada uno de ellos fue desarrollado para realizar simulaciones de diferentes tipos de sistemas en diferentes condiciones, por ello, no pueden ser usados irreflexivamente. Cada campo de fuerza tiene sus puntos débiles y fuertes, mismos que están relacionados con los datos y procedimientos que fueron empleados para su parametrización. La elección de uno de ellos depende del problema particular que se esté considerando.

2.2.2. Validación y parametrización de un campo de fuerza

Con frecuencia, los campos de fuerza más usados reproducen valores incorrectos de algunas propiedades del sistema estudiado.

En 2012, Caleman y colaboradores [12] publicaron un trabajo en donde examinaron la habilidad que tienen los campos de fuerza para reproducir algunas propiedades en líquidos orgánicos: la densidad, la entalpía de vaporización, la tensión superficial, la capacidad calorífica a presión y temperatura constantes, la compresibilidad isotérmica, el coeficiente de expansión volumétrica y la constante dieléctrica estática. Ellos hicieron los cálculos de estas propiedades para un conjunto de 146 moléculas con los campos de fuerza OPLS-AA y GAFF[67] (Generalized Amber force field, que es un campo de fuerza para moléculas orgánicas pequeñas para modelar drogas y biomoléculas), además compararon sus resultados con los obtenidos por Vanommeslaeghe y colaboradores [11] quienes usaron CGenFF [11] (CHARMM General Force Field, un campo de fuerza para simulaciones de drogas objetivo y sistemas relevantes médicamente). Las propiedades que mostraron errores mayores al compararlas con datos experimentales fueron la constante dieléctrica, la tensión superficial y el coeficiente de expansión volumétrica. El valor de la constante dieléctrica de las moléculas fue subestimado con OPLS-AA y GAFF. Los valores de ϵ obtenidos con GAFF fueron mejores porque las cargas atómicas eran mayores que las de OPLS-AA. La tensión superficial también fue subestimada, sin embargo, con OPLS-AA se obtuvieron mejores resultados.

En 2013, Zubillaga y colaboradores [72] desarrollaron un trabajo en donde calculaban la tensión superficial de 61 líquidos orgánicos usando OPLS-AA. Los parámetros del campo de fuerza que usaron fueron los mismos que Caleman y colaboradores. Ellos muestran que la correcta evaluación de la tensión superficial en líquidos requiere tomar en cuenta las interacciones de largo alcance. Los nuevos valores de tensión superficial obtenidos se ajustaban mejor a los reportados experimentalmente, concluyendo (contrario a lo que Caleman y colaboradores sugerían) que OPLS-AA era un buen campo de fuerza para predecir esta propiedad. Así mismo, evaluaron la constante dieléctrica de algunas moléculas en función del radio de corte (R_c) encontrando que el cálculo de esta propiedad

no se veía tan afectado por el truncamiento del potencial. Ellos relacionaron la mala predicción de la constante dieléctrica con una mala distribución de carga en la molécula.

Posteriormente, en el año 2015, Fischer y colaboradores [22] presentaron un estudio en donde reportan simulaciones de alrededor de 150 líquidos usando tres diferentes campos de fuerza y compararon los resultados con y sin interacciones de van der Waals de largo alcance explícitas y usando las sumas de Ewald. Encontraron que la densidad y la entalpía de vaporización incrementaban en casi todos los líquidos utilizando GAFF y CGenFF pero menos para OPLS-AA (que fue parametrizado con correcciones aníticas al potencial de van der Waals). La tensión superficial aumentó con todos los campos de fuerza. Ellos sugieren que las atracciones de van der Waals en los campos de fuerza son muy fuertes, especialmente en GAFF y CGenFF.

En 2015, Pérez de la Luz y colaboradores encontraron que no es suficiente reescalar las cargas originales y aumentar el momento dipolar para llegar al valor de la constante dieléctrica experimental de la formamida, por ello, no se reproduce el fenómeno físico de la miscibilidad en la mezcla formamida-hexanona. En ese trabajo se mostró que usando cálculos de estructura electrónica se pueden mejorar las cargas mediante el criterio de Mulliken y efecto solvente. También se mostró la importancia de obtener la constante dieléctrica al lograr reproducir la miscibilidad de la mezcla mencionada [16].

En ese mismo año, Aguilar-Pineda y colaboradores publicaron que un campo de fuerza capaz de generar la constante dieléctrica experimental tiene la capacidad de reproducir fenómenos tales como el máximo en la constante dieléctrica en la mezcla acetamida-agua, es importante mencionar que los campos originales no describen dicho comportamiento físico [2].

Los fallos de los campos de fuerza mencionados en los ejemplos anteriores se deben a que estos fueron parametrizados para obtener la densidad del líquido y el ΔH_{vap} . Muchas veces, es necesaria la reparametrización de los campos de fuerza a través de un proceso iterativo para lograr una mejor descripción de los sistemas a estudiar. Durante estos procesos es necesario obtener distribuciones de cargas en una molécula a través de métodos de estructura electrónica. Una vez que se tiene este conjunto de cargas nuevas se ajustan los parámetros de Van der Waals. Esta última parte puede ser complicada porque generalmente se hacen modificaciones a dichos parámetros hasta que se logra reproducir datos experimentales como tensión superficial, densidad, capacidades caloríficas, entalpía de vaporización, etc.

En 2015, Salas y colaboradores [56] publicaron un procedimiento sistemático para obtener los parámetros de interacción de campos de fuerza para fluidos moleculares. El método está basado en relacionar parámetros del potencial intermolecular con propiedades objetivo particulares. A partir de las cargas eléctricas y de las posiciones atómicas se obtiene el momento dipolar (μ), y con las fluctuaciones del momento dipolar del sistema se calcula la constante dieléctrica (ϵ). Mientras que los parámetros de Lennard-Jones, ϵ_{LJ} y σ_{LJ} , se ajustan para reproducir la tensión superficial y la densidad del líquido, respectivamente. Este método fue aplicado en cuatro diferentes representaciones moleculares, obteniendo excelentes resultados respecto al experimento. Los escalamientos mencionados, fueron realizados de forma lineal.

2.2.3. Campo de fuerza utilizado en este trabajo

La forma funcional del campo de fuerza utilizada en este trabajo es:

$$U(r, \theta, \psi) = \sum_{\text{enlaces}} \frac{1}{2} k_{r_{ij}} (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{angulos}} \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\psi))^n + \sum_{i \neq j} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} f_{ij} \quad (2.9)$$

en donde el factor de escalamiento f_{ij} es cero para la interacciones [1-4] (es decir, para las interacciones intramoleculares entre átomos que están separados por tres enlaces) y es uno para las interacciones intermoleculares. Las distancias de enlace fueron conservadas rígidas usando el algoritmo LINCS[29]. Los parámetros intramoleculares y los de Lennard-Jones fueron tomados de OPLS/AA, mientras que las cargas atómicas fueron obtenidas de un cálculo cuántico. Los parámetros de la parte intermolecular fueron modificados siguiendo la metodología Salas y colaboradores [56]. El procedimiento para la obtención de cargas y de escalamiento es descrito en la Sección 3.2.

Las interacciones no enlazantes entre pares de átomos de distinto tipo fueron calculadas usando las siguientes reglas de combinación:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$$

Todas las simulaciones fueron realizadas con el software *GROMACS 4.5*[30].

2.3. Generalidades de las simulaciones moleculares

2.3.1. Condiciones periódicas de frontera

Generalmente, cuando hacemos simulaciones de líquidos no estamos interesados en los efectos de superficie del líquido con las paredes del contenedor. Para asegurar que la superficie tenga un efecto menor en el cálculo de propiedades, el tamaño de los sistemas debería ser muy grande haciendo computacionalmente mucho más costosa la simulación.

Esos efectos pueden ser ignorados utilizando *condiciones periódicas de frontera*. En condiciones periódicas de frontera, la caja de simulación es replicada a través del espacio para formar una red infinita. Como consecuencia, cuando una molécula se mueve en la caja central, su imagen periódica se mueve en cada una de las otras cajas de simulación exactamente de la misma manera. Además, cuando un átomo sale de la caja de simulación por una cara de la caja, inmediatamente entra por la cara opuesta manteniendo el número de moléculas constante[52].

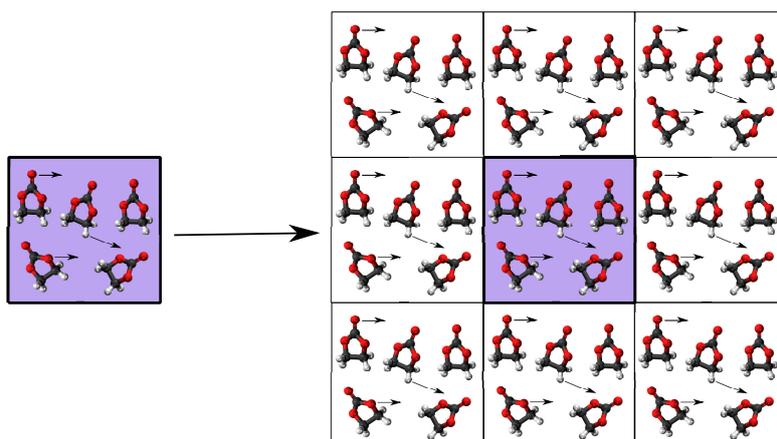


Figura 2.3: Representación de condiciones periódicas de frontera en dos dimensiones

2.3.2. Convención de mínima imagen

Si quisiéramos calcular las contribuciones a la energía potencial de una molécula asumiendo aditividad por pares, se deberían incluir las interacciones entre esa molécula y cada una de las i moléculas de la caja de simulación, es decir, habría $N - 1$ términos en la suma. Además, también se deberían incluir todas las interacciones de la molécula con las moléculas que están en las réplicas de la caja de simulación. Como consecuencia, la suma tendría un número infinito de términos y en la práctica sería imposible de calcular.

Este problema puede solucionarse haciendo una aproximación. Si se considera que una molécula está en el centro de una región que tiene el mismo tamaño y la misma forma que la caja de simulación, entonces esa molécula interactúa con todas las moléculas cuyo centro esté en esa región, es decir, interactúa con las imágenes periódicas más cercanas de las $N - 1$ moléculas. Esta aproximación es llamada *convención de mínima imagen*.

En la convención de mínima imagen, el cálculo de la energía potencial debida a la adición por pares involucra $\frac{1}{2}N(N - 1)$. Sin embargo, como la contribución más grande al potencial y a las fuerzas viene de los vecinos más cercanos a la molécula de interés normalmente se aplica un *radio de corte* esférico. Esto significa que el potencial por pares $v(r)$ se establece como cero para $r \geq r_c$, en donde r_c es la distancia de radio de corte.

2.3.3. Integración numérica de las ecuaciones de movimiento

La idea de la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton es encontrar una expresión que defina las posiciones $r(t + \Delta t)$ en el tiempo $t + \Delta t$ en términos de las posiciones y velocidades conocidas en el tiempo t . Debido a su simplicidad y a su estabilidad, el algoritmo de *Verlet de velocidades*[66] es comúnmente utilizado en simulaciones de dinámica molecular. La fórmula básica de este algoritmo puede ser derivada de la expansión en series de Taylor de las posiciones $r_i(t)$ truncada en el tercer término.

El esquema de implementación estándar de este algoritmo es el siguiente:

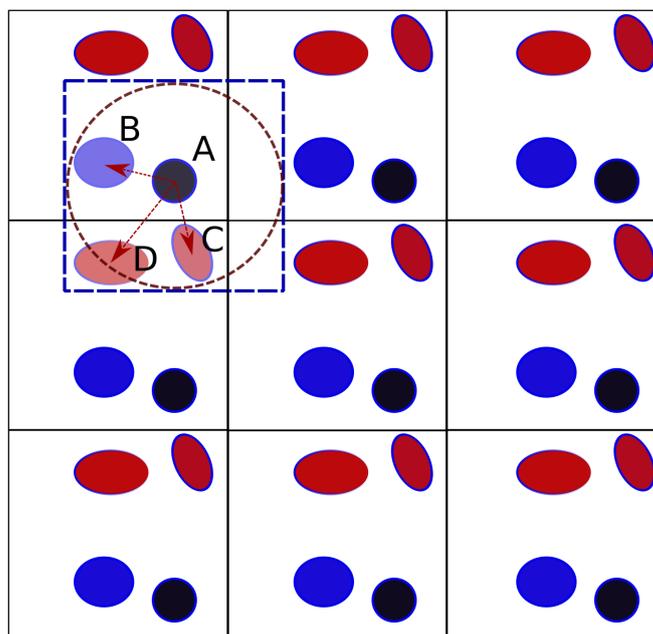


Figura 2.4: Convención de mínima imagen en dos dimensiones. La celda central así como la celda cuyo centro contiene a la molécula A contienen cuatro moléculas. La línea punteada representa el radio de corte r_c , el potencial por pares $v(r)$ cuando $r \geq r_c$ es igual a cero.

1. Calcular $\mathbf{F}_i(0)$
2. $\mathbf{v}_i(\Delta t/2) = \mathbf{v}_i(0) + \frac{\mathbf{F}_i(0)\Delta t}{2m_i}$
3. $\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{v}_i(\Delta t/2)\Delta t$
4. Calcular $\mathbf{F}_i(\Delta t)$
5. $\mathbf{v}_i(\Delta t) = \mathbf{v}_i(\Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}_i(\Delta t)}{2m_i}$

en donde $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$, y $\mathbf{F}_i(t)$ son las posiciones, velocidades y fuerzas de la i -ésima partícula con masa m en el tiempo t , respectivamente.

Las trayectorias exactas corresponden al límite de un paso de integración infinitesimalmente pequeño, sin embargo, en la práctica siempre es deseable usar tiempos de paso de integración más grandes con el fin de muestrear trayectorias mayores, así pues, Δt típicamente tiene un valor de 1-2 fs.

El algoritmo de integración utilizado en este trabajo fue el *algoritmo leapfrog*, que es una variante del algoritmo de *Verlet de velocidades*. En este algoritmo, primero se calculan las velocidades en el tiempo $t + \frac{1}{2}\Delta t$ y estas son usadas para calcular las posiciones en el tiempo $t + \Delta t$.

2.4. Colectivos termodinámicos

La integración simple de las ecuaciones de movimiento de Newton nos permite explorar las propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte de un sistema que está aislado de los cambios en el número de moles N en diversos ambientes, por ejemplo: conservando constante el volumen (V), temperatura (T), presión (P) y entalpía (H). Por ello, existen varios colectivos con el fin de proveer las condiciones deseadas a nuestro sistema en la simulación:

- **Colectivo microcanónico (NVE):** El número de moles, el volumen y la energía se mantienen constantes
- **Colectivo canónico (NVT):** El número de moles, el volumen y la temperatura se mantienen constantes
- **Colectivo isotérmico-isobárico (NPT):** El número de moles, la presión y la temperatura se mantienen constantes
- **Colectivo isoentálpico-isobárico (NPH):** El número de moles, la presión y la entalpía se mantienen constantes
- **Colectivo gran canónico (μVT):** El potencial químico, el volumen y la temperatura se mantienen constantes

La integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton, genera de manera natural, el colectivo NVE. Sin embargo, siempre es deseable hacer una comparación entre los datos obtenidos con simulaciones y los medidos experimentalmente. Frecuentemente, los experimentos en los laboratorios se realizan a volumen o presión constante, es decir, es necesario utilizar los colectivos NVT y NPT para hacer una correcta comparación entre los resultados experimentales y de simulación.

En este trabajo se realizaron simulaciones en dos tipos de colectivos, el canónico (NVT) y el isotérmico-isobárico (NPT). En el colectivo NVT, la temperatura es controlada con un *termostato* mientras que en el colectivo NPT la presión y la temperatura son controlados con un *barostato* y un *termostato*, respectivamente. El barostato mantiene la presión constante variando los parámetros de celda.

2.5. Termostato

En una dinámica molecular en el colectivo canónico (NVT), se introduce un termostato para modular la temperatura de un sistema de alguna manera. Existe una gran variedad de termostatos disponibles para agregar y eliminar energía de los límites de un sistema de DM de manera realista, aproximándose al colectivo canónico. Las técnicas populares para controlar la temperatura incluyen:

- Andersen [4]

- Nosé-Hoover [47]
- Berendsen [4]
- Escalamiento directo de velocidades.

El objetivo de un termostato no es mantener la temperatura constante ya que eso significaría fijar la energía cinética total del sistema. En realidad, el objetivo del termostato es asegurar que la temperatura promedio del sistema sea la deseada.

En los primeros años de la dinámica molecular la temperatura era controlada reescalando las velocidades hasta que el sistema estuviera equilibrado a la temperatura objetivo. La conservación de la energía era monitoreada para verificar que el colectivo NVE estuviera siendo muestreado como una manera de elegir el tiempo de integración. Además, la conservación de la energía era una herramienta conveniente de controlar que el código estuviera libre de errores.

En su formulación más simple, el método de reescalamiento de velocidades consiste en multiplicar las velocidades de todas las partículas por el mismo factor calculado al imponer que la energía total del sistema K sea igual al promedio de la energía cinética a la temperatura objetivo $\bar{K} = N_f/2\beta$, donde N_f es el número de grados de libertad y β es el inverso de la temperatura. Así, el factor de reescalamiento es obtenido como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\bar{K}}{K}} \quad (2.10)$$

Como el mismo factor es usado para todas las partículas, no hay efecto en las longitudes de enlace restringidas ni en el movimiento del centro de masa. Esta operación es usualmente realizada con determinada frecuencia durante el proceso de equilibrio, o cuando la energía cinética excede el límite de un intervalo centrado alrededor de un valor objetivo. El colectivo muestreado no es explícitamente conocido, pero como en el límite termodinámico el promedio de las propiedades no depende del colectivo elegido, incluso este algoritmo simple puede ser usado para producir resultados útiles. Sin embargo, para sistemas pequeños o cuando las observables de interés dependen de las fluctuaciones más que de los promedios, este método no puede ser usado.

Como la energía de un sistema de N partículas tiene fluctuaciones a temperatura constante, es necesario algún mecanismo para introducir las fluctuaciones de energía para simular este tipo de sistemas. En lugar de usar colisiones estocásticas en el sistema simulado Nosé inventó un Lagrangiano extendido, esto es, un Lagrangiano que contenga coordenadas y velocidades artificiales adicionales. En realidad, este método fue introducido por Anderson en las simulaciones a presión constante. Como es muy común el uso del esquema de Nosé en la formulación de Hoover, es muy frecuente llamar a la aproximación de Lagrangiano extendido como termostato de Nosé-Hoover.

Suponiendo que el sistema simulado es de N partículas con coordenadas \mathbf{r}_i , masas m_i , energía potencial $V(\mathbf{r}_i)$ y velocidades \mathbf{v}_i . Un grado de libertad adicional más es introducido actuando como un sistema externo en el sistema simulado. Además, se introducen variables del termostato (coordenadas η_i y velocidades ϕ_i) que están relacionadas a las variables reales ($\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t$).

El esquema de implementación estándar del algoritmo del termostato es el siguiente:

1. Calcular $\mathbf{F}_i(0)$
2. $\mathbf{v}_i(0) = \mathbf{v}_i(0) * (\text{Variables del termostato, Temperatura})$
3. $\mathbf{v}_i(\Delta t/2) = \mathbf{v}_i(0) + \frac{\mathbf{F}_i(0)\Delta t}{2m_i}$
4. $\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{v}_i(\Delta t/2)\Delta t$
5. Calcular $\mathbf{F}_i(\Delta t)$
6. $\mathbf{v}_i(\Delta t) = \mathbf{v}_i(\Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}_i(\Delta t)}{2m_i}$
7. $\mathbf{v}_i(\Delta t) = \mathbf{v}_i(\Delta t) * (\text{Variables del termostato, Temperatura})$

2.5.1. Barostato

Muchos experimentos se desarrollan a presión constante en lugar de volumen constante. Por ejemplo, si se desea estudiar el efecto de la composición de un solvente en las propiedades de un sistema se debe de ajustar el volumen con un barostato para asegurar que la presión permanezca constante.

Para simular la presión constante en la dinámica molecular el volumen es considerado como una variable dinámica que cambia durante la simulación.

Los barostatos más utilizados son:

- Andersen
- Berendsen
- Parinello-Rahman

El cambio en la celda de simulación puede ser isotrópico en donde la forma de la caja permanece sin cambio o anisotrópico donde la forma de la celda cambia.

El esquema de implementación estándar del algoritmo del barostato acoplado a un termostato es el siguiente:

1. Calcular $\mathbf{F}_i(0)$
2. $v_\epsilon \implies$ obtenida con variables del barostato que dependen de la P_{ext}
3. $\mathbf{v}_i(0) = \mathbf{v}_i(0) * (\text{Variables del termostato, Temperatura})$
4. $\mathbf{v}_i(\Delta t/2) = \mathbf{v}_i(0) * f_{v_1}(v_\epsilon) + \frac{\mathbf{F}_i(0) * f_{v_2}(v_\epsilon)\Delta t}{2m_i}$
5. $\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) * f_{r_1}(v_\epsilon) + \mathbf{v}_i(\Delta t/2) * f_{v_2}(v_\epsilon)\Delta t$
6. Calcular $\mathbf{F}_i(\Delta t)$
7. $V(\Delta t) = V(0) * f_{vol}(v_\epsilon)$

8. $\mathbf{v}_i(\Delta t) = \mathbf{v}_i(\Delta t/2) * f_{v_1}(v_\epsilon) + \frac{\mathbf{F}_i * f_{v_2}(v_\epsilon)(\Delta t)}{2m_i}$
9. $\mathbf{v}_i(\Delta t) = \mathbf{v}_i(\Delta t) * (\text{Variables del termostato, Temperatura})$
10. $v_\epsilon \implies$ obtenida con variables del barostato que dependen de la P_{ext}

El barostato modifica las posiciones y velocidades de los átomos por medio de los factores $f_{v_1}(v_\epsilon)$, $f_{v_2}(v_\epsilon)$, $f_{r_1}(v_\epsilon)$ y $f_{r_2}(v_\epsilon)$. El volumen es una variable dinámica que cambia con el factor $f_{vol}(v_\epsilon)$.

2.6. Propiedades calculadas a través de simulaciones moleculares

Como se mencionó anteriormente, las simulaciones moleculares permiten calcular propiedades termodinámicas, de transporte y estructurales. A continuación se describe cómo se calculan algunas de ellas:

2.6.1. Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es calculada con las fluctuaciones del momento dipolar total del sistema:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{3k_B T V} (\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2) \quad (2.11)$$

en donde V es el volumen; T , la temperatura y k_B la constante de Boltzmann. El momento dipolar del sistema \mathbf{M} es determinado en cada paso de la simulación:

$$\mathbf{M} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (2.12)$$

en donde q_i y \mathbf{r}_i son las cargas y las posiciones de la i -ésima partícula, respectivamente.

2.6.2. Tensión superficial

La tensión superficial se calcula a partir de las componentes P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} del tensor de presiones, y con la siguiente fórmula:

$$\gamma = \frac{1}{2} L_z [\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle)] \quad (2.13)$$

en donde L_z es la longitud de la caja de simulación en la dirección z y P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} son las componentes diagonales del tensor de presiones. Dichas componentes pueden ser representadas de la siguiente manera:

$$VP_{xx} = \sum_i m_i v_{ix} v_{ix} + \sum_i \sum_{i>j} F_{ijx} r_{ijx} \quad (2.14)$$

en donde m_i es la masa del i -ésimo átomo, v_{ix} es la componente en x de la velocidad del i -ésimo átomo, F_{ijx} es la componente en x de la fuerza intermolecular entre los átomos i y j y r_{ijx} es la componente en x de la distancia entre los átomos i y j .

2.6.3. Densidad del líquido

En dinámica molecular, podemos definir a la densidad como el cociente del número de partículas entre el volumen de la celda:

$$\rho_{DM} = \frac{N}{V} \quad (2.15)$$

en donde N es el número de moléculas y V el volumen de la celda. La unidad en el Sistema Internacional (SI) de esta propiedad es kg/m^3 . Para hacer esta conversión es necesario conocer el número de moles:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_{Av}}, \quad \implies \quad N = \frac{mN_{Av}}{M} \quad (2.16)$$

en donde M es la masa molar, m la masa de la sustancia y N_{Av} el número de Avogadro. Así pues, sustituyendo la Ecuación 2.16 en la Ecuación 2.15 se obtiene:

$$\rho_{DM} = \frac{mN_{Av}}{VM} = \frac{N_{Av}}{M} \rho$$

$$\rho = \frac{M}{N_{Av}} \rho_{DM} \quad (2.17)$$

2.6.4. Perfil de densidad y solubilidad

Una forma de determinar la solubilidad es mediante el cálculo de perfiles de densidad, los cuales son histogramas que describen la densidad local a lo largo de una dirección cartesiana, generalmente z . Su cálculo consiste en la división de la celda en n rebanadas a lo largo del eje z , cada rebanada tiene un espesor Δz mismo que puede ser relacionado con un ΔV . Así, en cada una de las rebanadas habrá N moléculas y la densidad puede ser vista como:

$$\rho = \frac{N(z, z + \Delta z)}{\Delta V} \quad (2.18)$$

Esta densidad puede expresarse en las unidades del Sistema Internacional siguiendo el procedimiento descrito en la Subsección 2.6.3. En la Figura 2.5 se ilustra la idea del cálculo de un perfil de densidad.

2.6.5. Entalpía de vaporización

La entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) de un compuesto es definida como el cambio de entalpía cuando 1 mol de líquido pasa a fase gas a una temperatura constante. Experimentalmente puede ser medida en el punto de ebullición del líquido puro por calorimetría

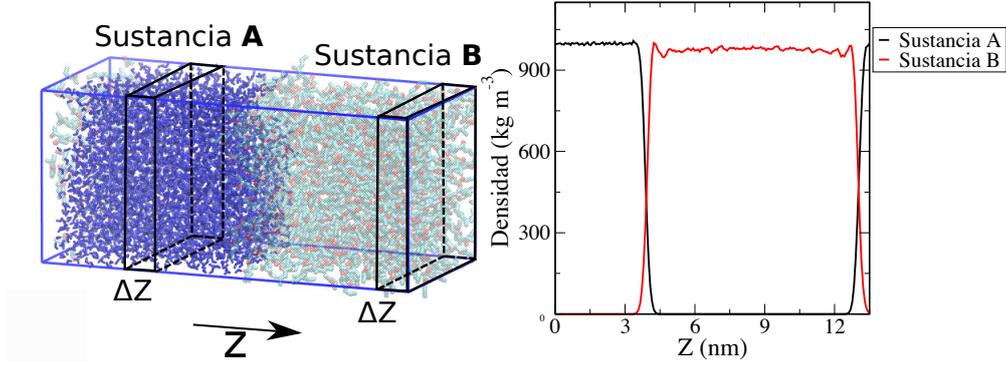


Figura 2.5: Esquemización de un perfil de densidad. La celda de simulación se divide en n rebanadas de espesor Δz cada una, posteriormente se contabiliza cuántas moléculas de cada tipo hay en las rebanadas. El perfil presentado a la derecha corresponde al de las sustancias A y B que no se mezclan

o determinado a través de una gráfica de presión de vapor-temperatura (P-T) usando la ecuación de Clausius-Claperyron.

El cálculo de la entalpía de vaporización ΔH_{vap} puede hacerse con dinámica molecular a través de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}\Delta H_{vap} &= H(p, T)_{gas} - H(p, T)_{liquido} \\ &= E_{gas}(T) + pV_{gas} - (E_{liquido}(T) + pV_{liquido})\end{aligned}\quad (2.19)$$

Bajo la suposición de que el gas es ideal, entonces la ecuación 2.19 puede expresarse como:

$$\Delta H_{vap}(T) = E_{gas}^{potencial}(T) + RT - E_{liquido}^{potencial}(T) - pV_{liquido}\quad (2.20)$$

en donde $E_{gas}^{potencial}(T)$ y $E_{liquido}^{potencial}$ son las energías potenciales en la fase gaseosa y líquida, respectivamente.

2.6.6. Coeficiente de auto-difusión

El coeficiente de auto-difusión de una partícula está dado por la relación de Einstein [50]:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{d}{d\tau} \langle [\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle\quad (2.21)$$

en donde D es el coeficiente de difusión, $\mathbf{r}(\tau)$ es la posición de la partícula en el tiempo τ , $\tau = 0$ se refiere al tiempo inicial. La cantidad $\langle [\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio (MSD) que crece linealmente en el tiempo para valores lo suficientemente grandes de τ .

2.6.7. Viscosidad cortante

En la aproximación Green-Kubo, la viscosidad cortante es calculada a partir de la integral en el tiempo de la función de autocorrelación del tensor presión:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{\alpha\beta}(t) \cdot P_{\alpha\beta}(0) \rangle dt \quad (2.22)$$

en donde V es el volumen del sistema, k_B la constante de Boltzmann, T es la temperatura, $P_{\alpha\beta}$ denota el elemento $\alpha\beta$ del tensor presión y los brackets indican el promedio del colectivo.

Teóricamente, la función de autocorrelación del tensor de presiones decae a cero en un límite de tiempo largo y la integral de la ecuación 2.22 alcanza un valor constante que corresponde a la viscosidad calculada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I like hearing myself talk. It is one of my greatest pleasures. I often have long conversations all by myself, and I am so clever that I sometimes don't understand a single word of what I am saying.

— Oscar Wilde, The Remarkable Rocket

3.1. Validación de GROMOS 54A7

Como punto de partida, se hizo una validación del campo de fuerza GROMOS con el objetivo de verificar si este es capaz de reproducir las propiedades objetivo que el método sistemático propuesto por Salas y colaboradores [56] usan para obtener los parámetros de interacción. Además, se hicieron simulaciones para evaluar si dicho campo de fuerza reproduce un fenómeno tan simple como la miscibilidad de dos líquidos (agua y solvente).

3.1.1. Constante dieléctrica, densidad y tensión superficial

Se hizo una búsqueda bibliográfica de los valores experimentales de la constante dieléctrica, la densidad y la tensión superficial de todas las moléculas estudiadas. Las propiedades para casi todas los solventes se encontraron a 298.15 K, excepto para el EC, para esta última molécula las propiedades están reportadas a 313.15 K. El error relativo entre los valores obtenidos con dinámica molecular y los experimentales es calculado a través de

$$E_r = \frac{|X_{dm} - X_{exp}|}{X_{exp}} * 100$$

Para el cálculo de la constante dieléctrica y de la densidad se hicieron simulaciones en el colectivo *NPT* con 512 moléculas y con un radio de corte de 1.2 nm agregando correcciones de largo alcance a la energía y a la presión. Por otro lado, las tensiones superficiales fueron calculadas con simulaciones en el colectivo *NVT* utilizando 2000

moléculas y un radio de corte de 2.5 nm en cajas de simulación paralelepípedas. En todas las simulaciones se utilizaron condiciones periódicas de frontera y el tiempo de integración de cada paso fue de 2 fs. La temperatura se mantuvo constante usando el termostato de Nosé-Hoover, mientras que la presión es obtenida con el barostato Parinello-Rahman. Todas las simulaciones realizadas en este trabajo se hicieron con esas mismas características.

Los resultados obtenidos para la constante dieléctrica y los experimentales están presentados en la Tabla 3.1, en casi todos los casos se obtuvo un valor menor al experimental. Ésto indica que las cargas en cada uno de los átomos debe de ser mayor, esto haría que el momento dipolar aumente y por tanto se obtenga una constante dieléctrica mayor. Los errores entre valores calculados y los experimentales son muy grandes y oscilan entre 38 % y 60 %.

Tabla 3.1: Constantes dieléctricas. Valores experimentales reportados en la bibliografía y valores obtenidos con GROMOS

Molécula	ϵ		
	Experimental	GROMOS	Error(%)
DME	7.54 (298.15) [23]	2.98 (298.15)	60.48
DEE	5.10 (298.15) [60]	2.20 (298.15)	56.79
DMC	3.13 (298.15) [54]	1.43 (298.15)	54.17
DEC	2.84 (298.15) [54]	1.64 (298.15)	42.15
EC	88.60 (313.15) [19]	125.74 (313.15)	38.94
PC	65.50 (298.15) [14]	-	-

Los errores que son obtenidos al comparar la densidad del líquido van del 4 % al 12 % (ver Tabla 3.2). El error es menor que en la constante dieléctrica, sin embargo, la tolerancia para el error relativo de la densidad suele ser de 1 %. Los valores obtenidos están por debajo del experimental. El valor numérico de esta propiedad es inversamente proporcional al de σ_{LJ} , por ello se espera que para reproducir la densidad experimental σ_{LJ} se disminuya.

Finalmente, los valores de tensión superficial están presentados en la Tabla 3.3. El error relativo en esta propiedad está entre 7 % y 89 %. Con esos errores tan grandes es evidente que es necesario modificar las ϵ_{LJ} de manera que se reproduzca la tensión superficial experimental.

3.1.2. Miscibilidad

Para saber si los solventes a estudiar se mezclaban con agua se hicieron simulaciones moleculares en ensambles *NPT* semi-isotrópicos con 1000 moléculas de solvente y 4000 moléculas de agua. Las condiciones a las cuales se realizaron las simulaciones son las mismas que fueron descritas en la Subsección 3.1.1. Así como en la subsección anterior, se utilizó GROMOS para describir a los solventes y para las moléculas de agua se utilizó

Tabla 3.2: Densidad del líquido. Valores experimentales reportados en la bibliografía y valores obtenidos con GROMOS

Molécula	Densidad (kg/m ³)		
	Experimental	GROMOS	Error (%)
DME	861.09 (298.15) [26]	927.6 (298.15)	7.23
DEE	835.10 (298.15) [20]	906.0 (298.15)	8.49
DMC	1063.26 (298.15) [54]	1187.1 (298.15)	11.61
DEC	969.07 (298.15) [54]	1097.3 (298.15)	12.43
EC	1322.00 (313.15) [44]	1362.5 (313.15)	4.05
PC	1200.90 (298.15) [70]	-	-

Tabla 3.3: Tensión superficial. Valores experimentales reportados en la bibliografía y valores obtenidos con GROMOS

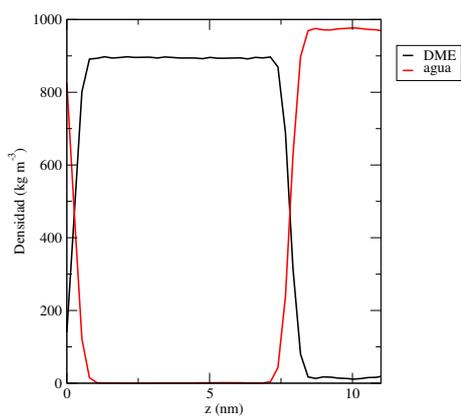
Molécula	Tensión superficial (mN/m)		
	Experimental	GROMOS	Error (%)
DME	23.93 (298.15) [18]	33.3	66.68
DEE	26.0 (298.15) [32]	31.85	22.51
DMC	30.15 (298.15) [70]	56.79	88.37
DEC	25.92 (298.15) [17]	48.84	89.34
EC	50.6 (313.15) [44]	75.87	7.5
PC	40.0 (298.15) [7]	-	-

el modelo TIP4P/ ϵ desarrollado por Alejandre y colaboradores [24] y que reproduce la constante dieléctrica del agua así como diversas anomalías de densidad del agua.

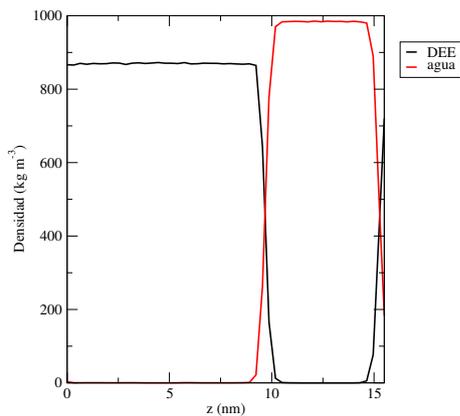
Los perfiles de densidad se muestran en la Figura 3.2, en esa misma imagen está indicado cómo se comportan experimentalmente los solventes en presencia de agua.

Los perfiles de densidad del DME y del DEE obtenidos de la simulación, sugieren la formación de dos fases: una del solvente y otra de agua, sin embargo, experimentalmente se observa que estas moléculas son solubles en agua. El perfil de densidad del DMC sugiere que este es parcialmente soluble en agua, cuando se sabe que experimentalmente es soluble. El DEC es insoluble en agua pero el perfil de densidad indica que se mezclan. El EC fue el solvente mejor descrito por estos campos de fuerza.

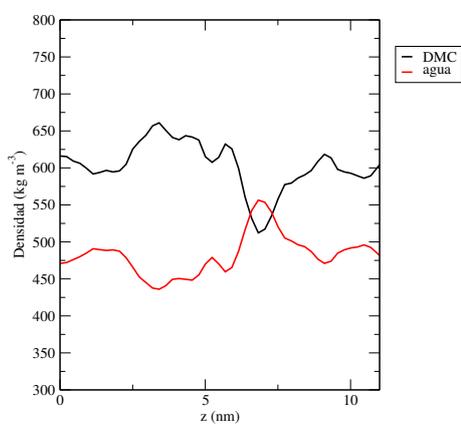
Los resultados obtenidos de esta validación muestran que GROMOS falla al reproducir las propiedades. Es necesaria la reparametrización del campo de fuerzas. Si el campo de fuerzas no reproduce las propiedades del solvente puro no podemos esperar que sea capaz de reproducir las propiedades de las mezclas que nos planteamos como meta principal en este trabajo (Tabla 1.1).



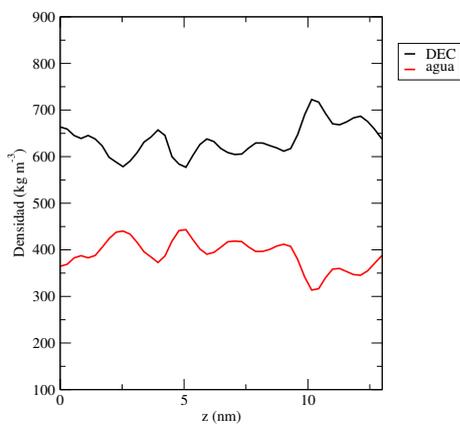
(a) DME. Experimental: soluble



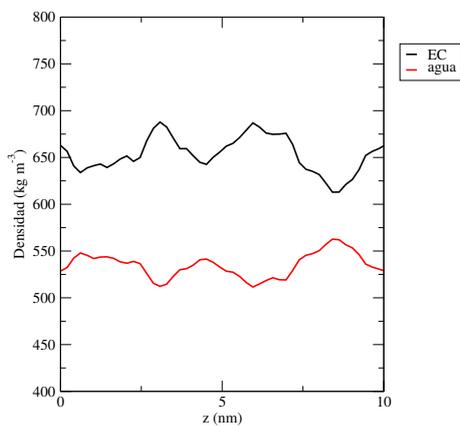
(b) DEE. Experimental: soluble



(c) DMC. Experimental: soluble



(d) DEC. Experimental: insoluble



(e) EC. Experimental: soluble

Figura 3.1: Perfiles de densidad

3.2. Aplicación del método para la reparametrización de campos de fuerza

Al ver que un campo de fuerza como GROMOS no era capaz de reproducir ciertas propiedades termodinámicas, surge la necesidad del mejoramiento o reparametrización de este. La forma funcional de los campos de fuerza que se reparametrizaron está descrita en la Sección 2.2.3. Los parámetros intramoleculares (enlace, ángulo y ángulo de torsión) e intermoleculares (ϵ_{LJ} y σ_{LJ}) iniciales fueron tomados del OPLS/AA, por otro lado, las cargas se obtuvieron de un cálculo cuántico.

La obtención de la nueva distribución de cargas se hizo a través de una optimización geométrica utilizando el funcional PBE0 [1] [49] y la base 6-311++G** considerando los efectos del solvente con el método SMD (*Solvation Model Based on Density*) [41], que es un método implícito que utiliza un medio continuo para implicar la presencia del disolvente. Se hicieron cálculos de distribución de carga en las estructuras optimizadas utilizando el método de Hirshfeld [31].

Cabe destacar, que también se hizo un análisis de distribución de cargas utilizando el funcional M06-2X[71]. Las cargas obtenidas con cada uno de los funcionales están presentadas en la Tabla 3.4. En ella puede verse que los valores de cargas atómicas son similares con los dos funcionales. La distribución de carga inicial usada para la reparametrización del campo de fuerza fue la obtenida con el funcional PBE0.

Con dichos parámetros iniciales del campo de fuerza se comenzó el proceso de reparametrización haciendo escalamientos lineales en las cargas, en ϵ_{LJ} y en σ_{LJ} , es decir, cada uno fue multiplicado por un factor f . Éstos escalamientos se realizaron siguiendo la metodología de Salas y colaboradores [56] por medio de simulaciones de dinámica molecular, dicha metodología se resume en los siguientes pasos:

1. Las cargas obtenidas del cálculo cuántico se escalan linealmente para determinar la constante dieléctrica. La constante dieléctrica es calculada con las fluctuaciones del momento dipolar total del sistema.
2. Las ϵ_{LJ} se escalan linealmente (manteniendo las cargas del paso 1 constantes) hasta reproducir la tensión superficial que es calculada a partir de las componentes P_{xx} , P_{yy} y P_{zz} del tensor de presiones.
3. Las σ_{LJ} se escalan linealmente (manteniendo las cargas del paso 1 y las ϵ_{LJ} del paso 2 constantes) hasta reproducir la densidad del sistema en fase líquida.

A continuación se presentan los resultados obtenidos después de la aplicación directa del método sistemático para reparametrizar campos de fuerza para cada una de las moléculas de interés.

Tabla 3.4: Comparación de cargas atómicas obtenidas de cálculos cuánticos con dos funcionales diferentes. La base utilizada en los cálculos fue 6-311++G** y el criterio de distribución de carga fue el de Hirshfeld. Los valores numéricos de las cargas son similares con ambos funcionales

Molécula	Átomo	PBE0	M06-2X
EC	C	0.2519	0.2669
	C2	0.0490	0.0567
	O1	-0.3403	-0.3422
	O2	-0.1456	-0.1572
	H	0.0704	0.0691
DEC	C3	-0.0867	-0.0847
	H3	0.0424	0.0389
	C2	0.0349	0.0430
	H2	0.0458	0.0465
	O2	-0.1408	-0.1539
	C	0.2598	0.2759
	O1	-0.3122	-0.3041
DME	H3	0.0378	0.0369
	C3	-0.0085	0.0005
	O2	-0.1969	-0.2081
	C2	0.0160	0.0233
	H2	0.0380	0.0368

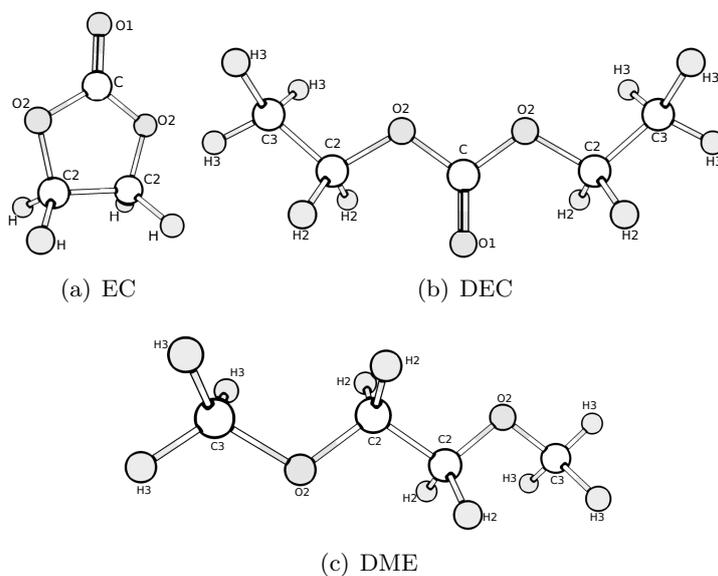


Figura 3.2: Geometrías de las moléculas de solventes. Las etiquetas en cada subfigura corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.4

Tabla 3.5: Comparación entre parámetros intermoleculares del campo de fuerza nuevo y OPLS del carbonato de etileno (EC)

Campo de fuerza	Átomo	Carga (e)	Masa (au)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
Nuevo	C	0.2923	12.0110	0.3646	0.3847
	C2	0.0621	12.0110	0.3403	0.2418
	O1	-0.3749	15.9994	0.2878	0.7693
	O2	-0.1722	15.9994	0.2917	0.6228
	H	0.0757	1.0080	0.2353	0.0550
OPLS	C	0.5566	12.0110	0.3712	0.3646
	C2	-0.0438	12.0110	0.3465	0.2292
	O1	-0.3681	15.9994	0.2930	0.7292
	O2	-0.3208	15.9994	0.2970	0.5904
	H	0.1355	1.0080	0.2396	0.0521

3.2.1. Carbonato de etileno (EC)

El primer compuesto que se reparametrizó fue el el carbonato de etileno. Después de hacer las modificaciones pertinentes a las cargas, a las σ_{LJ} y a las ϵ_{LJ} se llegó al conjunto de parámetros que reproducen las tres propiedades objetivo: constante dieléctrica, densidad y tensión superficial. Dichos parámetros están presentados en la Tabla 3.5, en esa misma tabla se muestran los valores originales de OPLS. Las diferencias más significativas entre estos valores están en las cargas, mientras que los parámetros de Lennard-Jones son muy parecidos a los originales. Los factores óptimos por los cuales cada uno de los parámetros fue multiplicado son los siguientes:

- Las cargas obtenidas del cálculo cuántico fueron escaladas por un factor $f = 1.095$
- Las ϵ_{LJ} se multiplicaron por una factor $f_{\epsilon_{LJ}} = 1.055$
- Las σ_{LJ} se multiplicaron por una factor $f_{\sigma_{LJ}} = 0.982$

Así, con el nuevo campo de fuerza cuyos parámetros intermoleculares se presentan en la Tabla 3.5, se calcularon las tres propiedades (constante dieléctrica, densidad y tensión superficial) y se compararon con los valores medidos experimentalmente. Esta comparación está mostrada en la Tabla 3.6. El campo de fuerza fue ajustado de manera que los errores relativos obtenidos fueran mínimos, por ejemplo, es menor al 1 % para la densidad y para la constante dieléctrica y es de 3.22 % para la tensión superficial.

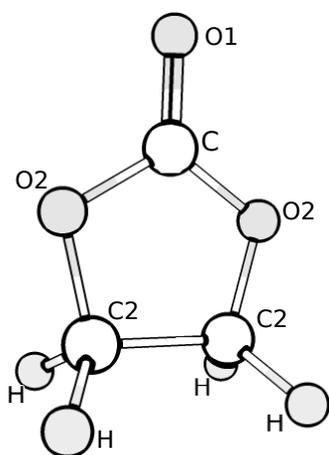


Figura 3.3: Geometría de la molécula de carbonato de etileno. Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.5

Tabla 3.6: Propiedades del carbonato de etileno calculadas con los nuevos parámetros del campo de fuerza.

Propiedad	Exp.	Simulación	Error(%)
Densidad (kg/m ³)	1322 [44]	1328.82	0.52
Constante dieléctrica (ϵ)	88.6 [19]	87.88	0.81
Tensión superficial (mN/m)	50.6 [44]	52.23	3.22

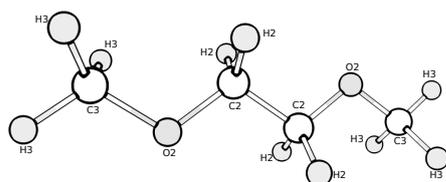
Tabla 3.7: Comparación entre parámetros intermoleculares del campo de fuerza nuevo y OPLS del 1,2-dimetoxietano (DME)

Campo de fuerza	Átomo	Carga (e)	Masa (au)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
Nuevo	H3	0.0590	0.0080	0.2475	0.1180
	C3	-0.0133	12.0110	0.3465	0.2596
	O2	-0.3073	15.9994	0.2871	0.5506
	C2	0.0250	12.0110	0.3465	0.2596
	H2	0.0593	1.0080	0.2475	0.1180
OPLS	H3	0.0836	0.0080	0.2500	0.1255
	C3	-0.0487	12.0110	0.3500	0.2761
	O2	-0.3808	15.9994	0.2900	0.5858
	C2	0.0018	12.0110	0.3500	0.2761
	H2	0.0885	1.0080	0.2500	0.1255

3.2.2. 1,2-dimetoxietano (DME)

La siguiente molécula con la que se trabajó fue el 1,2-dimetoxietano. A través del mismo procedimiento sistemático para la reparametrización de campos de fuerza se llegó a los valores óptimos de los parámetros intermoleculares, tales valores se obtuvieron con los siguientes factores de escalamiento:

- Las cargas obtenidas del cálculo cuántico fueron escaladas por un factor $f = 1.56$
- Las ϵ_{LJ} se multiplicaron por una factor $f_{\epsilon_{LJ}} = 0.94$
- Las σ_{LJ} se multiplicaron por una factor $f_{\sigma_{LJ}} = 0.99$

**Figura 3.4:** Geometría de la molécula de 1,2-dimetoxietano. Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.7

Los parámetros finales de interacción intermolecular del 1,2-dimetoxietano están presentados en la Tabla 3.7. Allí mismo, se presentan cuáles eran los valores originales del campo de fuerza OPLS al cual se le hicieron los ajustes. Con tales parámetros de interacción nuevos se calcularon las tres propiedades objetivo y los valores obtenidos se compararon

con datos experimentales reportados en la bibliografía. Esta comparación se muestra en la Tabla 3.8 en donde puede notarse que los errores relativos fueron de 0.58 %, 1.46 % y de 4.18 % para la densidad, constante dieléctrica y para la tensión superficial, respectivamente.

Tabla 3.8: Propiedades del 1,2-dimetoxietano calculadas con los nuevos parámetros del campo de fuerza

Propiedad	Exp.	Simulación	Error(%)
Densidad (kg/m ³)	861.09 [26]	866.13	0.58
Constante dieléctrica (ϵ)	7.54 [23]	7.65	1.46
Tensión superficial (mN/m)	23.93 [18]	22.93	4.18

3.2.3. Dietil carbonato (DEC)

Finalmente, la última molécula de solvente que se reparametrizó fue el dietil carbonato. Los valores óptimos de los parámetros intermoleculares se obtuvieron al multiplicarlos por los siguientes factores:

- Las cargas obtenidas del cálculo cuántico fueron escaladas por un factor $f = 0.7100$
- Las ϵ_{LJ} se multiplicaron por una factor $f_{\epsilon_{LJ}} = 0.9200$
- Las σ_{LJ} se multiplicaron por una factor $f_{\sigma_{LJ}} = 0.9875$

Los parámetros de interacción óptimos del dietil carbonato están presentados en la Tabla 3.9, es decir, los que ya fueron modificados por los factores anteriormente mencionados. En la misma tabla se presentan los parámetros originales de OPLS. Los valores de las cargas del nuevo campo de fuerza son considerablemente más pequeñas que las de OPLS original, por otro lado, las modificaciones que se hicieron a σ_{LG} y ϵ_{LJ} fueron menores.

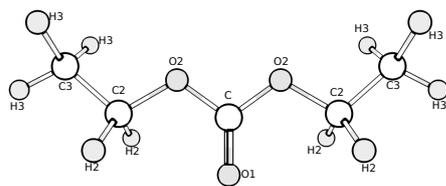


Figura 3.5: Geometría de la molécula de dietil carbonato. Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.9

Finalmente, después de la reparametrización se logró mejorar la predicción de las tres propiedades objetivo: la constante dieléctrica, la densidad y la tensión superficial. Los valores obtenidos para estas tres propiedades están presentados en la Tabla 3.10. Para esta molécula los errores relativos entre los valores experimentales y los calculados son de menos del 1% para la densidad y la tensión superficial y de 1.20 % para la constante dieléctrica.

Tabla 3.9: Comparación entre parámetros intermoleculares del campo de fuerza nuevo y OPLS del dietil carbonato (DEC)

Campo de fuerza	Átomo	Carga (e)	Masa (au)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
Nuevo	C3	-0.0616	12.0110	0.3456	0.2541
	H3	0.0301	1.0080	0.2469	0.1155
	C2	0.0248	12.0110	0.3456	0.2541
	H2	0.0325	1.0080	0.2390	0.0577
	O2	-0.1000	15.9994	0.2963	0.6544
	C	0.1845	12.0110	0.3703	0.4042
	O1	-0.2215	15.9994	0.2923	0.8083
OPLS	C3	-0.2794	12.0110	0.3500	0.2761
	H3	0.1019	1.0080	0.2500	0.1255
	C2	0.0221	12.0110	0.3500	0.2761
	H2	0.1201	1.0080	0.2420	0.0628
	O2	-0.3260	15.9994	0.3000	0.7113
	C	0.5754	12.0110	0.3750	0.4393
	O1	-0.4997	15.9994	0.2960	0.8786

Tabla 3.10: Propiedades del dietil carbonato calculadas con los nuevos parámetros del campo de fuerza

Propiedad	Exp.	Simulación	Error(%)
Densidad (kg/m ³)	969.07 [54]	969.85	0.08
Constante dieléctrica (ϵ)	2.84 [54]	2.81	1.20
Tensión superficial (mN/m)	25.92 [17]	26.10	0.69

3.3. Validación de campos de fuerza populares en componente puro

Al haber obtenido los parámetros del campo de fuerza nuevo se hizo una comparación de este con algunos de los más populares: OPLS, CHARMM Y GROMOS. La comparación consistió en el cálculo de las tres propiedades objetivo utilizadas en el método de reparametrización.

Las simulaciones se hicieron bajo las mismas condiciones termodinámicas y de simulación molecular para cada una de las moléculas. En la Figura 3.6 se muestran los gráficos presentando los valores obtenidos de constante dieléctrica, tensión superficial y de densidad del carbonato de etileno, el 1,2-dimetoxietano y el dietil carbonato. El campo de fuerza nuevo es el que mejor reproduce las tres propiedades, incluso la densidad, la propiedad que esos campos de fuerza usaron para su reparametrización.

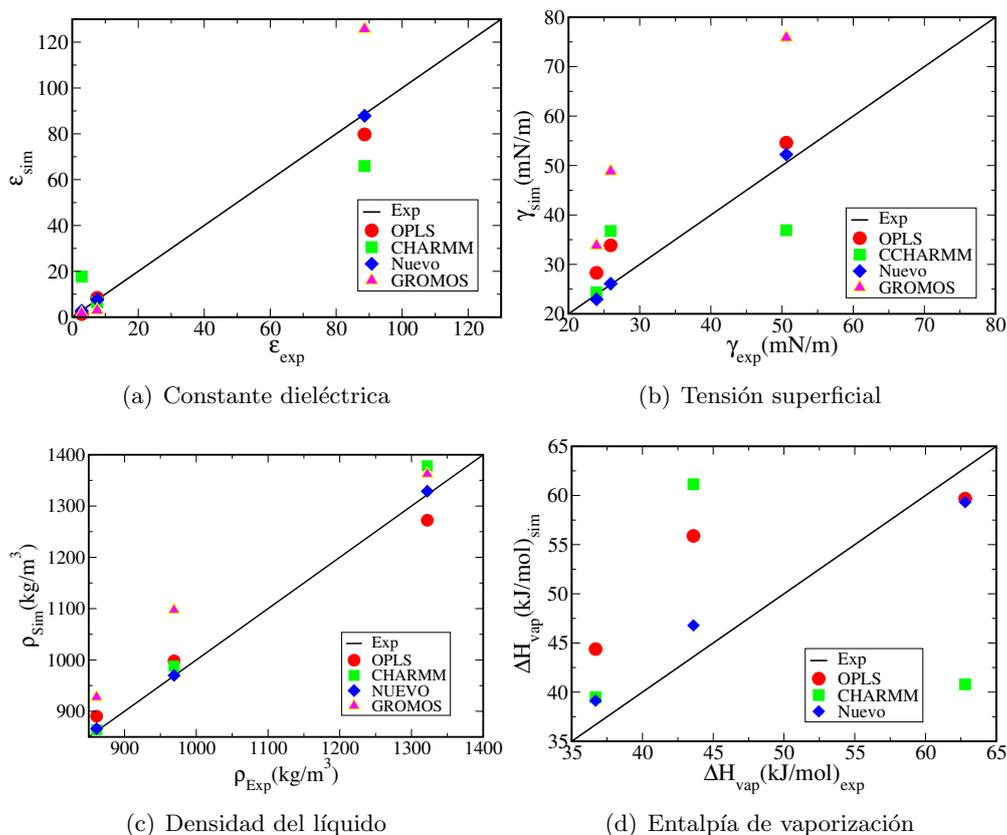


Figura 3.6: Validación de diferentes campos de fuerza en la reproducción de las propiedades termodinámicas: constante dieléctrica, tensión superficial, densidad y entalpía de vaporización. En los ejes x se grafica el valor de la propiedad experimental y en el y el valor obtenido con simulación, si los puntos caen sobre la línea diagonal negra entonces el valor experimental es parecido al obtenido con simulación. La validación se hizo para el carbonato de etileno (EC), el 1,2-dimetoxietano (DME) y para el dietil carbonato (DEC).

3.4. Predicción de otras propiedades: entalpía de vaporización y viscosidad

Es importante verificar si el nuevo campo de fuerza tiene la capacidad de predecir propiedades que no fueron utilizadas como propiedades objetivo durante su reparametrización, por ello, se llevó a cabo el cálculo de la entalpía de vaporización y de la viscosidad. A continuación se describe cómo se calcularon estas dos propiedades.

3.4.1. Entalpía de vaporización

Para el cálculo de esta propiedad se realizaron dos tipos de simulaciones, una en gas y otra en líquido. La simulación de la fase gas se hizo con una sola molécula en el colectivo

Tabla 3.11: Entalpía de vaporización de solventes (kJ/mol). Entre paréntesis se presentan las temperaturas de los datos experimentales y de las simulaciones.

Molécula	Exp	Simulación	Error(%)
EC	62.80 (313.15K) [65]	59.18	5.76
DEC	43.60 (298.15K) [40]	46.78	7.29
DME	36.69 (298.15K) [61]	39.13	6.65

NVT utilizando un integrador de dinámica estocástica y un tiempo de integración de 0.001ps. La caja de simulación fue cúbica con una longitud de 4.5nm por lado. La simulación del líquido se hizo con 512 moléculas en el colectivo NPT, con un integrador convencional de dinámica molecular y manteniendo la presión constante con el barostato de Parinello-Rahman. Para las simulaciones NPT el tiempo de integración fue de 0.002ps. En todas las simulaciones se utilizaron condiciones periódicas de frontera, y un radio de corte de 1.2nm agregando correcciones de largo alcance a la energía y a la presión. La temperatura se mantuvo constante usando el termostato de Nosé-Hoover.

Los resultados de las predicciones para la ΔH_{vap} están presentados en la Tabla 3.11, en esa misma tabla están los valores medidos experimentalmente. El nuevo campo de fuerza de cada uno de los solventes predice la entalpía de vaporización con errores que van desde el 5.76 % hasta el 7.29 %. Son errores pequeños considerando que los parámetros del campo de fuerza no fueron ajustados para reproducir esta propiedad. Así mismo, en la Figura 3.6(d) se presentan en un gráfico los valores obtenidos con OPLS y CHARMM. El campo de fuerza nuevo es el que me mejor predice a la entalpía de vaporización.

3.4.2. Viscosidad

Las simulaciones realizadas para el cálculo de esta propiedad fueron hechas con 512 moléculas en el colectivo NPT y tienen prácticamente las mismas características descritas en la Subsección 3.1.1. Las únicas diferencias es que fueron simulaciones más cortas (de 4 millones de configuraciones) y el muestreo de la energía se hizo en cada paso, es decir, cada 2 fs.

En la Figura 3.7 se muestra un ejemplo representativo del cálculo de la viscosidad promedio del 1,2-dimetoxietano a 298.15 K

En la Tabla 3.12 se presentan los datos experimentales de viscosidad comparados con los obtenidos por simulación. Los errores obtenidos para el carbonato de etileno (EC) y para el dietil carbonato (DEC) son de 16.48 % y 32.3 %, respectivamente. El campo de fuerza del 1,2-dimetoxietano reproduce, con un error de 18.7 % esta propiedad.

3.5. Validación de los nuevos campos de fuerza en mezclas

Lo que sabíamos hasta este punto es que el nuevo campo de fuerza describía bien a los solventes puros, sin embargo, los electrolitos están compuestos por mezclas de solventes

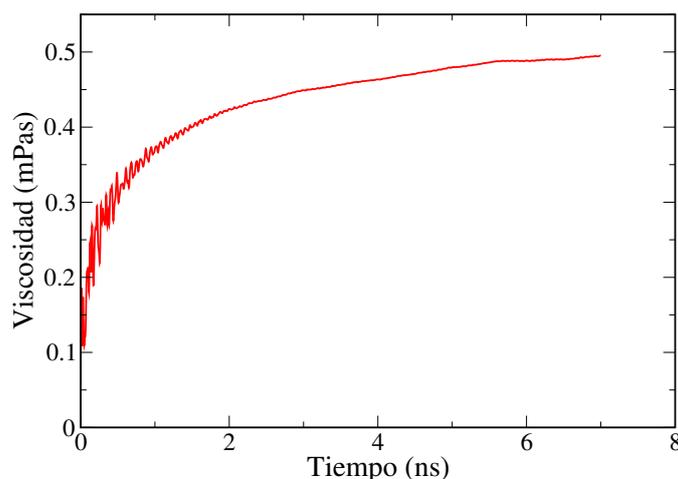


Figura 3.7: Viscosidad promedio del DME a 298.15K calculada de una simulación NPT usando la fórmula de Green-Kubo

Tabla 3.12: Viscosidad (mPas) de los solventes. Entre paréntesis se presentan las temperaturas (K) de los datos experimentales y de las simulaciones

Molécula	Exp	Simulación	Error (%)
EC	1.917 (313.15) [44]	1.601	16.48
DEC	0.749 (298.15) [55]	0.597	32.30
DME	0.417 (298.15) [26]	0.495	18.70

y una sal. Así que la siguiente prueba que se hizo fue verificar si el nuevo campo de fuerza reproducía los valores de propiedades experimentales en mezclas.

Para esta validación estuvimos supeditados a la disponibilidad de información experimental. Las simulaciones fueron realizadas ajustándonos a las condiciones a las cuales se hicieron las mediciones experimentales. A continuación se presentan los resultados de las simulaciones comparados con los medidos en los laboratorios.

3.5.1. Mezcla de carbonato de propileno (PC) y carbonato de etileno(EC): densidad y constante dieléctrica

En 1997, Naejus y colaboradores hicieron mediciones de varias propiedades termodinámicas en mezclas de algunos de los solventes de nuestro interés a 313.15K y 298.15K[45]. Entre las propiedades termodinámicas medidas por ellos están la densidad en mezclas de EC y PC a 313.15K en función de la fracción molar del EC. En la Figura 3.8 se muestran sus resultados experimentales y los obtenidos con el nuevo campo de fuerzas.

Como puede verse, el nuevo campo de fuerza es capaz de reproducir la densidad de esta mezcla con un error aceptable. Por ejemplo, cuando $\chi_{EC} = 0$ el error relativo entre

el valor experimental y el obtenido con simulación es de alrededor de 1.26 %. Cuando $\chi_{EC} = 0.25$, el error oscila alrededor del 0.4 %, mientras que cuando $\chi_{EC} = 0.5$ el error toma un valor de 0.5 %.

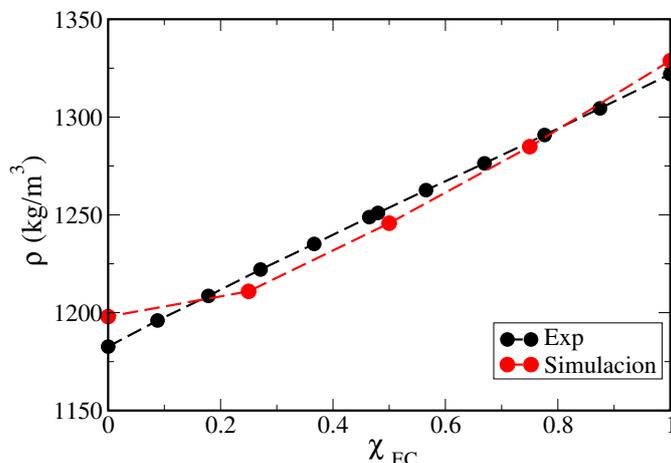


Figura 3.8: Densidad la mezcla de EC y PC en función de la fracción molar de EC a 313.15K. Los puntos negros corresponden a los datos experimentales obtenidos por Naejus y colaboradores [45] y los puntos rojos son los obtenidos por simulación usando el nuevo campo de fuerza

En 1958, Seward y colaboradores [59] publicaron las mediciones de la constante dieléctrica de carbonato de etileno puro y en solución con agua, metanol, benceno y carbonato de propileno. Las mediciones que ellos hicieron para la mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno fueron a 298.15K. Las simulaciones se hicieron a esa misma temperatura y con 600 moléculas en total. Los datos experimentales y los obtenidos por simulación están presentados en la Figura 3.9.

El error más grande para esta propiedad se obtiene cuando $\omega_{EC} = 46\%$, para este valor aproximado de porcentaje en peso el error es de 8.16 %. Para otros valores de ω_{EC} el error es menor, por ejemplo, para $\omega_{EC} = 20\%$ el error disminuye a 5.40 % y para $\omega_{EC} = 80\%$ el error está alrededor de 5.6 %.

3.5.2. Mezcla de carbonato de propileno (PC) y 1,2-dimetoxietano (DME): densidad y constante dieléctrica

En el 2000, Barthel y colaboradores [6] midieron la densidad, la permitividad relativa y la viscosidad de mezclas de carbonato de propileno y dimetoxietano en un rango de temperaturas de 25°C a 125°C a diferentes fracciones molares.

Con los nuevos campos de fuerza se hicieron simulaciones NPT a 298.15K con 600 moléculas para verificar si se reproducían la constante dieléctrica y la densidad de las mezclas. En la Figura 3.10 se presenta una gráfica de la densidad en función de la fracción molar de PC, es posible notar que los valores obtenidos con simulación son prácticamente los reportados en experimentos.

Por otro lado, en la Figura 3.11 se muestran los valores experimentales y los obtenidos

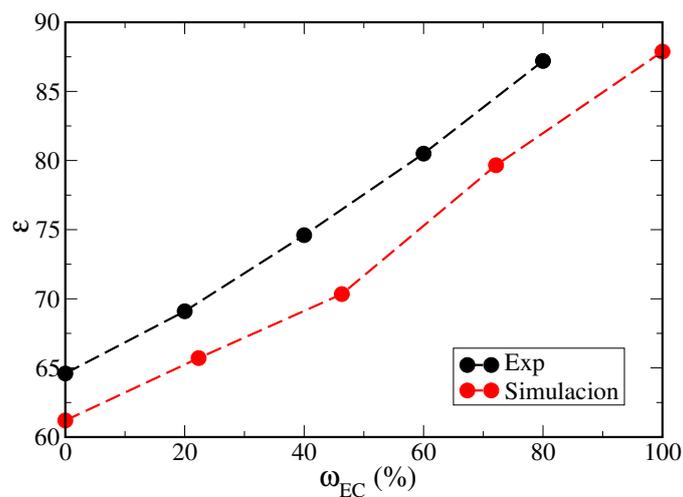


Figura 3.9: Constante dieléctrica de la mezcla de PC y EC en función del porcentaje en peso del EC a 298.15K. Los puntos negros corresponden a los datos experimentales obtenidos por Seward y colaboradores[59] y los puntos rojos son los obtenidos por simulación

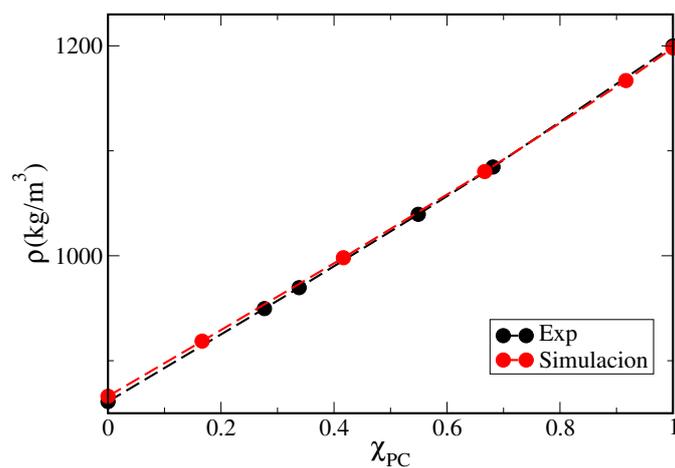


Figura 3.10: Densidad de la mezcla de PC y DME en función de la fracción molar del PC a 298.15K. Los puntos negros corresponden a los datos experimentales obtenidos por Barthel y colaboradores[6] y los puntos rojos son los obtenidos por simulación

por simulación de la constante dieléctrica. En esta propiedad, el error relativo es mayor. Por ejemplo, para una $\chi_{PC} = 0.4$ el error relativo es de alrededor de 9.51 %, mientras que para una $\chi_{PC} = 0.9$ el error aumenta hasta casi 11.51 %.

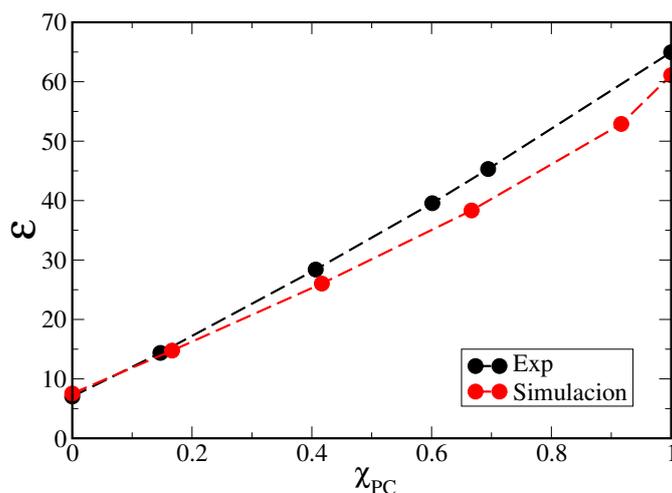


Figura 3.11: Constante dieléctrica de la mezcla de PC y DME en función de la fracción molar del PC a 298.15K. Los puntos negros corresponden a los datos experimentales obtenidos por Barthel y colaboradores[6] y los puntos rojos son los obtenidos por simulación

3.5.3. Mezcla de carbonato de propileno (PC) y dietil carbonato (DEC): constante dieléctrica

En 2003, Michael S. Ding [19] evaluó experimentalmente la constante dieléctrica y la viscosidad en dos tipos de mezclas: PC-EC y PC-DEC. Entre la información reportada están los valores de la constante dieléctrica de la mezcla DEC-PC ($\omega_{DEC} = 0.8$) en función de la temperatura.

En la Figura 3.12 se muestran los resultados experimentales comparados con los obtenidos por simulación. Puede notarse que el error aumenta conforme aumentamos la temperatura. El error más grande se obtiene a 298.15 K, a esa temperatura el error es de aproximadamente 13.92%. A temperaturas bajas el error disminuye, por ejemplo, a 260K este es de 2.64%.

3.6. Solubilidad del solvente orgánico en agua

El mecanismo de degradación de los electrolitos orgánicos es bastante complejo y existen varios factores que pueden favorecerlo. Uno de ellos es la presencia de agua, S. Wiemers-Meyer y colaboradores [46] observaron que los electrolitos que estudiaron eran estables hasta una temperatura de 60 °C en presencia de cantidades menores de agua, o bien, en ausencia de esta. Además, también observaron que el incremento de la temperatura acelera el impacto que el agua tiene degradando a los electrolitos.

Aunque el rendimiento de un electrolito es mayor en ausencia de agua, se hicieron simulaciones para verificar si los nuevos campos de fuerza reproducen el comportamiento de mezclas de solvente orgánico en agua. Esta prueba se hizo teniendo en cuenta que si un campo de fuerza es capaz de reproducir diversos comportamientos experimentales su

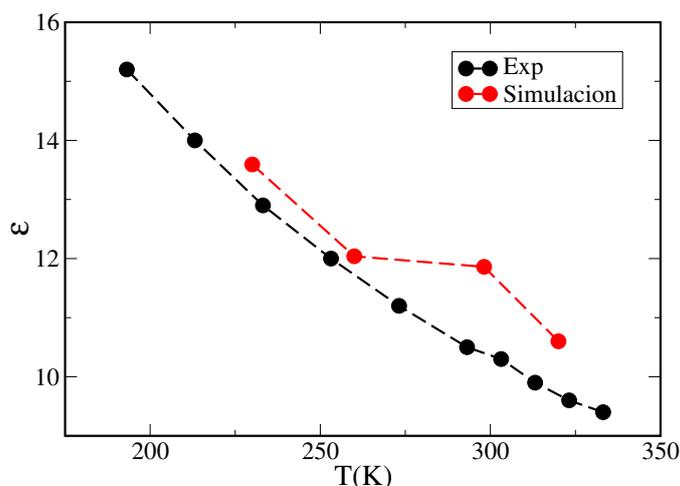


Figura 3.12: Constante dieléctrica en función de la temperatura de la mezcla PC-DEC de una fracción en peso de 0.8 de DEC. Los puntos negros corresponden a los datos experimentales obtenidos por Ding[19] y los puntos rojos son los obtenidos por simulación.

versatilidad y su aplicación en diversos campos se vuelve más viable.

Estas simulaciones se hicieron en colectivos NPT semi-isotrópicos con 700 moléculas de solvente y 3000 moléculas de agua utilizando el modelo TIP4P/ε. Se calcularon los perfiles de densidad de mezclas de carbonato de propileno, carbonato de etileno, 1,2-dimetoxietano y dietil carbonato con agua. Posteriormente, con los perfiles de densidad se calculó la cantidad de solvente que se solubilizaba en agua. Los perfiles de densidad de estas cuatro mezclas se presentan en la Figura 3.13.

Las solubilidades experimentales reportadas en la bibliografía se presentan en la Tabla 3.13, mismas que son comparadas con las solubilidades obtenidas a través de simulación. El campo de fuerza del dietil carbonato (DEC) predice que este será inmisible con agua, prácticamente ajustándose a la baja solubilidad (18 g/L) observada experimentalmente. Las solubilidades del carbonato de etileno, carbonato de propileno y 1,2-dimetoxietano están subestimadas en gran medida, obteniéndose errores de hasta 91%.

Los campos de fuerza de los solventes deben de ser modificados en pos de mejorar la predicción de su comportamientos en agua, sin perder los excelentes resultados que hasta el momento se habían obtenido.

3.7. Soluciones electrolíticas con (LiPF₆)

En esta parte se describen los avances hechos para mejorar el campo de fuerza del hexafluorofosfato de litio que es una de las sales más utilizadas en las diversas formulaciones electrolíticas.

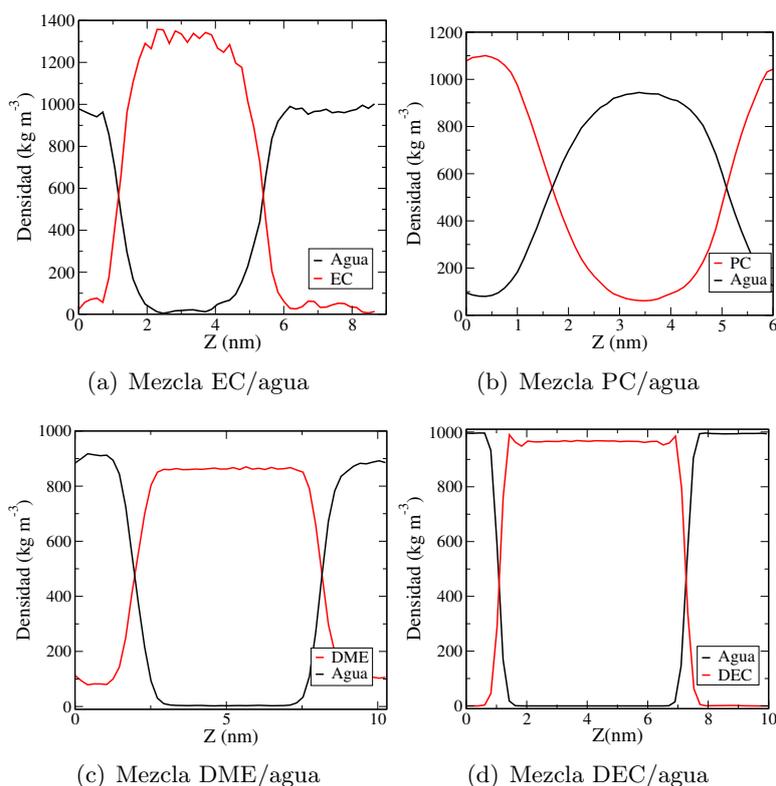


Figura 3.13: Perfiles de densidad calculados con los nuevos campos de fuerza de los solventes y el modelo TIP4P/ ϵ del agua.

3.7.1. Construcción del campo de fuerza del (LiPF_6)

El campo de fuerza inicial de la sal fue construido de la siguiente manera:

1. Campo de fuerza del PF_6^- :

- **Enlaces y ángulos:** La parte intramolecular del anión PF_6^- fue tomada del campo de fuerza GROMOS. La distancia de equilibrio del enlace P-F es de 0.161 nm. Tiene dos tipos de ángulos F-P-F, uno de 90 grados con una constante k_θ de 788 kJ/mol y otro de 180 grados con una constante de k_θ de 91350 kJ/mol.
- **Parámetros de Lennard-Jones y cargas atómicas:** Estos datos fueron tomados del trabajo de Somiseti V. Sambasivarao y Orlando Acevedo [25] en donde desarrollan y validan el campo de fuerza para 68 líquidos iónicos reproduciendo los valores de densidades y entalpías de vaporización experimentales.

Tabla 3.13: Solubilidad de solventes orgánicos en agua (g/L), valores experimentales *vs* calculados. Tres campos de fuerza nuevos fallan al reproducir la solubilidad. La casi inmiscibilidad del dietil carbonato es bien predicha

Solvente	Exp	Simulación	Error(%)
EC	214 (293.15K) [13]	49	77
PC	175 (298.15K) [53]	65	62
DME	1000 (293.15K) [69]	92	91
DEC	18 (293.15K) [69]	insoluble	-

2. Campo de fuerza del Li^+ :

- Parámetros de Lennard-Jones y carga atómica:** En un trabajo de Michael A. Webb y colaboradores [68], se hace un estudio de la difusión de iones litio en electrolitos poliméricos. Además, In Suk Joung y Thomas E. Cheatham [36] publicaron los parámetros de interacción de este catión capaces de reproducir propiedades en soluciones acuosas usando diferentes modelos de agua. Sus parámetros son capaces de reproducir energías de enlace de los iones con agua y el radio de la primera capa de hidratación. Estos parámetros están presentados en la Tabla 3.14, como puede verse, la σ_{LJ} es similar en ambos trabajos pero el valor de ϵ_{LJ} de Webb y colaboradores es casi cuatro veces más grande que el publicado por In Suk Joung y Thomas E. Cheatham.

3.7.2. Cargas atómicas parciales reducidas

En algunos trabajos recientes se ha propuesto utilizar *cargas parciales reducidas* con el fin de tomar en cuenta los efectos de la polarización electrónica. En 2009, I. V. Leontyev y A. A. Stuchebrukhov [39] proponen un modelo que combina un campo de fuerza no polarizable (carga fija) con un modelo fenomenológico de continuidad electrónica (EC) para polarización electrónica. En este modelo las cargas son escaladas de manera que la carga efectiva sea $q_i^{eff} = q_i / \sqrt{\epsilon_{elec}}$.

Por otro lado, en 2012 Merlet y colaboradores [39], publicaron un trabajo en donde las cargas son escaladas por factores de 0.7–0.8 con el fin de considerar que los iones moleculares consisten en un conjunto de cargas permanentes inmersas en un dieléctrico continuo. Ellos aplicaron esa idea a dos líquidos iónicos basados en imidazolium y calcularon propiedades estáticas y dinámicas

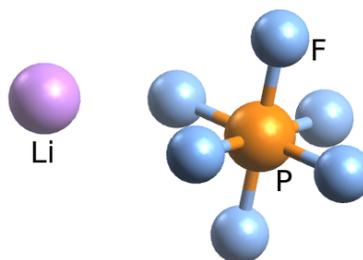


Figura 3.14: Geometría del LiPF_6 . Las etiquetas usadas en esta imagen corresponden a las utilizadas en la Tabla 3.14

Tabla 3.14: Parámetros intermoleculares *sin modificaciones* del campo de fuerza de LiPF_6

Átomo	Cargas(e)	$\sigma_{LJ}(\text{nm})$	$\epsilon_{LJ}(\text{kJ/mol})$	Referencia
P	1.0452 ^a	0.3740	0.83680	Sambasivarao y Acevedo [25]
F	-0.3042 ^a	0.3118	0.25522	
Li	0.7800 ^a	0.1400	1.67360	Webb et. al. [68]
Li	0.7800 ^a	0.1439	0.43500	Joung y Cheatham [36]

^aEstas cargas fueron obtenidas al multiplicar las originales (reportadas en la referencia indicada) por un factor de 0.78.

Tabla 3.15: Densidades de la sal LiPF_6 obtenidas través de simulaciones con dos diferentes parámetros para el litio.

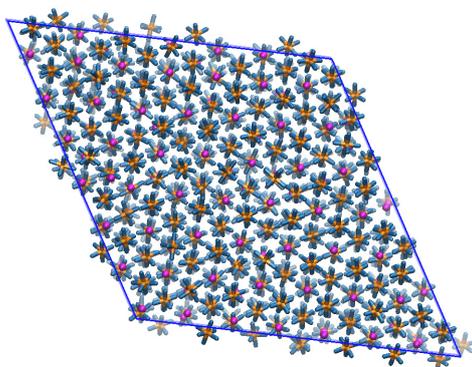
Parámetros del litio	Densidad (kg/m^3)
Webb et. al. [68]	2615.75
Joung y Cheatham [36]	2626.83

en un rango de temperatura de 298 a 500K. Merlet y colaboradores escalaron las cargas del EMI^+ a 0.78.

Con base en las ideas anteriormente mencionadas, la carga de los iones fue escalada por un factor de 0.78. Así, la carga del Li^+ utilizada fue de +0.78 y la del PF_6^- fue de -0.78. Los valores de las cargas atómicas usadas están presentadas en la Tabla 3.14.

3.7.3. Densidad de la sal LiPF_6

Una vez construido el campo de fuerza de la sal se hicieron simulaciones para calcular la densidad de la sal en el sólido. Se hicieron dos simulaciones: en una se usaron los parámetros de Lennard-Jones del litio publicados por Webb y colaboradores y en la otra se usaron los parámetros reportados por Joung y Cheatham. En ambas simulaciones los iones tenían cargas de ± 0.78

**Figura 3.15:** Caja de simulación del sólido de LiPF_6

En la Figura 3.15 se muestra una imagen de la celda de simulación construida para representar al sólido. Las densidades obtenidas en estas dos simulaciones están presentadas en la Tabla 3.15 mientras que la densidad experimental es de 1500kg/m^3 . Con ninguno de los dos parámetros se logra obtener una buena predicción de esta propiedad. Además, no existe una diferencia significativa entre los dos resultados obtenidos a pesar de que los

Tabla 3.16: Densidad experimental de algunas soluciones electrolíticas. La densidad de las soluciones escritas en rojo fueron las utilizadas para la validación del campo de fuerza de la sal. La información fue obtenida de las hojas de seguridad de Sigma-Aldrich

Solución	Densidad (kg/m ³)
EC+DEC 1 M LiPF ₆ 25°C	1260.0
EC+DEC 2 M LiPF ₆ 25°C	1217.4
PC 1 M LiPF ₆ 25°C	1310.0
DEC 1 M LiPF ₆ 25°C	1090.0
DEC 2 M LiPF ₆ 25°C	1165.7

valores de ϵ_{LJ} de Webb et. al y Joung y Cheatham difieren en gran medida. Se tendría que aumentar el valor de σ con el fin de mejorar la predicción de esta propiedad.

En las siguientes pruebas se hará uso únicamente de los parámetros de Webb et. al.

3.7.4. Soluciones electrolíticas

A pesar de que el campo de fuerza del LiPF₆ no describe de manera correcta al sólido, se hicieron pruebas para verificar qué tan bueno era para describir soluciones. Y evaluar si la reparametrización de los iones en solución era una idea factible. Así una vez más, estuvimos supeditados a la escasa información experimental disponible en la literatura.

La compañía Sigma-Aldrich comercia soluciones electrolíticas y en sus fichas de seguridad proporciona algunos datos de propiedades fisicoquímicas. Una de las propiedades utilizadas fue la densidad de las soluciones.

Se armaron las simulaciones para describir a los tres sistemas escritos con rojo en la Tabla 3.16, para ello se utilizaron los campos de fuerza de los solventes que previamente habían sido mejorados y el campo de fuerza de la sal, cuya construcción fue descrita en la primera parte de la Sección 3.7. Las cargas de los iones utilizadas en estas simulaciones también fueron de ± 0.78 .

Como la propiedad que teníamos disponible era la densidad, entonces se hicieron simulaciones encaminadas a encontrar los valores óptimos de σ_{LJ} (aquellos que reprodujeran la densidad en solución). El procedimiento seguido fue similar al propuesto por Salas y colaboradores[56], con la diferencia de que los escalamientos se hicieron únicamente en la σ_{LJ} del LiPF₆ conservando fijos los parámetros del solvente.

La primera simulación que se armó fue la de DEC 1M LiPF₆, en esta simulación se hicieron escalamientos lineales en σ_{LiPF_6} para encontrar el valor óptimo que reprodujera la densidad de la solución. En la Tabla 3.17 están los valores obtenidos de densidad variando el factor de escalamiento $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$. Puede verse que el valor óptimo de σ_{LiPF_6} que reproduce la densidad es el de 0.78, en donde el error relativo entre el valor experimental y el calculado es de 0.21 %.

Al haber determinado que 0.78 era el valor óptimo de $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$, se verificó si con este también se reproducía la densidad en otro tipo de solución electrolítica, una de DEC pero

Tabla 3.17: Efecto del valor de σ_{LJ} en el cálculo de la densidad de la solución DEC 1M LiPF₆ a 298.15K

Factor $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$	Simulación	Experimental	Error (%)
1	1064.80	1090	2.31
0.9	1076.16	1090	1.27
0.78	1087.70	1090	0.21

Tabla 3.18: Cálculo de densidad (kg/m³) de soluciones electrolíticas

PC 1 M LiPF ₆			
Factor $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$	Simulación	Experimental	Error (%)
1	1133.94	1165.70	2.72
0.78	1195.80	1165.70	2.58
DEC 2 M LiPF ₆			
Factor $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$	Simulación	Experimental	Error (%)
1	1271.39	1310.00	2.95
0.78	1301.00	1310.00	0.69

a mayor concentración y otra de PC.

En la Tabla 3.18 se muestran los resultados de densidad obtenidos sin modificar σ_{LJ} (es decir, con un factor $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}=1$), además, se presentan los resultados cuando $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}} = 0.78$. Es posible notar que con estos nuevos valores de $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$ se reproduce, dentro de un error aceptable de 0.69%, la densidad de la solución DEC 1M LiPF₆. De igual manera, con esos mismos valores de $f_{\sigma_{\text{LiPF}_6}}$ se reproduce la densidad la solución

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Everything's got a moral if only you can find it.

— Lewis Carroll, Alice in wonderland.

4.1. Conclusiones

- Aplicando el método sistemático para la reparametrización de campos de fuerza propuesto por Salas y colaboradores[56] es posible mejorar los campos de fuerza del carbonato de etileno, del 1,2-dimetoxietano y del dietil carbonato. Los campos de fuerza modificados con esta metodología permiten reproducir, con errores relativos bajos, las tres propiedades objetivo del procedimiento: la constante dieléctrica, la tensión superficial y la densidad del líquido. Además, una vez modificados, son capaces de predecir la entalpía de vaporización y la viscosidad de los componentes puros.
- Las cargas obtenidas con el cálculo cuántico PBE0/6-311++G** y el método de Hirshfeld, permiten que después de hacer el escalamiento lineal se reproduzca la constante dieléctrica haciendo aplicable el proceso de reparametrización.
- Los nuevos campos de fuerza describen mejor al componente puro que algunos de los campos de fuerza más famosos (CHARMM, GROMOS Y OPLS-AA).
- Los campos de fuerza nuevos reproducen los valores experimentales de propiedades de mezclas binarias de solventes a diferentes composiciones; sin embargo, son ineficaces en el cálculo de la solubilidad del solvente en agua.
- Los valores para la densidad del sólido obtenidos con el campo de fuerza que se armó para el LiPF₆ no se ajustan al valor reportado experimentalmente. A pesar de eso, cuando ese campo de fuerza es utilizado en las simulaciones de soluciones electrolíticas es posible calcular la densidad de la solución con un error bajo.

4.2. Perspectivas

Aunque los nuevos campos de fuerza reproducen con excelentes resultados las mezclas de solventes, no es así en mezclas con moléculas de agua. Por ello, deben de ser modificados en pos de mejorar la predicción de su comportamientos en agua sin perder las propiedades que hasta el momento predicen bien. Esto es importante ya que si un campo de fuerza es capaz de reproducir diversos comportamientos físicos entonces su versatilidad y su aplicación en diversos campos se vuelve más viable. Es posible que el problema se resuelva al modificar la distribución de cargas de modo que se favorezca la formación de puentes de hidrógeno con el agua.

Aún deben hacerse más pruebas con el fin de identificar cómo mejorar el campo de fuerza del LiPF_6 . Asimismo, se debe continuar la validación de los nuevos campos de fuerza en mezclas. Debido a la escasa información experimental de la cual dependemos para las reparametrizaciones, se ha acordado una colaboración con un grupo de investigación del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD) con el fin de que sean ellos quienes nos provean de mediciones de densidad del líquidos y tensión superficial.

El campo de fuerza del LiPF_6 deberá ser mejorado. La estrategia que se seguirá será la reproducción de datos experimentales de esa sal en soluciones con solventes orgánicos.

Al mejorar el campo de fuerza de la sal, el trabajo será extendido para estudiar la conductividad iónica de las mezclas propuestas en la Tabla 1.1.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [2] J.A. Aguilar-Pineda, G.A. Méndez-Maldonado, E. Núñez-Rojas, and J. Alejandre. Parametrisation of a force field of acetamide for simulations of the liquid phase. *Molecular Physics*, 113(17-18):2716–2724, 2015.
- [3] José Alejandre, Gustavo A. Chapela, Humberto Saint-Martin, and Noé Mendoza. A non-polarizable model of water that yields the dielectric constant and the density anomalies of the liquid: TIP4Q. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:19728–19740, 2011.
- [4] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [5] Doron Aurbach, Yair Ein-Eli, Boris Markovsky, Arie Zaban, Luski S, Carmeli Y, and Yamin H. The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(9):2882, 1995.
- [6] Josef Barthel, Roland Neueder, and Hadumar Roch. Density, relative permittivity, and viscosity of propylene carbonate+dimethoxyethane mixtures from 25 °C to 125 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(6):1007–1011, 2000.
- [7] A. H. Beesley, D. Fennell Evans, and R. G. Laughlin. Evidence for the essential role of hydrogen bonding in promoting amphiphilic self-assembly: Measurements in 3-methylsdydnone. *Journal of Physical Chemistry*, 92(3):791–793, 1988.
- [8] Oleg Borodin and Grant D Smith. Development of Many - Body Polarizable Force Fields for Li-Battery Applications : 2 . *Journal of Physical Chemistry B*, 110,(12):6293–6299, 2006.

- [9] Oleg Borodin and Grant D Smith. LiTFSI structure and transport in ethylene carbonate from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10):4971–4977, 2006.
- [10] Oleg Borodin and Grant D Smith. Quantum Chemistry and Molecular Dynamics Simulation Study of Dimethyl Carbonate: Ethylene Carbonate Electrolytes Doped with LiPF₆. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(6):1763–1776, 2009.
- [11] B. R. Brooks, C. L. Brooks III, Jr. A. D. Mackerell, L. Nilsson, R. J. Petrella, B. Roux, Y. Won, G. Archontis, C. Bartels, S. Boresch, A. Caffisch, L. Caves, Q. Cui, A. R. Dinner, M. Feig, S. Fischer, J. Gao, M.W. I Hodosscek, and M. Karplus. CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields. *Journal of Computational Chemistry*, 31:671–690, 2010.
- [12] Carl Caleman, Paul J. Van Maaren, Minyan Hong, Jochen S. Hub, Luciano T. Costa, and David Van Der Spoel. Force field benchmark of organic liquids: Density, enthalpy of vaporization, heat capacities, surface tension, isothermal compressibility, volumetric expansion coefficient, and dielectric constant. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(1):61–74, 2012.
- [13] ChemicalBook. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3488966.htm.
- [14] Yury Chernyak. Dielectric constant, dipole moment, and solubility parameters of some cyclic acid esters. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2):416–418, 2006.
- [15] MacKerell Alexander D., Brooks Bernard, Brooks Charles L., Nilsson Lennart, Roux Benoit, Won Youngdo, and Karplus Martin. CHARMM: The Energy Function and Its Parameterization. In *Encyclopedia of Computational Chemistry*. American Cancer Society, 2002.
- [16] Alexander Pérez De La Luz, G. Arlette Méndez-Maldonado, Edgar Núñez-Rojas, Fernando Bresme, and José Alejandre. A New Force Field of Formamide and the Effect of the Dielectric Constant on Miscibility. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(6):2792–2800, 2015.
- [17] Jianhong Deng, Yangyi Yang, Yeming He, Gangfeng Ouyang, and Zhongqi Huang. Densities and surface tensions of trimethylbenzene + dimethyl carbonate or + diethyl carbonate at 298.15 K and 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(4):1464–1468, 2006.
- [18] Jianhong Deng, Yangyi Yang, Peizi Wang, Gangfeng Ouyang, and Zhongqi Huang. Excess molar volumes and surface tensions of trimethylbenzene + ethylene glycol ester at 298.15 K and 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2):725–729, 2006.

- [19] Michael S. Ding. Liquid Phase Boundaries, Dielectric Constant, and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Binary Carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(4):A455, 2003.
- [20] David R Lide Ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004.
- [21] Jan Fischer, Dietmar Paschek, Alfons Geiger, and Gabriele Sadowski. Modeling of aqueous poly (oxyethylene) solutions: 1. Atomistic simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(8):2388–2398, 2008.
- [22] Nina M. Fischer, Paul J. Van Maaren, Jonas C. Ditz, Ahmet Yildirim, and David Van Der Spoel. Properties of Organic Liquids when Simulated with Long-Range Lennard-Jones Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(7):2938–2944, 2015.
- [23] G Foca, M Manfredini, D Manzini, A Marchetti, L Pigani, S Sighinolfi, L Tassi, and A Ulrici. Dielectric properties in ternary mixtures of ethane-1, 2-diol+ 1, 2-dimethoxyethane+ water. *International Journal of Thermophysics*, 25(3):839–855, 2004.
- [24] Raúl Fuentes-Azcatl and José Alejandro. Non-Polarizable Force Field of Water Based on the Dielectric Constant: TIP4P/ ϵ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(5):1263–1272, 2014.
- [25] Symon M Gathiaka, Bin Li, and Orlando. Acevedo. Development of OPLS-AA Force Field Parameters for Ionic Liquids. *Abstracts of Papers, 249th ACS National Meeting & Exposition, Denver, CO, United States, March 22-26, 2015*, 2500:COMP–235, 2015.
- [26] Bhoj Bahadur Gurung and Mahendra Nath Roy. Study of densities, viscosities and ultrasonic speeds of binary mixtures containing 1,2-dimethoxyethane and an alkan-1-ol at 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, 35(12):1587–1606, 2006.
- [27] Katsuya Hayashi, Yasue Nemoto, Shin-ichi Tobishima, and Jun-ichi Yamaki. Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells. *Electrochimica Acta*, 44(14):2337–2344, 1999.
- [28] Katsuya Hayashi, Yasue Nemoto, Shinichi Tobishima, and J Yamaki. Electrolyte Composition Dependence on Lithium Secondary Cell Performance. In *Electrocera-mics in Japan I*, volume 157 of *Key Engineering Materials*, pages 273–280. Trans Tech Publications, 1998.
- [29] Berk Hess, Henk Bekker, Herman J.C. Berendsen, and Johannes G.E.M. Fraaije. LINCS: A Linear Constraint Solver for molecular simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 18(12):1463–1472, 1997.

- [30] Berk Hess, Carsten Kutzner, David Van Der Spoel, and Erik Lindahl. GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(3):435–447, 2008.
- [31] F L Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44(2):129–138, 1977.
- [32] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=12375, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/12375> (accessed Aug. 8, 2017).
- [33] J Jiang and C Zhang. *Fundamentals and Application of Lithium-ion Batteries in Electric Drive Vehicles*. Wiley, 2015.
- [34] William L. Jorgensen, David S. Maxwell, and Julian Tirado-Rives. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(45):11225–11236, 1996.
- [35] William L. Jorgensen and Julian Tirado-Rives. Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(19):6665–6670, 2005.
- [36] In Suk Joung and Thomas E Cheatham. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(30):9020–9041, 2008.
- [37] T Richard Jow, Kang Xu, Oleg Borodin, and Makoto Ue. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, volume 58. 2014.
- [38] Sang Pil Kim, Adri C T Van Duin, and Vivek B. Shenoy. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *Journal of Power Sources*, 196(20):8590–8597, 2011.
- [39] I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov. Electronic continuum model for molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 130(8), 2009.
- [40] Margret Månsson. Enthalpies of combustion and formation of ethyl propionate and diethyl carbonate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 4(6):865–871, 1972.
- [41] Aleksandr V Marenich, Christopher J Cramer, and Donald G Truhlar. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18):6378–6396, 2009.
- [42] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 : A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics*, 3-4(C):171–174, 1981.

- [43] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [44] R. Naejus, C. Damas, Daniel Lemordant, R. Coudert, and Patrick Willmann. Excess thermodynamic properties of the ethylene carbonate-trifluoroethyl methyl carbonate and propylene carbonate-trifluoroethyl methyl carbonate systems at $T = (298.15 \text{ or } 315.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 34(6):795–806, 2002.
- [45] R Naejus and D Lemordant. Excess thermodynamic properties of binary mixtures containing linear or cyclic carbonates as solvents at the temperatures 298.15 K and 315.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 29:1503–1515, 1997.
- [46] John Newman, Karen E Thomas, Hooman Hafezi, and Dean R Wheeler. Modeling of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119-121:838–843, 2003.
- [47] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [48] Chris Oostenbrink, Alessandra Villa, Alan E. Mark, and Wilfred F. Van Gunsteren. A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13):1656–1676, 2004.
- [49] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 1996.
- [50] Gaurav Pranami and Monica H. Lamm. Estimating Error in Diffusion Coefficients Derived from Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(10):4586–4592, 2015.
- [51] Alberto V Puga. Líquidos iónicos como electrolitos estables para baterías de litio y otros dispositivos de almacenamiento de energía. *Ecs*, 159:A172–A176, 2012.
- [52] D.C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*, volume 1. 2004.
- [53] J A Riddick, W B Bunger, and T K Sakano. Organic solvents: physical properties and methods of purification. Fourth edition.
- [54] M. A. Rivas, S. M. Pereira, N. Banerji, and T. P. Iglesias. Permittivity and density of binary systems of {dimethyl or diethyl carbonate} + n-dodecane from $T = (288.15 \text{ to } 328.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 36(3):183–191, 2004.
- [55] A. Rodríguez, J. Canosa, A. Domínguez, and J. Tojo. Viscosities of dimethyl carbonate or diethyl carbonate with alkanes at four temperatures. New UNIFAC-VISCO parameters. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(1):146–151, 2003.

- [56] Frank José Salas, G. Arlette Méndez-Maldonado, Edgar Núñez-Rojas, Gabriel Eloy Aguilar-Pineda, Hector Domínguez, and José Alejandro. Systematic procedure to parametrize force fields for molecular fluids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(2):683–693, 2015.
- [57] Bruno Scrosati and Jürgen Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9):2419–2430, 2010.
- [58] Thomas P Senftle, Sungwook Hong, Md Mahbubul Islam, Sudhir B Kylasa, Yuanxia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C T van Duin. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, 2(November 2015):15011, 2016.
- [59] Ralph P. Seward and Ernest C. Vieira. The Dielectric Constants of Ethylene Carbonate in Water, Methanol, Benzene and Propylene Carbonate. *Journal of Physical Chemistry*, 62(1939):127–128, 1958.
- [60] Tobishima Shin-ichi, Jun-Ichi Yamaki, Yamaji Akihiko, and Okada Takeshi. Dialkoxyethane-propylene carbonate mixed electrolytes for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 13:261–271, 1984.
- [61] W V Steele, R D Chirico, S E Knipmeyer, A Nguyen, and N K Smith. Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation for Butyl Vinyl Ether, 1,2-Dimethoxyethane, Methyl Glycolate, Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene, trans-Azobenzene, Butyl Acrylate, Di-tert-butyl Ether, and Hexane-1,6-d. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41(6):1285–1302, 1996.
- [62] M E Tuckerman. Ab initio molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(50):R1297–R1355, 2002.
- [63] W. F. Van Gunsteren and H. J.C. Berendsen. Algorithms for macromolecular dynamics and constraintdynamics. *Molecular Physics*, 34(5):1311–1327, 1977.
- [64] W van Schalkwijk and B Scrosati. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2002.
- [65] Sergey P. Verevkin, Alexey V. Toktonov, Yury Chernyak, Benjamin Schäffner, and Armin Börner. Vapour pressure and enthalpy of vaporization of cyclic alkylene carbonates. *Fluid Phase Equilibria*, 268(1-2):1–6, 2008.
- [66] Loup Verlet. Computer .Experiments.ºn Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98–103, jul 1967.
- [67] J M Wang, R M Wolf, J W Caldwell, P a Kollman, and D a Case. Development and testing of a general amber force field. *J. Comput. Chem.*, 25(9):1157–1174, 2004.

- [68] Michael A. Webb, Brett M. Savoie, Zhen-Gang Wang, and Thomas F. Miller III. Chemically Specific Dynamic Bond Percolation Model for Ion Transport in Polymer Electrolytes. *Macromolecules*, 48(19):7346–7358, 2015.
- [69] Samuel H Yalkowsky and Rose Marie Dannenfelser. Aquasol database of aqueous solubility. *College of Pharmacy, University of Arizona, Tucson, AZ*, 1992.
- [70] Carl L Yaws. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Elsevier, second edition, 2014.
- [71] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3):215–241, 2008.
- [72] Rafael A. Zubillaga, Ariana Labastida, Bibiana Cruz, Juan Carlos Martínez, Enrique Sánchez, and José Alejandro. Surface tension of organic liquids using the OPLS/AA force field. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(3):1611–1615, 2013.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00084

Matrícula: 2163803069

Estudio computacional de electrolitos usados en baterías de ion litio.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 31 del mes de julio del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS
- DRA. GLORIA ARLETTE MENDEZ MALDONADO
- DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: VALERIA GARCIA MELGAREJO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. JOSE LUIS GAZQUEZ MATEOS

VOCAL

DRA. GLORIA ARLETTE MENDEZ MALDONADO

SECRETARIO

DR. GUSTAVO ADOLFO CHAPELA CASTAÑARES