



## TÍTULO

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE  
PROMOTORES DE HIDRATOS DE HIDRÓGENO

## AUTOR

**Pedro Jesús Melgarejo Vega**

**Esta edición electrónica ha sido realizada en 2020**

<b>Directores/Tutores</b>	Felipe Jiménez Blas ; Ignacio Moreno-Ventas Bravo
<b>Instituciones</b>	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
<b>Curso</b>	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2018/19)</i>
<b>ISBN</b>	978-84-7993-470-5
©	Pedro Jesús Melgarejo Vega
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
<b>Fecha documento</b>	2019



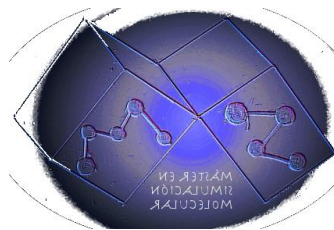
## Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



# DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE PROMOTORES DE HIDRATOS DE HIDRÓGENO

PEDRO JESÚS MELGAREJO VEGA

Diciembre / 2019

Directores:

Felipe Jiménez Blas  
Ignacio Moreno-Ventas Bravo



## RESUMEN

En este trabajo se determina las propiedades interfaciales de un promotor de hidratos de hidrógeno. Para ello, se ha llevado a cabo bajo la supervisión de Felipe Jiménez Blas e Ignacio Moreno-Ventas Bravo, ambos pertenecientes al Grupo de Investigación de Física de Líquidos Complejos (FILICO) de la Junta de Andalucía, y al Laboratorio de Simulación Molecular y Química Computacional del Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO).

En este proyecto se determina el equilibrio de fase y las propiedades interfaciales de un promotor de hidratos de hidrógeno. En particular, se estudian las propiedades interfaciales del 1,3-dioxolano. Se ha realizado un análisis de las propiedades interfaciales, obteniendo los perfiles de densidad y las curvas de coexistencias de densidad vapor – líquido con sus coordenadas críticas, y comparándolas tanto para un modelo rígido como para uno flexible. A partir de ello se ha realizado un análisis de las anchuras interfaciales de ambos sistemas, y posteriormente, se ha llevado a cabo un estudio de la tensión superficial de la interfase líquido-vapor en ambos sistemas. Para todas estas simulaciones, ha sido necesario el empleo de un programa de dinámica molecular denominado GROMACS, concretamente la versión 4.6.1.

Para acabar, también se han analizado otras propiedades de gran importancia como la presión en el eje direccional z, a partir del cálculo de sus dos componentes (normal y tangencial),

En resumen, en este Trabajo Fin de Máster se ha llevado a cabo un conjunto de simulaciones moleculares con el objetivo principal de comparar los resultados de las propiedades interfaciales de un promotor de hidratos de hidrógeno, 1,3-dioxolano, mediante dos sistemas diferentes: modelando la molécula para un sistema flexible, y posteriormente compararlo con los resultados que se poseen sobre el modelo rígido.



## ABSTRACT

This academic project defines the interfacial properties of a hydrogen hydrate promoter. To get it, the project has been done with the supervision of Felipe Jiménez Blas and Ignacio Moreno-Ventas Bravo, both belonging to the investigation group of Complex Liquids Physics (FILICO) of the Junta de Andalucía, and to the Laboratory of Molecular Simulation and Computational Chemistry of the Center for Research in Sustainable Chemistry (CIQSO).

In this project, the phase equilibrium and interfacial properties of a hydrogen hydrate promoter are more specifically determined. In particular, the interfacial properties of 1,3-dioxolane are studied. In it, an analysis of the interfacial properties has been carried out, obtaining the density profiles and the coexistence curves of vapor – liquid density with their critical coordinates, and comparing them for both a rigid and a flexible model. From this, an analysis of the interfacial widths of both systems has been carried out, and subsequently, a study of the surface tension of the liquid-vapor interface in both systems has been carried out. For all these simulations, it has been necessary to use a molecular dynamics program called GROMACS, specifically version 4.6.1

Finally, other properties of great importance such as the pressure on the z-directional axis have been analyzed, based on the calculation of its two components (normal and tangential).

In summary, in this academic project, a set of molecular simulations has been carried out with the main objective of comparing the results of the interfacial properties of a hydrogen hydrate promoter, 1,3-dioxolane, by two different systems: modeling the molecule for a flexible system, and then comparing it with the results that are possessed on the rigid model.





## ÍNDICE:

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	9
1.1 Justificación .....	10
1.2 Antecedentes: .....	11
1.3 Objetivos:.....	13
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	15
2.1 Promotores de hidratos de hidrógeno .....	15
2.1.1 Promotores de hidratos de hidrógeno.....	15
2.2.2 1,3-dioxolano .....	16
2.2 Fundamentos de la simulación molecular .....	16
2.2.1 Historia de la simulación computacional.....	16
2.2.2 Simulación computacional .....	17
2.2.3 Condiciones de contorno periódicas .....	18
2.2.4 Condición de mínima imagen.....	20
2.2.5 Dinámica molecular .....	21
2.3 Metodología .....	24
2.3.1 Detalles de la simulación.....	24
2.3.2 Propiedades interfaciales .....	33
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	39
3.1 Resultados de las simulaciones.....	39
3.2 Análisis de los perfiles de densidad .....	41
3.3 Análisis de la densidad de coexistencia vapor-líquido .....	43
3.4 Análisis de la anchura interfacial .....	45
3.5 Análisis de la tensión interfacial.....	47
3.6 Análisis de la presión de vapor .....	48
<b>CONCLUSIONES</b> .....	51
<b>REFERENCIAS</b> .....	53



## INTRODUCCIÓN

Para poder comprender con detalle la estructura, la función y los mecanismos de redacción de sistemas biológicos y químicos, como los promotores de hidratos, es necesario emplear métodos teóricos de modelado molecular y simulación que complementen los resultados obtenidos mediante técnicas experimentales. A pesar de que la cristalografía de rayos X permite estudiar las propiedades físicas y estructurales de las moléculas, la mera visualización de una única estructura molecular no es capaz de resolver problemas más complejos, en los cuales es necesario acudir a la simulación molecular. El principal objetivo del modelado molecular aplicado en distintas áreas, consiste en describir las interacciones moleculares en base a las leyes generales de la química y de la física.

Hoy en día, el modelado molecular está íntimamente ligado al uso de computadoras y gráficos interactivos. El espectacular desarrollo de los ordenadores y de las técnicas computacionales ha permitido el uso de modelos teóricos para el estudio de todos aquellos problemas relacionados con la geometría y la energía de las moléculas. De hecho, se podría llegar a modelar con exactitud cualquier sistema con suficiente poder de cálculo y un alto nivel de teoría. Sin embargo, en la práctica, esto no es siempre posible debido a limitaciones tanto de tiempo como de recursos de materiales. Un ejemplo de esto, como se ha podido comprobar en el presente trabajo, en el cual las simulaciones del 1,3-dioxolano llevaron un coste temporal y de recursos muy elevado, llegando a ocupar unos 6 clúster diferentes, y con un coste temporal promedio de un mes por simulación, dependiendo del clúster y la simulación. Por este motivo, es necesario introducir aproximaciones para mantener la viabilidad del experimento aplicando distintos niveles de teoría en función del sistema que va a ser analizado. Como norma general, a medida que aumenta el nivel teórico aumenta la calidad de los resultados obtenidos, pero también incrementa notablemente el coste computacional.

La descripción más rigurosa de un sistema viene definida por la mecánica cuántica que tiene en cuenta explícitamente los electrones en sus cálculos, haciendo posible el estudio de la estructura, las propiedades que dependen de la distribución electrónica y la reactividad química (formación y ruptura de enlaces). Sin embargo, su aplicabilidad está restringida a sistemas con centenares de átomos como máximo, siendo difícilmente viable para aquellos constituidos por miles de átomos en ausencia de recursos de supercomputación. Por otro lado, la Mecánica Molecular o Clásica ignora los movimientos electrónicos y calcula la energía de una molécula o conjunto de moléculas únicamente en función de la disposición de los núcleos atómicos, por lo que resulta el nivel de teoría generalmente escogido para estudiar macromoléculas.

## 1.1 Justificación

A continuación voy a explicar alguna de las razones por las que he llevado a cabo este trabajo basado en promotores de hidratos de hidrógeno.

- La principal razón reside en mi formación como ingeniero, puesto que considero primordial el estudio de nuevos sistemas de energía, o en su defecto procesos que favorezcan estos sistemas de obtención de energía, puesto que es uno de los principales problemas de nuestro día, sobre todo en la actualidad en la que predominan sistemas contaminantes.

El estudio de promotores de hidratos de hidrógeno, permite avanzar en la investigación del hidrógeno como fuente de energía, ya que supone un factor clave en cuanto a su almacenamiento a condiciones más asequibles.

Además, con los continuos avances en normativa anticontaminación, empleada principalmente en vehículos por el uso de combustibles contaminantes (diésel y gasolina principalmente), obligan a la evolución hacia vehículos propulsados mediante otra fuente de energía más limpia. Entre las principales, están los vehículos eléctricos y los propulsados por hidrógeno, dentro de los cuales hay muchos sistemas diferentes, en cuanto a la forma de obtención y almacenaje de energía.

Aunque parece que los vehículos eléctricos son el futuro, los expertos en materia no creen esto, puesto que la simple fabricación de las baterías supone la misma contaminación que 60.000 km de un vehículo propulsado con combustible derivado del petróleo. Además, su alto rendimiento actual (en torno a 95%, hacen ver que no permite grandes mejoras en ese aspecto. Y un aspecto importante a tener en cuenta, es que el poder calorífico del hidrógeno es tres veces superior a la gasolina y diésel, y mucho mayor con el que puede aportar un vehículo eléctrico, y su inconveniente hoy en día reside que su almacenaje en estado puro y su forma de transformación para poder ser utilizado posteriormente consume una gran cantidad de energía, disminuyendo su rendimiento por debajo del 50%.

Por ello creo que el fundamento de este proyecto es de gran importancia, puesto que puede suponer un pequeño avance a la hora del estudio de promotores de hidratos de hidrógeno que puedan solventar dichos problemas, o al menos, reducir las pérdidas considerablemente.

## 1.2 Antecedentes:

El almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno a presiones seguras es un factor clave para establecer una economía, en cuanto a energías, basada en el hidrógeno. Gracias a la característica propiedad de los hidratos para encajar selectivamente las moléculas huéspedes dentro de estas estructuras cristalinas de hidratos, los hace hoy en día fundamentales para la industria en cuanto al almacenamiento, transporte y separación de mezclas a condiciones más asequibles y seguras.

Estas condiciones termodinámicas a las cuales se forman estas estructuras de hidratos estables, dependen de diversos factores como la forma, estructura e interacciones moleculares de los compuestos de bajo peso molecular que se encuentran formando una red cristalina, al igual que las interacciones moleculares entre los huéspedes y las moléculas de agua. En muchas ocasiones, a las condiciones de presión y temperatura que requieren diferentes clatratos de hidratos para ser estables se encuentran alejadas de las condiciones normales ambientales. Por ello suelen aditivarse químicamente con promotores termodinámicos de hidratos, como el THF [1], que resulta el antecedente más importante que se tiene, y el 1,3-dioxolano que será el de estudio del presente proyecto.

Por ello, y tal como se muestra en el artículo “Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate” [2], se puede comprobar cómo los grupos de hidrógeno pueden estabilizarse al almacenarse a bajas presiones dentro del clatrato de hidratos, estabilizando el agua las jaulas con un aditivo, tetrahidrofurano (THF). Este almacenamiento del hidrógeno en forma molecular dentro de un clatrato de agua a bajas presiones y temperatura prácticamente ambiental, podría lograr un aumento en la eficiencia energética general, ya que el hidrógeno se almacena en forma molecular sin la necesidad de una reacción química para su liberación, además de su menor impacto ambiental y seguridad del hidrógeno almacenado, en comparación con el hidrato de hidrógeno puro o hidruros metálicos. De esta manera, las capacidades de almacenamiento de hidrógeno en clatrato de hidratos que contienen THF se pueden incrementar en un 4% en peso, a presiones moderadas ajustando su composición

De esta manera se pretende disponer de modelos que sean capaces de predecir con precisión el equilibrio de fase de hidratos, como: el metano ( $CH_4$ ), el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) o el hidrógeno ( $H_2$ ). Los candidatos para ello, son los modelos TraPPE, que como se explicará más adelante, son muy precisos para el equilibrio de fase. Sin embargo, estos modelos no se han testado prácticamente casi ninguno para comprobar su eficacia a la hora de predecir la tensión interfacial líquido-vapor. Esta, es una propiedad muy sensible a los detalles

moleculares, por lo que la convierte en una de las propiedades de mayor interés en este proyecto. Esto se debe a que si la tensión interfacial líquido-vapor se predice correctamente, junto con el equilibrio de fase, se obtendrán buenos candidatos para el estudio futuro de hidratos de metano, dióxido de carbono, hidrógeno, etc.

Además, se necesitan modelos que sean fáciles de simular para permitir reducir el coste computacional entre otros factores. Lo ideal sería disponer de modelos de promotores rígidos, puesto que no disponen de grados de libertad de flexión ni torsión, simplificando el cálculo computacional. De esta manera, se conseguirían modelos más sencillos y planos, como se realizó con el THF mencionado anteriormente, al igual que en mezclas como  $THF + CO_2$  y  $THF + CH_4$ .

Los estudios experimentales, teóricos y de simulación computacional de las propiedades de equilibrio de fase y de las propiedades interfaciales de la mezcla  $THF + CO_2$  son escasos. Esta mezcla binaria sigue un comportamiento de fase tipo I, de acuerdo con la clasificación de van Konynenburg and Scott [3-4]. En una proyección PT del diagrama de fases, se observa cómo la línea crítica vapor-líquido es continua, desde el punto crítico del componente 1 (THF) hasta el punto crítico del componente 2 ( $CO_2$ ), lo cual implica que no hay separación líquido-líquido en el sistema, o lo que es lo mismo, que la mezcla líquida de THF y  $CO_2$  es homogénea en cualquier composición. Diferentes autores han estudiado esta mezcla corroborando que sigue tal comportamiento [5-8]. Más recientemente, Míguez et al. [9] también han determinado el comportamiento de la fase global de la mezcla, utilizando la teoría de asociación de fluidos para potenciales de rango variable, el enfoque SAFT-VR, corroborando que la mezcla sólo exhibe una línea crítica continua de vapor-líquido sin separación líquido-líquido.

En este trabajo se estudiará otro promotor, el 1,3-dioxolano. Para ello, la idea es simular un modelo rígido y otro flexible, y ver si el modelo TraPPE predice bien el equilibrio líquido-vapor y la tensión interfacial, y en ese caso, si ambos modelos coinciden se considerarán buenos candidatos.

Como se ha comentado anteriormente, el analizar ambos modelos reside en ver la eficacia del modelo rígido. Esto se debe a que conlleva un menor coste computacional por dos razones: la primera de ellas es que permite el uso de un  $\delta t$  más grande, 0.002 ns, en lugar de 0.001 ns que se debe usar para modelos flexibles. La segunda razón es que requiere más tiempo de simulación el modelo flexible, ya que debe explorar los grados de libertad internos (flexión y torsión), además de los de traslación y rotación que tienen ambos modelos.

Si los modelos son buenos, servirán para simular hidratos de metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o ( $H_2$ ) con estos promotores en un futuro.

### 1.3 Objetivos:

El principal objetivo de este Trabajo Fin de Máster, es determinar las propiedades interfaciales de un promotor de hidratos de hidrógeno, para lo cual, se utilizará el paquete de simulación GROMCAS (versión 4.6.1). En particular, los objetivos son:

- Analizar si los modelos propuestos (TraPPE) son capaces de predecir con precisión el equilibrio de fase de hidratos.
- Analizar los distintos perfiles de densidad en la zona interfacial para un rango determinado de temperaturas, tanto para el modelo rígido como el flexible.
- Examinar las densidades de coexistencia de las fases vapor y líquido de los diferentes sistemas a diferentes temperaturas.
- Observar la variación de anchura interfacial presentada en diversos sistemas a diferentes temperaturas.
- Estudiar la evolución de la tensión superficial media en diferentes sistemas a diferente temperatura.
- Analizar la presión de vapor en los sistemas considerados en este proyecto.
- Comparar las propiedades interfaciales obtenidas del modelo rígido y flexible.





# MATERIALES Y MÉTODOS

## 2.1 Promotores de hidratos de hidrógeno

### 2.1.1 Promotores de hidratos de hidrógeno

Los hidratos de gas de hidrógeno son compuestos que consisten en una red de enlaces de moléculas de hidrógeno, que forman jaulas en las que varios compuestos, como el metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) o hidrógeno ( $H_2$ ) entre muchos otros, se pueden aclimatar bajo las debidas condiciones termodinámicas. Debido a la característica propiedad de los hidratos para encajar selectivamente las moléculas visitantes dentro de estas estructuras cristalinas de hidrato sólido, los hidratos se consideran hoy en día materiales estratégicos y fundamentales para la industria en cuanto al almacenamiento, transporte y separación de mezclas. Esto incluye al metano, dióxido de carbono e hidrógeno entre las sustancias más relevantes en este campo de estudio.

A pesar de que el almacenamiento, el transporte y la separación de mezclas son aplicaciones de interés para la industria, existen otros aspectos de mayor interés para la comunidad científica, como la visión de estos hidratos como una posible fuente de energía, el uso medioambiental de estos hidratos para capturar los  $CO_2$ , etc.

Las condiciones termodinámicas en las se forman las estructuras de hidratos y se vuelven estables dependen de la forma, estructura e interacciones moleculares de los compuestos o huéspedes de bajo peso molecular, que están encajados en las jaulas formando una red cristalina, así como de las interacciones moleculares entre los huéspedes y las moléculas de agua. En muchas ocasiones, las temperaturas y presiones a las que diferentes clatratos de hidratos (sustancia química formada por una red de moléculas de hidratos, que atrapa y retiene otro tipo de molécula) son estables, se encuentran lejos de ser condiciones normales ambientales. Un ejemplo de ello es el  $H_2$  que puede estabilizarse en clatrato de hidratos a presiones extremas, en torno a 220 MPa a 249 K [10 - 11]. Para evitar alcanzar estas condiciones extremas, es normal agregar aditivos químicos, llamados promotores termodinámicos de hidratos, para diluir. Esto permite reducir la presión de formación y/o un aumento de la temperatura de formación de los hidratos del clatrato.

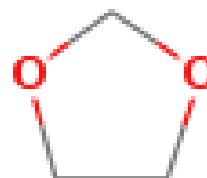
Entre diferentes candidatos, el 1,3-dioxolano es uno de los promotores termodinámicos de hidratos más popular, y que todavía no se ha estudiado. Uno de los que ya han sido analizados, probablemente el antecedente más importante que se tiene y se toma de referencia para el presente proyecto, es el tetrahidrofurano (THF), que como mostró Florusse et al. [12] y Lee et al. [1], la adición de pequeñas cantidades de este en la mezcla de agua e hidrógeno provoca la estabilización de los hidratos de

hidrógeno en un rango de presiones de entre 5 y 100 MPa a temperaturas entre 280 y 295 K, en contraste con las condiciones en las que se forma el hidrato de hidrógeno puro comentado anteriormente. Además, se ha estudiado del mismo modo su influencia en mezclas con  $CH_4$  [13] y con  $CO_2$  [14].

### 2.2.2 1,3-dioxolano

Se trata de una sustancia identificada por el número 211-463-5, según el número de lista asignado por ECHA [3] (European Chemicals Agency). También es identificado por el número de registro CAS, el cual es una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones, siendo para dicho componente 646-06-0.

La fórmula de dicho compuesto es  $C_3H_6O_2$ , y tiene la siguiente estructura química:



Esta sustancia se utiliza para recubrimientos, adhesivos, selladores, productos de lavado y limpieza, y productos de tratamiento de cuero. También es usada para polímeros, productos anticongelantes, productos de recubrimiento, fluidos de transferencia de calor, productos químicos de laboratorio, y lubricantes y grasas.

## 2.2 Fundamentos de la simulación molecular

### 2.2.1 Historia de la simulación computacional

La simulación computacional comenzó como una herramienta para explotar las máquinas de computación electrónica que se habían desarrollado durante y después de la Segunda Guerra Mundial.

La historia y la evolución de la simulación por ordenador han ido paralelas a la evolución de la informática (desarrollo de hardware, códigos de programación, redes,...). Es decir, gracias al continuo desarrollo de los ordenadores, que ha tenido lugar durante las últimas décadas, ha permitido que cálculos que en otro tiempo hubieran sido inconcebibles, hoy en día se presenten como asequibles para la resolución de diversos sistemas naturales en física, química y biología, y sistemas humanos como la economía y las ciencias sociales.

Por ello, la simulación por ordenador es una tercera metodología para la investigación científica, además de la experimentación y la formulación de modelos teóricos.

### 2.2.2 Simulación computacional

Las leyes básicas de la naturaleza tal y como las conocemos tienen la característica que no pueden resolverse de manera exacta a través de ecuaciones, salvo en casos excepcionales. Si se desea estudiar el movimiento de más de dos cuerpos que interactúan, incluso las simples leyes de la mecánica newtoniana presentan una gran dificultad para abordarlas. Sin embargo, mediante el uso de una computadora, podemos obtener la respuesta con la precisión deseada.

Antes de que apareciese la simulación computacional, sólo había una forma de predecir las propiedades de una sustancia molecular, que era mediante el uso de una teoría que proporcionara una descripción aproximada de ese material. Estas aproximaciones eran inevitables, ya que muy pocos sistemas permiten calcular de manera exacta sus propiedades de equilibrio, como un gas ideal.

El conocimiento actual de las interacciones moleculares, excepto en el caso de moléculas más simples, es bastante limitado, lo que supone un problema a la hora de probar la validez de una teoría particular comparándola directamente con el experimento. Es decir, si se encuentra una discrepancia entre la teoría y el experimento, puede significar tres cosas: que la teoría aplicada es errónea, que la estimación de las interacciones moleculares es incorrecta, o ambas cosas.

Lo ideal sería obtener resultados de una gran exactitud para un sistema modelo dado, sin tener que confiar en teorías aproximadas. Pues precisamente, las simulaciones por ordenador permiten hacer eso.

Por un lado, permite comparar las propiedades calculadas de un sistema modelo con las obtenidas a través de un sistema experimental, y analizar los resultados, es decir: si los dos no son coincidentes, el modelo resultará inadecuado, por lo que habrá que mejorar la estimación acerca de esas interacciones intermoleculares.

Por otro lado, permite comparar el resultado de una simulación por ordenador de un sistema modelo dado, con las predicciones de una teoría analítica aproximada aplicada al mismo modelo. De esta manera, si se encuentra una discrepancia entre la teoría y la simulación, supone que la teoría es errónea.

Por todo ello, la simulación por ordenador adquiere como una de sus principales funciones, la de verificar y comprobar teorías, como si se tratase de un experimento informático. Gracias a ella, se ha llevado a cabo la revisión de muchas teorías muy respetables, y ha cambiado la forma de construir nuevas, es decir, en la actualidad es

raro que una teoría se aplique al mundo real antes de ser comprobada por simulación computacional.

Además, esta herramienta de simulación por ordenador ofrece posibilidades importantes, como la de explorar situaciones inaccesibles experimentalmente (como puede ser el caso de presiones y/o temperaturas excesivamente elevadas o bajas), crear escenarios hipotéticos, e interpretar desde un punto de vista microscópico el comportamiento observado (macroscópico) para un sistema dado.

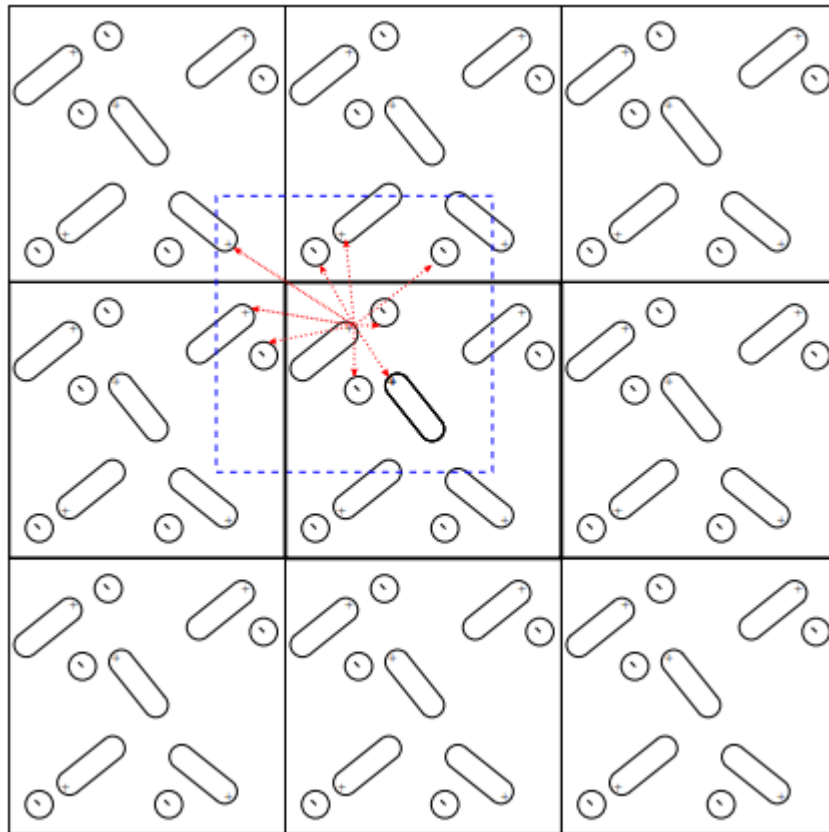
### 2.2.3 Condiciones de contorno periódicas

Al realizar una simulación siempre involucra un número relativamente pequeño de átomos o moléculas en relación con el número de Avogadro. Esto quiere decir, que dicha simulación implica un número de átomos o moléculas del orden de  $10^3$ , que muy inferior al número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ) cuyo orden de magnitud de constituyentes corresponde al de una muestra macroscópica.

El volumen de la celda de simulación se debe elegir adecuadamente para que las densidades correspondan con las experimentales. De esta manera, si se pretende reproducir lo que ocurre en el seno de un fluido concreto, será necesario primero escoger unas condiciones de contorno que permitan reproducir un entorno infinito de partículas que rodearán el sistema objeto de estudio, de  $N$  partículas, y de esta manera se conseguirá minimizar los efectos que puedan producirse en los bordes de la caja de simulación.

Para conseguir esto, se establecen unas condiciones de contorno periódicas, donde la caja de simulación de tamaño  $L$  (que puede ser una caja cúbica o en nuestro caso será ortoedro o cuboide) se considerará la celda primitiva de una red infinita y periódica de celdas iguales, como se puede observar en la Figura 2.1.

Esto permite que una partícula determinada no sólo interactúe con el resto de las  $N-1$  partículas de la caja de simulación primitiva, sino que también lo haga con todas sus celdas idénticas y periódicas de la caja de simulación que componen su contorno. Por lo tanto, si se asume que no hay fuerzas externas en el sistema de estudio, y que el potencial es aditivo por pares, se puede obtener la energía potencial del sistema de  $N$  partículas empleando la convención de mínima imagen, que consiste en considerar que cada partícula sólo interactúa con las imágenes de las otras  $N-1$  partículas cercanas a ella, tal y como se puede observar en la Figura 2.1 representada a continuación, donde una partícula determinada interacciona con las ubicadas en su entorno (representado con una línea discontinua) ocupando dicha partícula el centro de dicha caja.



**Figura 2.1** Ejemplo de condiciones de contorno periódicas.

En esta Figura 2.1, se ha representado con trazo grueso la celda primitiva central, y también se ha reflejado la interacción de las partículas que se encuentran en la caja de líneas discontinuas con la partícula central de dicha caja según la convención de mínima imagen, representando dichas interacciones mediante flechas rojas.

Este método de las condiciones de contorno periódicas implica un inconveniente, que reside en la evaluación de las interacciones totales. Es decir, al haber un número de moléculas infinitas dada la periodicidad definida anteriormente, no es posible calcular las interacciones intermoleculares de la totalidad de partículas, lo que supondría un coste computacional impensable. Una solución a dicho problema se basa en el hecho de que normalmente la mayoría de interacciones dependen inversamente de la distancia entre moléculas, por lo que se realiza una aproximación en la que se ignora las interacciones entre moléculas situadas a una distancia mayor que  $r_c$  (distancia de corte, “*cutt-off*”). Sin embargo, este método no se utiliza en sistemas que interactúan con un potencial infinito.

A pesar de lo expuesto anteriormente, se ha demostrado que cuando se elige un número adecuado de moléculas para una simulación, las condiciones de contorno periódicas tienen una influencia relativamente pequeña sobre las propiedades de equilibrio termodinámico y sobre la estructura de los líquidos.

#### 2.2.4 Condición de mínima imagen

Como se ha comentado anteriormente, cada partícula no interacciona sólo con el resto de las  $N-1$  partículas que se encuentran en la caja de simulación, sino también lo hace con todas sus imágenes periódicas en las réplicas de la caja de simulación. Esta técnica es una consecuencia natural de las condiciones periódicas, y fue empleada en simulación por primera vez por Metrópolis et al. [4] (1953).

Según lo expuesto, si no existen fuerzas externas y se asume que el potencial es aditivo a pares, se puede calcular la energía potencial del sistema de  $N$  partículas en cualquier celda mediante la siguiente expresión matemática:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n'} v_2 (|r_{ij} + nL|) \quad (2.1)$$

Donde  $n = (n_x, n_y, n_z)$  siendo  $n_x, n_y, n_z$  números enteros arbitrarios, y el símbolo «'» indica que para el caso en el que  $i = j$ , no se considerará  $n = 0$ . En la práctica, si se trata de potenciales de corto alcance, es decir,  $\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 v_2 = 0$ , suelen truncarse las interacciones intermoleculares haciéndolas nulas a partir de un cierto radio de corte  $r_c$ . Por ello, el sumatorio de la ecuación 2.1 se realiza utilizando la convención de mínima imagen, que como se comentó anteriormente, consistía en considerar que cada partícula solamente interactúa con las imágenes de las otras  $N-1$  partículas cercanas a ella, como se podía observar en la figura anterior 2.1. En correcciones de alcance moderado pueden incluirse además correcciones de largo alcance que permiten eliminar el efecto del truncamiento del potencial [5].

La inclusión de un radio de corte en las interacciones permite en la evaluación de la energía potencial del sistema reducir considerablemente el coste computacional. Por ejemplo, para una operación con un tiempo computacional que escala como  $N^2$ , siendo  $N$  el número de partículas, para potenciales truncados o de corto alcance puede conseguirse que escale linealmente con  $N$ . Para conseguir este ahorro de tiempo computacional, se utilizan principalmente dos métodos: el método de la lista de Verlet [6] y el método de listas de celdas [7].

Para el primer caso Verlet diseñó un sistema de lista de vecinos para cada partícula que se regenera cada cierto número de pasos. Este método considera que las partículas vecinas que interactúan con una determinada partícula  $i$ , es decir, aquellos que se encuentran dentro de la esfera de radio de corte ( $r_c$ ), no varían mucho entre dos pasos consecutivos de la simulación. Por ello, si se hace una lista para cada partícula donde se enumeran aquellas que se encuentren en un paso dado a una distancia inferior al radio de corte, se puede asegurar que esas partículas que interaccionan con  $i$  se encontrarán en esa

lista durante un cierto número de pasos. Esto implicará actualizar dicha lista cada cierto número de pasos. Este método permite un ahorro significativo para sistemas de 500 a 5000 partículas, para los cuales puede reducir el tiempo de simulación prácticamente a la mitad. Sin embargo, para sistemas de 100 a 200 partículas los cambios son muy pequeños, de escasa importancia.

Para sistemas de más de 5000 se pueden encontrar métodos más eficientes, como el comentado anteriormente de listas de celdas. Este método consiste en dividir la celda de simulación en celdas cúbicas, y para cada una de ellas generar una lista de partículas que a su vez se encuentren dentro de dichas celdas. El lado de cada celda se le asigna un tamaño mayor que el radio de corte, por lo que cada partícula sólo podrá interactuar con las que se encuentren dentro de la celda y sus adyacentes. Gracias a esto, para calcular la energía potencial de una partícula determinada sólo es necesario considerar aquellas partículas que se encuentren en la misma celda o adyacentes.

En el presente trabajo, al emplearse el programa GROMACS, se hace uso del segundo método de listas de celdas, debido a que el propio programa parametriza la caja, resultado más rentable este segundo método frente al de Verlet.

#### 2.2.5 Dinámica molecular

Para realizar las simulaciones a las que hace referencia este trabajo, se ha empleado la metodología de Dinámica Molecular. Esta metodología permite el estudio de la evolución temporal de un sistema para, haciendo uso de la Mecánica Estadística, evaluar propiedades macroscópicas del mismo promediando la magnitud de interés sobre un tiempo suficientemente largo.

Los estados generados dinámicamente mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento para las partículas del sistema, se promedian en el tiempo para determinar las propiedades del sistema. No obstante, no podemos extender la integración en un tiempo infinito, pero es razonable suponer que las propiedades macroscópicas es el promedio para un tiempo finito largo, como por ejemplo en las simulaciones realizadas en las que se ha usado 5.0 ns (es decir, 5.000.000 nsteps) para temperaturas bajas, y para el resto 8.5 ns (8.500.000 nsteps). Este tiempo debe ser suficientemente largo para explorar correctamente el espacio de fases y obtener promedios fiables de variables termodinámicas y dinámicas. Se comprobó cómo con este tiempo finito se conseguían resultados adecuados para el estudio de las propiedades interfaciales de 1,3 dioxolano.

El muestreo del espacio de fases corresponde a un conjunto de configuraciones de posiciones y velocidades de las partículas del sistema. Para ello, se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento del sistema de  $N$  partículas, lo que constituye la teoría básica de esta técnica de simulación. Considerando modelos moleculares clásicos, las ecuaciones que describen la dinámica del sistema son las ecuaciones de Newton:

$$F_i = m_i \frac{dv_i}{dt} \quad (2.2)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (2.3)$$

Donde  $v_i$  es la velocidad,  $r_i$  la posición,  $F_i$  la fuerza y  $m_i$  la masa del átomo  $i$ -ésimo.

Además, las moléculas interactúan debido a una función potencial  $U(r)$ , el cual tiene la siguiente forma para el sistema conservativo anterior:

$$F_i(t) = m_i a_i(t) = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (2.4)$$

Donde  $F_i(t)$  es la fuerza que actúa sobre la molécula " $i$ " debido a las interacciones con las otras moléculas ( $N-1$ ), y  $r$  son las posiciones de las moléculas. Una vez que obtenidas las posiciones y velocidades de las moléculas, a partir de la ecuación (2.4), pueden evaluarse las propiedades del sistema mediante el promedio de las funciones microscópicas.

A partir de la configuración inicial y de la fuerza de interacción entre las partículas del sistema, se obtienen las nuevas velocidades y posiciones de las partículas por integración temporal. Es decir, a través de integraciones sucesivas se generan configuraciones sucesivas del sistema, dando lugar a una trayectoria representativa del mismo. Para integrar las ecuaciones de movimiento comentadas anteriormente, se ha utilizado el algoritmo de Verlet, que es un método que se basa en la integración directa de las ecuaciones de movimiento por medio de las expansiones de Taylor de segundo orden del vector de posición de una partícula determinada, de la siguiente forma:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) \quad (2.5)$$

De las que se obtiene:

$$r(t + \delta t) = 2 r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (2.6)$$

Este método se basa en las posiciones  $r(t)$ , las aceleraciones  $a(t)$  y las posiciones  $r(t - \delta t)$  del paso anterior. Es decir, dicha ecuación indica que si se conoce dónde está una



cierta molécula, y dónde estuvo en el paso anterior, se puede estimar con ciertas garantías dónde se encontrará en el paso posterior.

Además, dicho algoritmo está ‘centrado’, es decir,  $r(t-\delta t)$  y  $r(t+\delta t)$  desempeñan roles simétricos en la ecuación (2.5), lo que lo hace reversible en el tiempo. Y en lo referente a la aceleración para cada partícula  $i$  se calcula a partir de la fuerza, con la ecuación (2.4).

Es importante señalar, que para considerar la expansión de Taylor de  $r(t)$  es esencial que las posiciones de las partículas varíen suavemente con el tiempo. Cuando el potencial varía bruscamente, como en los casos de esfera dura y de pozo cuadrado, se producen “colisiones” impulsivas entre partículas en las que las velocidades normalmente cambian de forma discontinua. Por ello, para que estas ecuaciones de movimiento puedan resolverse con la mayor precisión posible, es conveniente que el paso de tiempo,  $\delta t$ , sea lo más pequeños posible. En nuestra simulación se utiliza pasos de tiempo pequeños, del orden de 1 femtosegundo.

Por otro lado, la velocidad asociada a la molécula  $i$  no es necesaria para hallar las trayectorias, pero sí para estimar la energía cinética, y por tanto la energía total, así como otras propiedades interesantes del sistema. Dicha velocidad se puede determinar con la siguiente ecuación:

$$v(t) = \frac{r(t+\delta t)-r(t-\delta t)}{2\delta t} \quad (2.7)$$

En resumen, las simulaciones realizadas mediante el método de dinámica molecular se realizan con un sistema compuesto por  $N$  moléculas, situadas en una caja de volumen  $V$  constante, y bajo unas condiciones de temperatura  $T$  invariantes para cada sistema. Esta metodología permite calcular propiedades estáticas y dinámicas, subdividiéndose ambas en termodinámicas y estructurales.

La propiedad estructural estática más importante es la función de distribución radial  $g(r)$ , que aporta información útil sobre la estructura estática del sistema, pero existe además otra función que permite estudiar el comportamiento de la estructura dinámica del sistema, denominada función de correlación espacio-tiempo.

En cuanto a las propiedades macroscópicas termodinámicas más importantes se encuentra la temperatura y la presión (que pueden derivarse utilizando el teorema del virial), la capacidad calorífica (que se puede obtener de la fluctuación cuadrática media de la temperatura), la energía total, cinética y potencial (que se pueden obtener del promedio estadístico del hamiltoniano), etc.

En lo referente a las propiedades macroscópicas dinámicas que se pueden hallar destacan la viscosidad absoluta o dinámica y la conductividad térmica entre muchas otras.

## 2.3 Metodología

En este apartado se detalla la metodología utilizada para realizar este trabajo, y las técnicas empleadas para determinar los perfiles de densidad, presiones, tensiones superficiales y otras propiedades interfaciales.

### 2.3.1 Detalles de la simulación

Para poder realizar las simulaciones necesarias, se ha empleado el programa GROMACS, que es un motor para realizar simulaciones de dinámica molecular y minimización de energías, pertenecientes al ámbito de la química computacional y modelización molecular. La versión empleada ha sido la 4.6.1.

#### 2.3.1.1 Modelo molecular

Es necesario describir el modelo molecular seleccionado antes de definir una configuración inicial.

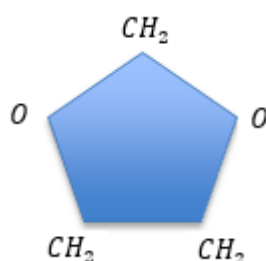
Una molécula se define como un conjunto de masas puntuales (normalmente ubicadas en las posiciones de los átomos) y de sitios de interacción (posiciones en la molécula a través de las cuáles se define la interacción). Las elecciones de las posiciones de los átomos y sitios de una molécula así como la forma funcional explícita de las interacciones dependen del campo de fuerzas utilizado.

El campo de fuerzas utilizado es TraPPE [8] (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*). Dicho campo de fuerzas consta de un conjunto de funciones y parámetros de interacción útiles para modelar sistemas químicos complejos con técnicas de simulación de mecánica molecular. Además, proporciona una alta precisión en cuanto a la predicción de propiedades termofísicas cuando se aplica a diferentes compuestos, estados, composiciones y propiedades. El desarrollo de modelos de TraPPE prioriza la transferibilidad (maximiza la capacidad de construir nuevos compuestos químicos minimizando el número de átomos necesarios) y la precisión (predicción cuantitativa de equilibrios de fase y otras propiedades en un amplio rango de condiciones físicas). Esta transferibilidad entre moléculas se consigue reutilizando los sitios de interacción como bloques para nuevas moléculas. Por lo que algunos modelos de TraPPE se utilizan para la parametrización y otros para verificar la transferibilidad.

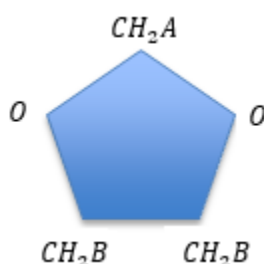
Este campo de fuerzas comienza con las interacciones “unidas” 1-2 (longitud de enlace), 1-3 (ángulo de enlace) y 1-4 (ángulo diédrico) basándose en datos experimentales o cálculos de estructura electrónica para proporcionar dichas longitudes y ángulos de enlace, al igual que la fuerza y potenciales diédricos de los nuevos modelos.

TraPPE incluye cuatro modelos: TraPPE-United Atom, que es el campo de fuerza TraPPE más utilizado y se basa en representaciones de átomos unidos para grupos alquilo (formado por la separación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo saturado o alcano, para que así el alcano pueda enlazarse a otro átomo o grupo de átomos); el hidrógeno explícito de TraPPE es una representación más compleja, la cual utiliza sitios de interacción independientes para todos los átomos de hidrógeno, así como algunos electrones de pares solitarios y centros de enlace; TraPPE-polarizable, que proporciona modelos que son capaces de responder a su entorno electrónico (tanto interacciones de Van der Waals como las electrostáticas); y por último TraPPE\_Coarse Grain, que minimiza el número de sitios de interacción al fusionar átomos vecinos en un gran segmento, y extiende el rango de aplicabilidad a sistemas grandes. En este proyecto se ha utilizado el primer método, TraPPE-United Atom.

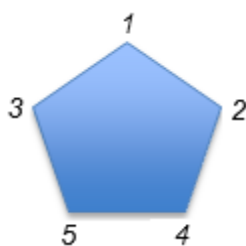
Para ello, es necesario establecer un diagrama de la molécula, el cual se seguirá para establecer su diagrama de índices, necesario para establecer el modelo molecular de 1,3-dioxolano en el fichero 13diox.top, como se puede ver en las Figuras 2.2, 2.3, 2.4 y 2.5.



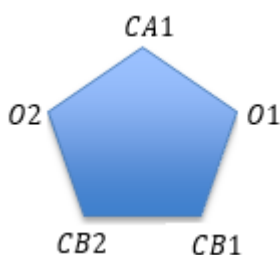
**Figura 2.2.** Diagrama de grupos funcionales del 1,3-dioxolano



**Figura 2.3.** Diagrama de sitios de interacción de 1,3-dioxolano



**Figura 2.4.** Diagrama de índices de 1,3-dioxolano



**Figura 2.5.** Diagrama atom-name de 1,3-dioxolano

Tras definir los diagramas de identificación de los parámetros asociados a la molécula estudiada, se explicará brevemente cada uno de los apartados de los que consta este fichero que define el modelo molecular. Destacar, que para realizar este fichero, ha sido necesario consultar el artículo “Transferable Potentials for Phase Equilibria – United Atom. Description of Five – and Six – Membered Cyclic Alkanes and Ethers”, elaborado entre otros por Samuel J. Keasler [9].

```
[ defaults ]
; nbfunc      comb-rule      gen-pairs      fudgeLJ fudgeQQ
  1           2              no             1.0     1.0
```

**Figura 2.6.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En la Figura 2.6, observamos un primer elemento (“nbfunc”), que representa el tipo de función de interacción no enlazada que se ha utilizado en GROMACS, en cuyo caso, el valor 1 es la interacción de Lennard-Jones. El segundo elemento (“comb-rule”) es la regla de combinación para la evaluación de los parámetros LJ ( $\epsilon, \sigma$ ) entre átomos diferentes. Posteriormente “gen-pairs” indica a GROMACS que no evalúe los pares de átomos en una misma molécula que están separados ciertos enlaces. Y por último, se indican los factores fij para las interacciones no enlazadas de una misma molécula.

```
[ atomtypes ]
;name      mass      charge  ptype      sigma      epsilon
O          15.999040  -0.425  A          0.2200     1.5797569
CH2A      14.022658   0.360   A          0.3880     0.4681069
CH2B      14.022658   0.245   A          0.3880     0.4681069
```

**Figura 2.7.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En la sección correspondiente a la Figura 2.7 se establece el nombre del sitio de interacción, peso molecular, la carga parcial del sitio de interacción, el tipo de átomo en GROMACS, y por último los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$ . Los valores de las cargas parciales, y estos últimos parámetros se han obtenido de la Tabla 1 del artículo mencionado anteriormente de TraPPE – UA, referida a los parámetros para interacciones no ligadas.

```
[ moleculetype ]
; Name nrexcl
DOX      3
```

**Figura 2.8.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En esta parte de la Figura 2.8, sólo se define el nombre de la molécula (que debe tener un máximo de 5 caracteres), y el número de enlaces a partir del cual se evalúan las interacciones no enlazadas en la misma molécula.

```
[ atoms ]
; nr      type      resnr  resid  atom  cgnr  charge  mass

  1      CH2A      1       DIO    CA1   1     0.360
  2       O       1       DIO    O1    2     -0.425
  3       O       1       DIO    O2    2     -0.425
  4      CH2B      1       DIO    CB1   3     0.245
  5      CH2B      1       DIO    CB2   3     0.245
```

**Figura 2.9.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En el apartado “[atoms]” perteneciente a la Figura 2.9, se indica el índice asociado al átomo/sitio y el tipo de átomo/sitio de interacción, ambos establecidos anteriormente en sus diagramas correspondientes. También el índice asociado al residuo/molécula y el nombre de esta. Posteriormente se define el nombre específico, correspondiente al diagrama atom-name anterior. Para acabar se encuentra “cgnr” que es el índice del grupo de carga al que pertenece, que debe ser electroneutra, y en la cual se han definido varios grupos de carga designados con un número diferente para cada uno.

```
[constraints]
;ai aj funct co c1
  1   2     1     0.144
  2   4     1     0.144
  4   5     1     0.154
  5   3     1     0.144
  3   1     1     0.144
```

**Figura 2.10.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

La directiva “[constraints]” indica que las distancias entre los átomos fijados (por ejemplo, entre 1 y 2) son fijas, y toman el valor de 0.144 nm para dicho enlace. Véase en la Figura 2.10.

```
[exclusions]
1      2      3      4      5
2      1      3      4      5
3      1      2      4      5
4      1      2      3      5
5      1      2      3      4
```

**Figura 2.11.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

Esta directiva de la Figura 2.11 establece las interacciones intramoleculares que no interesa que evalúe, para así reducir coste computacional.

```
[angles]
; ai  aj  ak  funct  tho  cth

1  2  4  1  112.0  502.1941088
2  4  5  1  108.5  418.2179416
4  5  3  1  108.5  418.2179416
5  3  1  1  112.0  502.1941088
3  1  2  1  109.0  774.9087904
```

**Figura 2.12.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En la directiva “[angles]” de la Figura 2.12, las tres primeras columnas indican los índices de sitios de átomos formando un enlace lineal, que deben presentarse en orden de enlace, seguido de “funct” que establece el tipo de función utilizada para el cálculo de la energía de enlace y en este caso es la del potencial armónico, y para acabar los parámetros de la función seleccionada, que son obtenidos de la Tabla 2.1 referida a los ángulos de equilibrio de enlaces, del artículo mencionado anteriormente. Posteriormente, se ha hecho una transformación de unidades al multiplicar por la constante  $Kb = 8.314472 \times 10^{-3} \frac{KJ}{mol K}$ , tal y como se observa en la siguiente tabla, debido a que en la Tabla del artículo el segundo parámetro viene dado en  $\frac{K}{rad^2}$ .

**Tabla 2.1.** Parámetros de la función de potencial armónico para el cálculo de la energía de enlace, obtenidos a partir del papers de Keasler [9].

		[Angles]		
		Tho [grados]	cth [K/rad <sup>2</sup> ]	cth [KJ/mol*rad <sup>2</sup> ]
1-2-4	C-O-C	112	60400	502,1941088
2-4-5	O-C-C	108,5	50300	418,2179416
4-5-3	C-C-O	108,5	50300	418,2179416
5-3-1	C-O-C	112	60400	502,1941088
3-1-2	O-C-O	109	93200	774,9087904

```

[dihedrals]
; ai  aj  ak  al  funct  co  c1  c2  c3  c4  c5
1  2  4  5  3  42.2541467  279.632322  280.214335  79.5528681  0.000  0.000
2  4  5  3  3  19.5057513  327.041442  295.745769  69.8415648  0.000  0.000
4  5  3  1  3  42.2541467  279.632322  280.214335  79.5528681  0.000  0.000
5  3  1  2  3  122.164537  122.971041  96.0487805  6.01967773  0.000  0.000
3  1  2  4  3  122.164537  122.971041  96.0487805  6.01967773  0.000  0.000

```

**Figura 2.13.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En esta directiva, Figura 2.13, en las primeras columnas se encuentran los índices de átomos de sitios formando un diedro, y que deben presentarse en orden, y posteriormente “func” que indica el tipo de función utilizada para el cálculo de la energía de enlace, y en este caso es la ecuación del potencial de Fourier Dihedrals. Tras esto, se encuentran los parámetros de torsión obtenidos de la Tabla 2.4. Para hallarlos, se ha extraído de la Tabla 3 [9] los valores de la Tabla 2.2, se ha cambiado sus unidades multiplicando por  $Kb$  obteniendo la Tabla 3.3, y finalmente se han aplicado las expresiones 2.12.

**Tabla 2.2.** Parámetros de la función del potencial de Fourier Dihedrals para el cálculo de la energía de enlace, obtenidos a partir del papers de Keasler [9].

		[K]			
		c0	c1	c2	c3
C-O-C-C	1-2-4-5	21933	40808	16851	2392
O-C-C-O	2-4-5-3	20131	45634	17785	2100
C-C-O-C	4-5-3-1	21933	40808	16851	2392
C-O-C-O	5-3-1-2	20469	15333	5776	181
O-C-O-C	3-1-2-4	20469	15333	5776	181

**Tabla 2.3.** Parámetros de la función de potencial armónico para el cálculo de la energía de enlace.

		[KJ/mol]			
		c0	c1	c2	c3
C-O-C-C	1-2-4-5	182,361314	339,296973	140,107168	19,88821702
O-C-C-O	2-4-5-3	167,378636	379,422615	147,872885	17,4603912
C-C-O-C	4-5-3-1	182,361314	339,296973	140,107168	19,88821702
C-O-C-O	5-3-1-2	170,188927	127,485799	48,0243903	1,504919432
O-C-O-C	3-1-2-4	170,188927	127,485799	48,0243903	1,504919432

Para hallar los parámetros necesarios para la directiva [dihedrals] será necesario tener en cuenta:

- Por un lado, el potencial diédrico Ryckaert-Belleman:

$$V_{RB}(\theta) = \sum_{n=0}^5 C_n (-1)^n (\cos\theta)^n \quad (2.8)$$

- Y por otro lado, el potencial de torsión:

$$V_{tor}(\theta) = c_0 + c_1 \cos\theta + c_2 \cos 2\theta + c_3 \cos 3\theta \quad (2.9)$$

Que junto con las relaciones trigonométricas siguientes puede simplificarse numéricamente:

$$\begin{aligned} \cos 2\theta &= 2 \cos^2\theta - 1 \\ \cos 3\theta &= 4 \cos^3\theta - 3 \cos\theta \\ \cos 4\theta &= 8 \cos^4\theta - 8 \cos^2\theta + 1 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Por lo que quedaría:

$$V_{tor}(\theta) = c_0 + c_1 \cos\theta + c_2 [2 \cos^2\theta - 1] + c_3 [4 \cos^3\theta - 3 \cos\theta] \quad (2.11)$$

Con las expresiones 2.10 y 2.11 se obtienen la relación de los parámetros:

$$\begin{aligned} \bullet \quad C_0 &= c_0 - c_2 \\ \bullet \quad C_1 &= c_1 - 3c_3 \\ \bullet \quad C_2 &= 2c_2 \\ \bullet \quad C_3 &= 4c_3 \\ \bullet \quad C_4 &= C_5 = 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Finalmente con estas relaciones y los parámetros  $c_0, c_1, c_2$  y  $c_3$  obtenidos de la Tabla 2.3, se pueden hallar los parámetros  $C_0, C_1, C_2$  y  $C_3$ , como se observa en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Parámetros  $C_0, C_1, C_2$  y  $C_3$ , de la función del potencial de Fourier Dihedrals para el cálculo de la energía de enlace.

		[KJ/mol]			
		C0	C1	C2	C3
C-O-C-C	1-2-4-5	42,2541467	279,632322	280,214335	79,5528681
O-C-C-O	2-4-5-3	19,5057513	327,041442	295,745769	69,8415648
C-C-O-C	4-5-3-1	42,2541467	279,632322	280,214335	79,5528681
C-O-C-O	5-3-1-2	122,164537	122,971041	96,0487805	6,01967773
O-C-O-C	3-1-2-4	122,164537	122,971041	96,0487805	6,01967773



[system]	[molecules]
1_3_dioxane	; name nr
	DOX 2570

**Figura 2.14.** Captura de pantalla del fichero 13dioxl.top correspondiente a 1,3-dioxolano.

En la Figura 2.14, en la directiva “[system]” se indica el nombre del sistema, y en “[molecules]” se lista el nombre de la molécula y el número de moléculas en la simulación, cuyo valor reproduce la densidad experimental [8] para la caja homogénea líquida con las dimensiones fijadas. Este número de partículas deberá ser lo suficientemente grande para que esté lo suficientemente alejadas las dos fases, y lo suficientemente pequeño para que implique un bajo coste computacional y reducir los tiempos de simulación. Cuanto mayor sea el radio de corte, más grande tendrá que ser la caja de simulación. En este caso el radio de corte es  $7\sigma$ , puesto que a partir de dicho valor los valores de las propiedades interfaciales no varían.

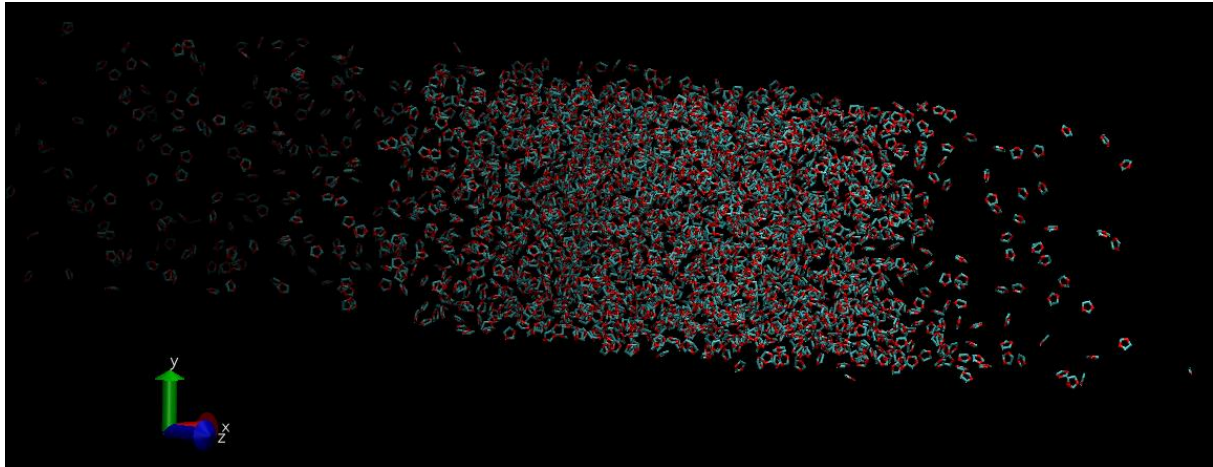
### 2.3.1.2 Configuración inicial

En primer lugar se establece una configuración inicial de nuestro modelo, que aunque puede ser arbitraria, no se escoge demasiado alejada de las condiciones normales de la simulación. En caso de cometer un error en esta, se arrastraría a lo largo de la simulación, pudiendo el sistema evolucionar hacia microestados no estables, y provocando un aumento excesivo del coste computacional para alcanzar el estado de equilibrio a las condiciones termodinámicas impuestas previamente en la simulación.

El procedimiento consiste en situar en el centro de la caja de simulación las  $N$  partículas establecidas previamente en el modelo molecular (13diox.top), y a través del cálculo de la energía de interacción con otras moléculas que componen el sistema, permitir que evolucionen pasando por todos sus microestados accesibles. Para ello, se establecen unas condiciones de contorno periódicas, como se ha explicado anteriormente, en los tres planos de la caja de simulación, para minimizar los efectos del borde de la caja de simulación y los referentes al tamaño finito de esta.

En esta configuración inicial es necesario establecer la longitud de los lados del cuboide en el que se encuentran las  $N$  partículas de 1,3-dioxolano iniciales. La longitud de dicha caja de simulación son  $5.4708 \times 5.4708 \times 34.9199$  nm, las cuales han sido halladas en función de las dimensiones de la caja, la temperatura y la densidad experimental del líquido (op. Cit. [9]).

A modo de ejemplo se muestra en la siguiente figura una foto de la caja de simulación con una configuración inicial, establecida para las  $N$  partículas del sistema (2570), a una determinada  $T$  (490K), en la que se puede observar una mayor densidad en la parte central de la caja. Esto se debe a que, como se observa en la figura 2.3, se encuentra la fase líquido en la parte central de la caja de simulación en su estado inicial, y las fases vapor a ambos lados de la caja.



**Figura 2.15** Caja de simulación para el sistema, con la configuración inicial establecida.

Esta Figura 2.15 ha sido obtenida mediante **VMD** (Visual Molecular Dynamics), que es un programa de modelamiento molecular y visualización de estructuras. Fue principalmente desarrollado como una herramienta para ver y analizar los resultados de las simulaciones de dinámica molecular, pero también incluye herramientas para trabajar con datos de volumen, secuencias y objetos gráficos arbitrarios. En este trabajo se ha utilizado la versión 1.9.1.

### 2.3.1.3 Parámetros técnicos de GROMACS

Tras definir la configuración inicial y el modelo molecular, es necesario establecer una serie de variables para asegurar una adecuada transición del sistema de estudio inicial hacia su estado de equilibrio termodinámico.

Para ello, las simulaciones se han realizado en el colectivo canónico ( $NVT$ ). Este está formado por todos los microestados del sistema compatibles con el macroestado caracterizado por la invariabilidad del número de partículas  $N$ , del volumen que ocupan  $V$  y de su temperatura  $T$ . En este colectivo, cada microestado se describe mediante las variables canónicas: coordenadas y momentos generalizados, y es el adecuado para sistemas cerrados en equilibrio termodinámico.

Se han realizado simulaciones en el colectivo indicado, usando el programa de dinámica molecular GROMCAS (versión 4.6.1) a diferentes temperaturas. Para llevar a cabo una simulación en este colectivo, es necesario utilizar un termostato de algún tipo para asegurar que la simulación se realice a temperatura constante. El control de la temperatura de manera determinista se realiza dentro del algoritmo de dinámica molecular, re-escalando las velocidades en cada paso por un factor  $T_0 / K$ , donde  $K$  es la energía cinética actual y  $T_0$  la temperatura termodinámica deseada.

Para el control de temperatura durante la simulación de los sistemas estudiados se ha utilizado el termostato Nosé-Hoover, que se basa en el uso de un Hamiltoniano extendido, es decir, que contiene coordenadas y velocidades adicionales artificiales que generan fluctuaciones en la energía.

En cuanto a las simulaciones, se ha establecido un tiempo de simulación de 5 a 8.5 ns, dependiendo de la simulación: 5ns para temperaturas de 290 K y 310 K, y para el resto 8.5 ns. En cuanto al paso de tiempo de integración se ha utilizado un paso de 0.1 fs, puesto que los pasos de tiempo estándar que se usan en sistemas que interaccionan con el potencial de Lennard-Jones en el caso de sistemas rígidos es 2 fs y para sistemas flexibles (el caso de estudio) 1 fs. Unos valores elevados de paso de tiempo no permitirían evaluar adecuadamente los valores del potencial, impidiendo explorar correctamente el espacio fásico del sistema.

Antes de llevar a cabo las simulaciones, se hicieron 5 ns de equilibración para todas las simulaciones de este trabajo fin de máster. Después se llevaron a cabo, como se ha mencionado anteriormente, para temperaturas de 290 K y 310 K 5 ns de simulación para obtener los promedios. Posteriormente, para obtener los promedios, se ha dividido en 10 bloques independientes, cada uno de 500 ps. De esta manera, se han determinado los valores de equilibrio como el promedio sobre los bloques, y posteriormente se ha hallado el error como la desviación estándar del promedio de los bloques. Para el resto de temperaturas se ha calculado de igual manera, salvo con la excepción de que cada bloque contiene 850 ps.

Las unidades utilizadas han sido: densidades ( $\text{kg/m}^3$ ), temperatura (K), bloques (ps), tensión superficial ( $\text{mN/m}$ ), y anchura interfacial (nm).

### 2.3.2 Propiedades interfaciales

El conocimiento preciso de las propiedades interfaciales es de vital importancia en el diseño de procesos de gran interés teórico e industrial, como el comentado al inicio de este TFM. Esto se debe a que comprender desde un punto de vista molecular las propiedades en las transiciones de fases entre líquido y vapor proporciona mucha

información de interés sobre cada compuesto. Sin embargo, la determinación de propiedades termodinámicas y estructurales de sistemas inhomogéneos formados por mezclas complejas en comparación con la de sistemas homogéneos, en cuanto a densidades de coexistencia de ambas fases o tensión superficial, es limitada.

Actualmente, como se comentó anteriormente, es posible determinar el diagrama de fases completo y las propiedades interfaciales de un determinado modelo, gracias a las simulaciones moleculares, que se basan a su vez en la evolución computacional y la gran cantidad de algoritmos nuevos desarrollados.

### 2.2.3.1 Perfiles de densidad y densidades de coexistencia

Una interfase surge cuando dos fases coexisten en una transición de fase de primer orden, separando una fase *bulk* de la otra. Durante esta transición se muestra una anchura interfacial ( $t$ ), en la cual los valores de sus propiedades varían de los tomados en una fase *bulk* a los de la otra fase *bulk*. Por ejemplo, en una interfase vapor-líquido la densidad variará de forma continua de  $\rho_v$  a  $\rho_L$ , que son las densidades de coexistencia del vapor y del líquido. Por ello, un adecuado proceso de obtención del perfil de densidad será esencial para conseguir las densidades de coexistencia a ambos lados de la interfase.

La interfase se desarrolla en la dirección  $z$  de la caja de simulación, por lo que para obtener el perfil de densidades es necesario dividir la caja en  $n$  capas (denominadas *slabs*) de grosor  $\Delta_z = \left(\frac{L_z}{n}\right)$  paralelas al plano  $xy$ .

Una vez dividida la caja en  $n$  *slabs* de grosor  $\Delta_z$ , se calculará el perfil de densidad de moléculas promediando, una vez se haya equilibrado el sistema, el número de moléculas  $N(z)$  en un *slab* de grosor  $\Delta_z$  centrada en  $z$ :

$$\rho_z = \frac{\langle N(z) \rangle}{V_s} \quad (2.13)$$

Donde  $V_s$  es el volumen de una capa (*slabs*), es decir:

$$V_s = L_x L_y \Delta_z \quad (2.14)$$

Es esencial que el grosor del *slab*  $\Delta_z$  sea lo suficientemente pequeño para conseguir una buena discretización del sistema y además, lo suficientemente grande para obtener una adecuada precisión estadística. En este trabajo se ha dividido la caja de simulación en su dirección  $z$ , en 200 *slabs*.

En cuanto a las densidades de coexistencia, que quedan definidas por las zonas *bulk* del vapor y líquido como se ha mencionado anteriormente, se calculan promediando  $\rho(z)$  sobre las zonas correspondientes y lo suficientemente alejadas de la zona interfacial para, de este modo, conseguir una densidad estable.

Dado que el sistema se ha preparado dejando una zona central en la caja de simulación donde se encuentra la fase líquida, la densidad de coexistencia de la fase vapor se calcula promediando en el 25% central del perfil de la densidad de sus partes laterales aproximadamente. En cuanto a la densidad de coexistencia de la fase líquida se halla promediando en el 25% central de la zona central del perfil. Para obtener el error estadístico de  $\rho_v$  y  $\rho_L$  se calcula la desviación estándar de los valores medios.

### 2.2.3.2 Presión de vapor

Una de las propiedades de gran interés de estudio es la presión, que es la fuerza por unidad de superficie que ejerce un fluido sobre una superficie real o imaginaria. Uno de los motivos por el que es una propiedad de importancia es que es necesaria para conocer el estado termodinámico de un sistema. Esto se debe a que la presión influye sobre el equilibrio químico del sistema de estudio, el estado de sus componentes y sobre la composición de mezclas en interfaces.

En simulación molecular hay una gran número de métodos para obtener la presión de un sistema, como, por ejemplo, el método Irving-Kirkwood (IK) (Irving y Kirkwood, 1950) que se utiliza más adelante para el cálculo de la tensión interfacial, el método de Harasima (Harasima, 1958), o la definición de Kirkwood-Buff (Kirkwood y Buff, 1949). Todos estos métodos se basan en el uso del concepto de virial, aunque difieren en la arbitrariedad a la hora de elegir las fuerzas intermoleculares que contribuyen a la presión. Es decir, todos los métodos permiten evaluar la presión de un sistema, en una situación homogénea, a partir de la expresión del virial: [10]

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_{ij} \vec{f}_{ij} \rangle \quad (2.15)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $V$  el volumen del sistema. Por otro lado,  $\vec{r}_{ij}$  es el vector intermolecular que une a la partícula  $i$  y  $j$ , y  $\vec{f}_{ij}$  es la fuerza que sufre la partícula  $i$  debido a la  $j$ . Sin embargo, es necesario recordar que aunque se haya presentado la presión como un escalar, se trata de una magnitud tensorial.

Para el caso de un sistema homogéneo e isótropo, el tensor de presiones es diagonal, es decir, tiene todos sus componentes diagonales iguales, y los no diagonales son nulos, tomando la siguiente forma: [10]

$$P = P_{xx} = P_{yy} = P_{zz}$$

$$P = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (2.16)$$

Para el caso de un sistema inhomogéneo con interfaces planas perpendiculares a la dirección z, como ocurre en el sistema estudiado de este trabajo, la presión deja de ser un escalar para convertirse en una magnitud tensorial. En una interfase plana, debido a su simetría sólo se distinguen dos componentes del tensor de presiones: una componente normal de presión a la interfase  $P_N$  y otra tangencial  $P_T$ . Al encontrarse las interfaces perpendiculares a la dirección z:

$$\begin{aligned} P_T(z) &= P_{xx}(z) = P_{yy}(z) \\ P_N(z) &= P_{zz}(z) = P \end{aligned} \quad (2.17)$$

En estos sistemas, tanto el tensor de presiones como la densidad son funciones de la posición en el fluido (dependen de la distancia medida perpendicularmente a la interfase). Las expresiones del virial utilizadas para el cálculo de la presión normal y tangencial a la interfase, para sistemas inhomogéneos toma la siguiente forma: [10]

$$P_N(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{|z_{ij}|}{r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr} \otimes \left( \frac{z-z_i}{z_{ij}} \right) \otimes \left( \frac{z_j-z}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (2.18)$$

$$P_T(z) = \rho(z)k_B T - \frac{1}{4A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{(x_{ij}^2 + y_{ij}^2)}{|z_{ij}| r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr} \otimes \left( \frac{z-z_i}{z_{ij}} \right) \otimes \left( \frac{z_j-z}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (2.19)$$

Donde  $\otimes$  representa la función Heaviside, y  $x_{ij}$ ,  $y_{ij}$  y  $z_{ij}$  representan las componentes del vector intermolecular  $\vec{r}_{ij}$  en las direcciones x, y, z respectivamente. Por otro lado,  $A$  es el área interfacial,  $u$  la energía de interacción entre las partículas  $i$  y  $j$ , y  $r_{ij}$  la distancia total entre dichas partículas.

### 2.2.3.3 Tensión interfacial

Tras hallar el perfil de la presión local en sus dos componentes, presión normal  $P_N(z)$  y presión tangencial  $P_T(z)$ , se utiliza el método de IK (Irving y Kirkwood, 1950) para calcular la tensión interfacial a partir de los componentes locales del tensor de presiones. Por lo que la tensión interfacial, a partir de la definición dada en las ecuaciones anteriores (2.18) y (2.19), se calculará con la siguiente expresión:

$$\gamma = \int_{-\frac{L_z}{2}}^{+\frac{L_z}{2}} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (2.20)$$

Donde  $L_z$  es la longitud de la caja de simulación en el eje z.





## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones realizadas en este TFM para el estudio del equilibrio de fase y las propiedades interfaciales de 1,3-dioxolano, para el modelo flexible. También se presentarán los resultados correspondientes al modelo rígido, con los que se harán las respectivas comparaciones a continuación, para analizar las diferentes propiedades en ambos modelos para el 1,3-dioxolano.

### 3.1 Resultados de las simulaciones

Una interfase aparece cuando dos fases coexisten en una transición de fase de primer orden, separando una fase de otra. Mediante la técnica de simulación de coexistencia directa se puede determinar la densidad del sistema, en función de la posición a lo largo de la interfase, constituyendo de este modo el perfil de densidad a diversas temperaturas, tal y como se refleja en la figura 3.1. Para ello, como se mencionó previamente, se han realizado las simulaciones en el colectivo canónico ( $NVT$ ), en el que el volumen  $V$  del sistema permanece constante, al igual que el número de partículas  $N$ , para el cual se han escogido 2570. Para mantener la variable  $T$  constante a cada temperatura de simulación, se ha utilizado el termostato de Nosé-Hoover. Como se ha comentado anteriormente, este colectivo es adecuado para el estudio del equilibrio de fase entre dos fases, líquido-vapor.

Para determinar los perfiles de densidad a cada temperatura, se divide la caja de simulación en la dirección en que presenta inhomogeneidad, que en este caso es el eje  $z$ , perpendicular a la interfase plana líquido-vapor. Esta caja de simulación principal, se divide en 200 *slabs*, como se mencionó anteriormente, permitiendo obtener la densidad molecular del sistema de estudio asociando la posición molecular al *slab* al que corresponde. De esta manera se consigue obtener la densidad del sistema en cada punto de la caja de simulación, es decir, se consigue el perfil de densidad o  $\rho(z)$ .

Es posible obtener los perfiles de equilibrio de densidad del líquido y del vapor a cada temperatura de estudio, promediando las partes del perfil de la densidad a ambos lados de la región interfacial.

Los valores para las densidades de coexistencia de ambas fases a cada temperatura se muestran en la Tabla 3.1 para el modelo flexible y en la Tabla 3.2 para el modelo rígido. Tras determinar las curvas de coexistencia líquido – vapor, se ajusta cada perfil de la densidad a la siguiente función tangente hiperbólica:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_L + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_L - \rho_V) \tanh\left(\frac{z-z_0}{d}\right) \quad (3.1)$$

donde  $\rho_L$  es la densidad del líquido,  $\rho_V$  la densidad del vapor,  $z_0$  la superficie divisoria de Gibbs, y  $d$  es la anchura interfacial de cada interfase. Mediante este ajuste se obtienen únicamente  $z_0$  y  $d$ , a partir de un ajuste no lineal, puesto que las densidades del líquido y del vapor permanecen constantes. Estos resultados referidos a la anchura interfacial obtenidos se presentan en la Tabla 3.1.

Antes de analizar ambos sistemas, se presentarán los resultados obtenidos de las principales propiedades de estudio. Se mostrará a continuación las referidas al 1,3-dioxolano con modelo flexible, y posteriormente las del modelo rígido.

**Tabla 3.1.** Densidad del líquido  $\rho_L$ , densidad de vapor  $\rho_V$ , anchura interfacial  $d$  y tensión superficial  $\gamma$  a diferentes temperaturas  $T$  para 1,3-dioxolano con modelo flexible.

$T / K$	$\rho_L / \text{kg/m}^3$	$\rho_V / \text{kg/m}^3$	$d / \text{nm}$	$\gamma / \text{mN/m}$
290	1072 (4)	0,292 (19)	0,284 (3)	35,5 (4)
310	1045 (6)	0,80 (17)	0,306 (3)	32,1 (7)
330	1023 (4)	1,83 (21)	0,347 (10)	29,06 (19)
350	997 (4)	3,7 (3)	0,372 (6)	25,83 (19)
370	970 (5)	5,4 (5)	0,41 (3)	23,4 (3)
390	942 (5)	9,4 (6)	0,4642 (8)	20,2 (3)
410	914 (4)	16 (6)	0,544 (8)	17,55 (23)
430	883 (3)	21,3 (8)	0,611 (6)	14,76 (21)
450	853 (4)	33,9 (12)	0,66 (3)	12,02 (22)
470	815 (4)	42,5 (14)	0,81 (5)	9,3 (24)
490	777 (5)	57,4 (15)	0,97 (6)	7,2 (3)

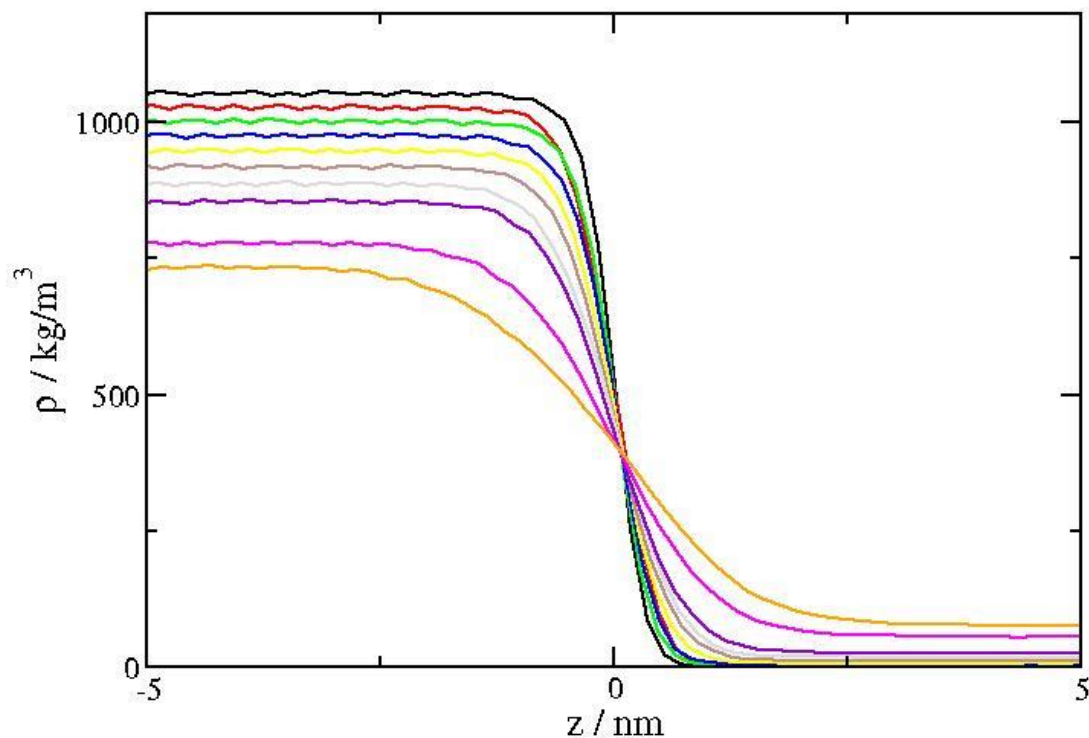
**Tabla 3.2.** Densidad del líquido  $\rho_L$ , densidad de vapor  $\rho_V$ , anchura interfacial  $d$  y tensión superficial  $\gamma$  a diferentes temperaturas  $T$  para 1,3-dioxolano con modelo rígido, simulación realizada por Francisco José Martínez Ruiz.

$T / K$	$\rho_L / \text{kg/m}^3$	$\rho_V / \text{kg/m}^3$	$d / \text{nm}$	$\gamma / \text{mN/m}$
290	1052 (3)	0,57 (3)	0,16 (22)	34,0 (4)
310	1027 (3)	1,24 (3)	0,4608 (10)	30,6 (3)
330	1002 (3)	2,46 (6)	0,3792 (18)	27,8 (3)
350	975 (3)	4,28 (9)	0,4424 (12)	24,75 (24)
370	947 (3)	7,56 (10)	0,511 (4)	21,57 (18)
390	918 (3)	12,19 (18)	0,5772 (18)	18,19 (19)
410	887 (3)	18,25 (22)	0,662 (7)	15,8 (3)
430	853 (3)	26,43 (22)	0,726 (15)	13,04 (21)
450	854 (3)	27,2 (3)	1,243 (5)	13,05 (22)
470	777 (3)	55,8 (3)	1,025 (5)	7,67 (21)
490	731 (3)	77,4 (5)	1,395 (24)	5,54 (20)

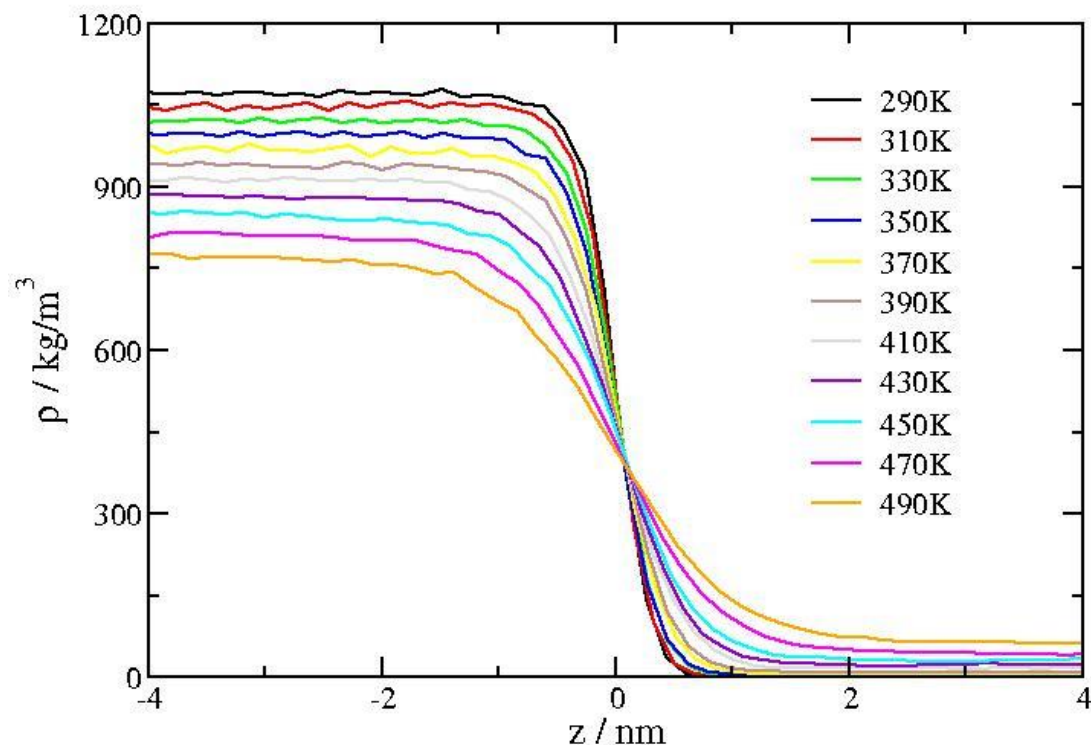
### 3.2 Análisis de los perfiles de densidad

En todos los casos expuestos en el presente TFM, respecto a los perfiles de densidad, sólo se muestran los perfiles asociados a una de las interfaces exhibidas por el sistema. Esto se realiza para evitar duplicar y repetir la información. En concreto, se muestran a continuación los perfiles de densidad “derechos”, es decir, aquellos en los que las fases líquidas quedan a la izquierda y las de vapor a la derecha de las figuras representadas. Además, se han desplazado todos los perfiles a lo largo del eje  $z$ , para centrarlos y mostrarlos todos respecto a un sistema centrado en  $z_0$ , que será la superficie divisoria de Gibbs ( $z_0$ )

La Figura 3.1 y 3.2 muestran los perfiles de densidad de equilibrio de 1-3 dioxolano, tanto para el modelo rígido como para el modelo flexible, a las temperaturas expuestas en la Tabla 3.1 y 3.2.



**Figura 3.1.** Perfiles de densidad de equilibrio de 1-3 dioxolano para modelo rígido a las temperaturas de 290K, 310K, 330K, 350K, 370K, 390K, 410K, 430K, 450K, 470K y 490K, simulación realizada por Francisco José Martínez Ruiz

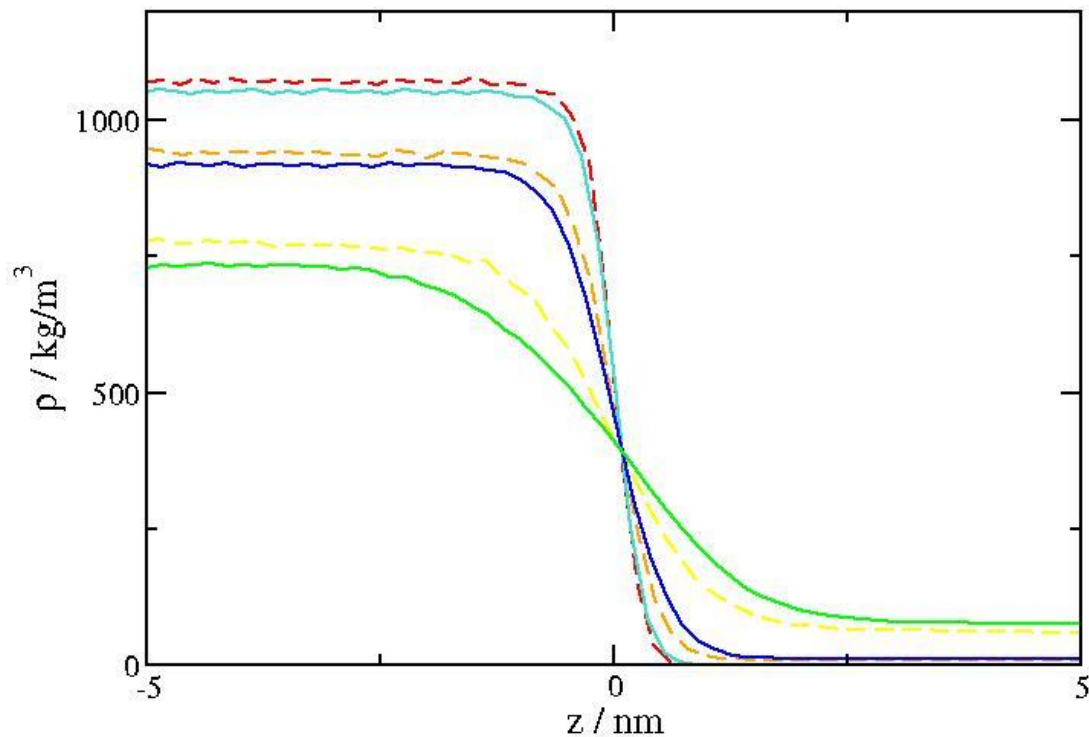


**Figura 3.2.** Perfiles de densidad de equilibrio de 1-3 dioxolano para modelo flexible a las temperaturas de 290K, 310K, 330K, 350K, 370K, 390K, 410K, 430K, 450K, 470K y 490K.

Como se aprecia en las figuras 3.1 y 3.2, la densidad del líquido decrece a medida que aumenta la temperatura, ocurriendo lo inverso con la densidad del vapor, como es de esperar. Se observa de esta manera, cómo por ejemplo para la simulación realizada a 490 K es la de menor densidad en estado líquido, y sin embargo en estado vapor es la de mayor densidad, al ser la temperatura mayor de las simuladas en GROMACS.

La pendiente de la interfase disminuye al aumentar la temperatura. Por lo que la pendiente de la interfase es mayor cuanto menor es la temperatura

Para comprobar los resultados obtenidos se ha optado por representar los perfiles de densidad de equilibrio solo para tres temperaturas tanto para el modelo rígido como para el flexible. Para la elección de dichas temperaturas se ha optado por seleccionar la mínima (290K), la media (390K) y la máxima (490K) simuladas, como se puede observar en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Perfiles de densidad de equilibrio de 1-3 dioxolano para los modelos flexible (líneas discontinuas) y rígido (líneas continuas) a las temperaturas de 290K (cian y rojo), 390K (azul y naranja) y 490K (verde y amarillo).

Como se puede observar en la Figura 3.3, se presenta un mayor empaquetamiento en el modelo flexible, apreciando un aumento de los valores del perfil de densidades de equilibrio de 1-3 dioxolano en su fase líquida, y en consecuencia, un descenso de los valores de estos en la fase vapor frente al modelo rígido. Esto supone a su vez, una menor anchura interfacial del modelo flexible frente al rígido, lo cual se observa con la mayor pendiente en la fase de transición de la fase líquida (izquierda de la gráfica) a la fase vapor (derecha de la gráfica).

### 3.3 Análisis de la densidad de coexistencia vapor-líquido

Para obtener el diagrama de coexistencia de líquido-vapor, es necesario previamente determinar las densidades de equilibrio de coexistencia entre las fases líquido y vapor, para lo cual es necesario partir de los perfiles de densidades.

También es posible determinar la temperatura crítica,  $T_c$ , y la densidad crítica,  $\rho_c$ , con los procedimientos explicados anteriormente, al igual que otras propiedades que se

tratarán más adelante como la tensión superficial crítica y la presión de vapor crítica. En cuanto a los parámetros críticos a los que hace referencia este apartado, se reflejan en las Tablas 3.3 y 3.4.

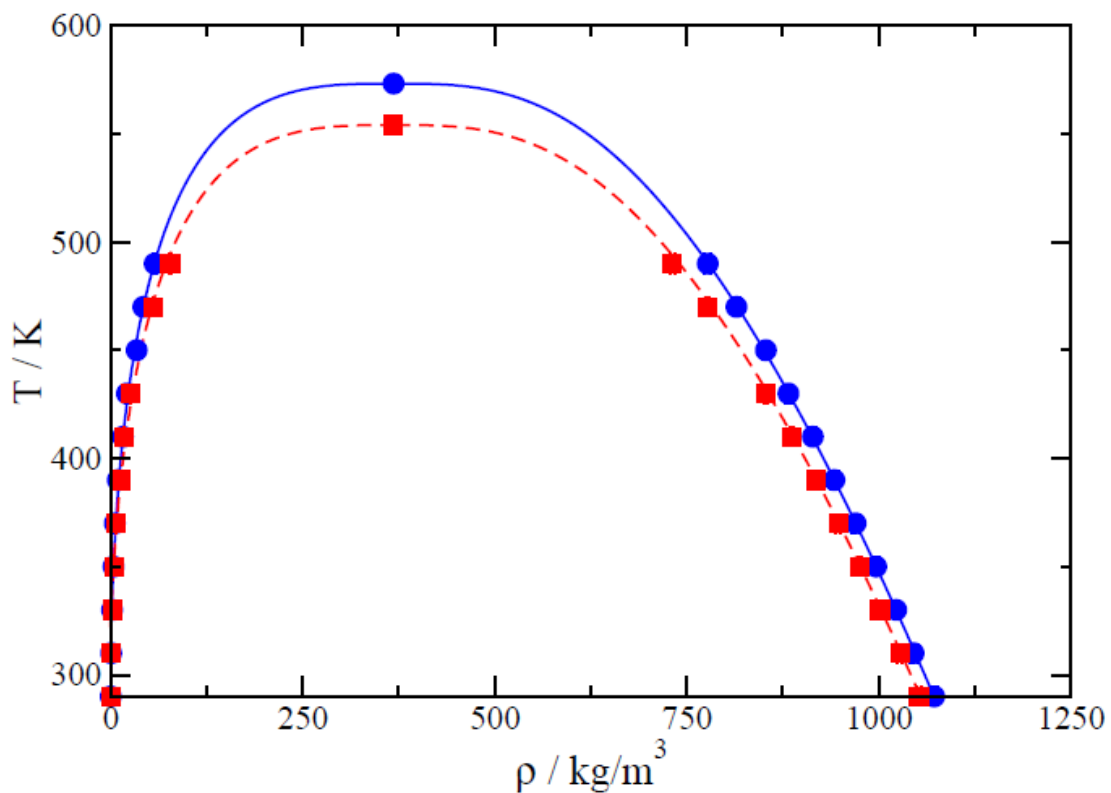
**Tabla 3.3.** Temperatura crítica  $T_c$  y densidad crítica  $\rho_c$  de 1,3-dioxolano para el modelo flexible.

Coordenadas críticas	
$T_c / K$	573 (8)
$\rho_c / kg/m^3$	368 (26)

**Tabla 3.4.** Temperatura crítica  $T_c$  y densidad crítica  $\rho_c$  de 1,3-dioxolano para el modelo rígido.

Coordenadas críticas	
$T_c / K$	554 (5)
$\rho_c / kg/m^3$	368 (17)

Con ellos se ha determinado el diagrama de coexistencia de líquido-vapor, como se muestra en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Densidades de coexistencia líquido-vapor del 1-3 dioxolano, para modelo rígido (línea discontinua roja) y flexible (línea continua azul). El punto o cuadrado relleno central corresponden con los puntos críticos (coordenadas críticas). El punto crítico distingue las dos fases para cada modelo, siendo la fase líquida la de la derecha y la fase vapor la de la izquierda. Los círculos corresponden a

los valores de densidad de coexistencia obtenidos en este trabajo para el modelo flexible, y los cuadrados los del modelo rígido. Las curvas representadas son la predicción del comportamiento del sistema simulando a las distintas temperaturas a partir de las leyes de escala

Como se puede observar, hay una gran similitud en los resultados de ambos modelos a todas las temperaturas, discrepando un poco a elevadas temperaturas próximas a la temperatura crítica. Las estimaciones de las temperaturas y densidades críticas entre los dos modelos de simulaciones difieren, al encontrarse estos valores superiores para el modelo flexible.

También puede observarse que el modelo flexible presenta una anchura interfacial líquido-vapor mayor, es decir, una densidad del líquido mayor, y una densidad de vapor menor, respecto al modelo rígido. Por tanto, tiene mayor separación de fases entre el líquido y el vapor.

Por otro lado, se observa en la Figura 3.4 una mayor temperatura crítica para el modelo flexible, debido al mayor número de interacciones, lo que hace que la diferencia entre líquido-vapor sea mayor. Este mayor número de interacciones del modelo flexible se debe a que tiene en cuenta los grados de libertad internos (flexión y torsión), además de los de traslación y rotación que tienen ambos modelos.

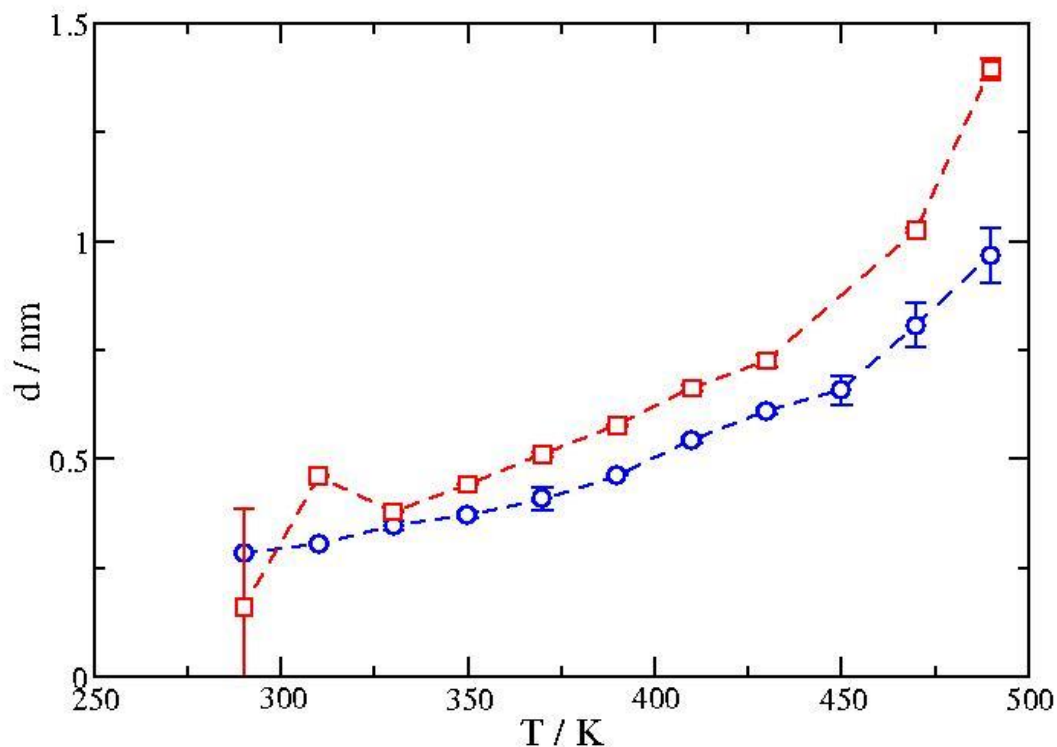
Esta mayor diferencia entre líquido-vapor produce perfiles más abruptos, como se muestra en la Figura 3.4, por lo que la energía de cohesión del líquido es mayor en el caso del flexible. Por lo tanto, se debe apreciar que la anchura interfacial del modelo flexible es más pequeña, como se observa en la Figura 3.5.

Además de los resultados obtenidos por simulación, se han comparado con los calculados mediante las leyes de escala, donde se observa una excelente cohesión y correlación de los resultados finales, por lo que el modelo utilizado es lo suficientemente bueno, y al menos, en esta propiedad, da paso a ser utilizado en otros hidratos.

### 3.4 Análisis de la anchura interfacial

Una propiedad de gran importancia es la anchura interfacial  $d$ , cuyos valores se han obtenido a partir del análisis de los perfiles de densidad previamente calculados, y cuyos valores quedan expuestos en las Tablas 3.1 y 3.2.

En cuanto al comportamiento de la anchura interfacial en función de la temperatura, para los sistemas estudiados en este TFM, se han representado en la Figura 3.5 los modelos flexibles y rígidos para 1,3-dioxolano.



**Figura 3.5.** Curvas de anchura interfacial del sistema, tanto para el modelo flexible como para el modelo rígido. Los círculos corresponden a los valores de tensión superficial obtenidos de la simulación para el modelo flexible, y los cuadrados los obtenidos para el modelo rígido.

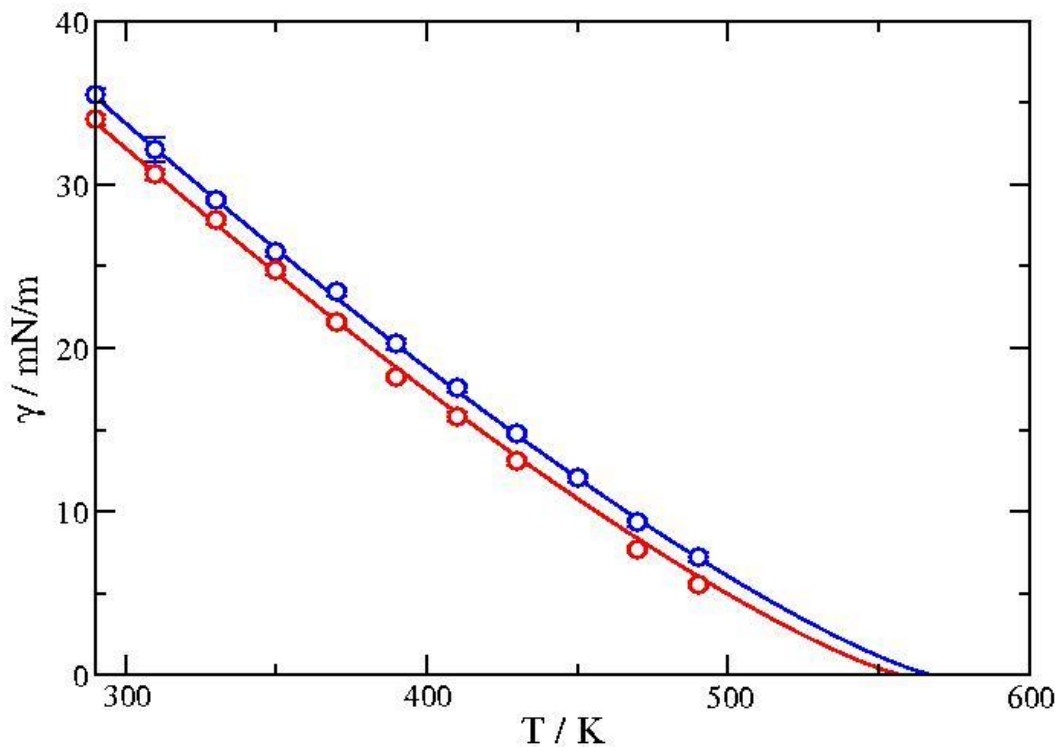
Como se puede observar, para un determinado sistema, tanto para un modelo rígido como flexible, la anchura interfacial aumenta a medida que la temperatura incrementa, tal y como se vio anteriormente. Este comportamiento es compatible con la forma de los perfiles de densidad respecto a la temperatura en la región de la interfase líquido-vapor. De esta forma, al aumentar la temperatura, los perfiles se vuelven más planos en la región interfacial, generando como consecuencia un aumento de la anchura de la misma, tal y como se muestra en la Figura 3.5. Además, cuando la temperatura se aproxima a la temperatura crítica, la anchura interfacial tiende a infinito, diverge, puesto que ambas fases (líquido y vapor) confluyen en el estado crítico, siendo el perfil de la densidad plano. Por lo que estos resultados corroboran las leyes de escala.

Se muestra también que para una temperatura dada, la anchura interfacial es superior para el caso de modelos rígidos, tal y como se observaba en el perfil de densidades al ofrecer una densidad menor en la fase líquida, y una mayor en la de vapor, que los modelos flexibles a las mismas temperaturas, lo cual implica una mayor anchura interfacial.



### 3.5 Análisis de la tensión interfacial

Otra de las propiedades de interés del presente trabajo, es la tensión interfacial líquido-vapor, para poder compararla para el caso del 1-3 dioxolano en los dos modelos estudiados (rígido y flexible). Para hallarla, se han determinado las componentes normal y tangencial del tensor de presiones del sistema de estudio, según lo explicado anteriormente con sus respectivas expresiones matemáticas.



**Figura 3.6.** Tensión superficial líquido-vapor para 1,3 dioxolano, tanto para modelo flexible como rígido. Los círculos azules corresponden a los valores de tensión superficial obtenidos por la simulación para el modelo flexible, con su respectiva desviación estándar. Los círculos rojos corresponden a los valores de la simulación para el modelo rígido. Las dos curvas representan la predicción del comportamiento del sistema simulando a las distintas temperaturas, a partir de las leyes de escala.

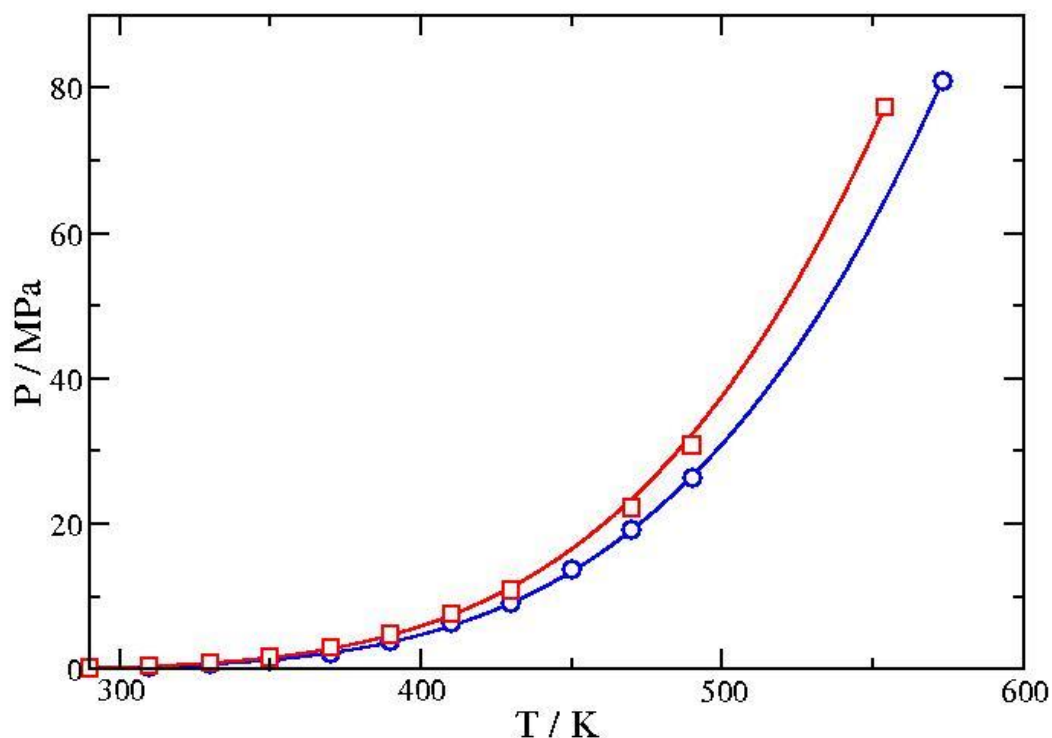
En esta Figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos sobre la correlación entre tensión interfacial y temperatura para ambos modelos. Tal y como se refleja, se muestra la tensión interfacial como función de la temperatura, en la que a bajas temperaturas ofrece una alta tensión superficial, puesto que es indicativo de su gran separación de fases entre la fase líquida y vapor. También se observa cómo a medida que la temperatura aumenta aproximándose a la temperatura crítica, la tensión superficial descende casi linealmente, llegando a ser nula en dicho punto crítico.

En la Figura 3.6 se representa la tensión superficial líquido-vapor para los dos sistemas de estudio. Como se puede observar, a una determinada temperatura la tensión interfacial toma valores superiores para el modelo flexible frente al rígido.

Se observa también que el comportamiento de la tensión interfacial frente a la temperatura es prácticamente lineal a temperaturas bajas e intermedias, y ligeramente cóncava cuando se acerca a la temperatura crítica del sistema.

### 3.6 Análisis de la presión de vapor

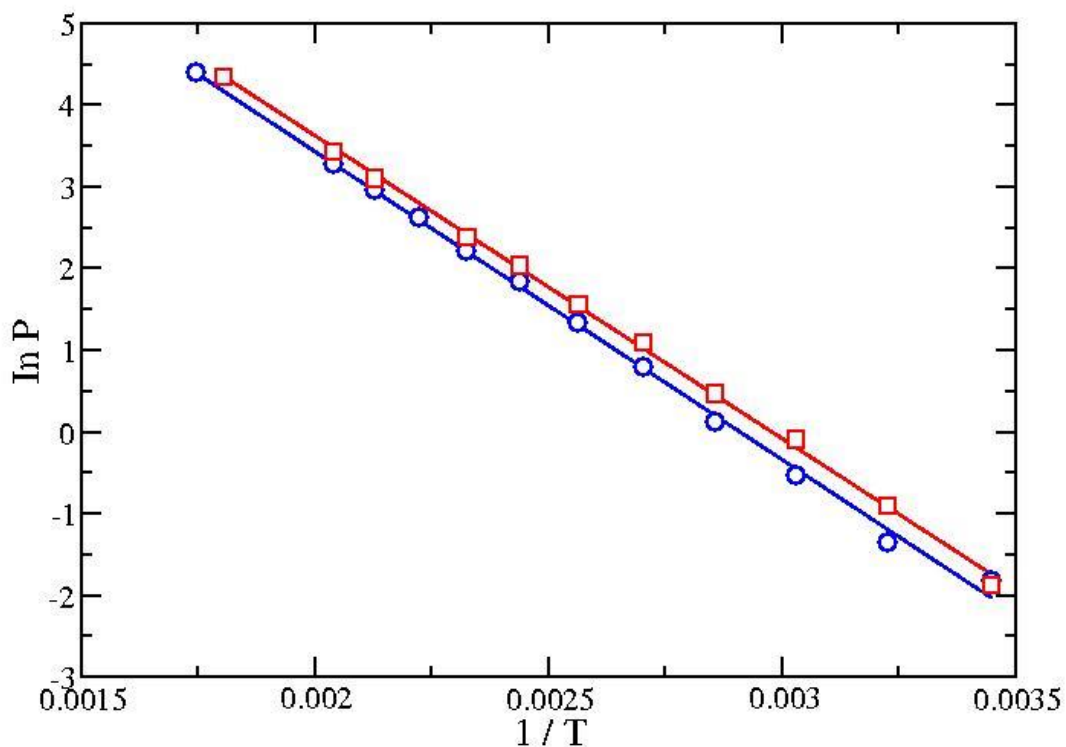
Como se explicó anteriormente, es posible determinar la presión de vapor a cada temperatura a partir de la técnica de coexistencia directa. Para ello, es necesario calcular la componente normal  $P_N$  del tensor de presiones, cuyo valor es la presión de vapor de equilibrio entre una fase líquida y otra fase de vapor en coexistencia. Previamente se explicó cómo hallar el tensor de presiones, el cual se realizaba a través de la ruta mecánica, es decir, mediante el uso del virial.



**Figura 3.7.** Curvas de presión de vapor. Los círculos se corresponden con los valores obtenidos de la presión normal en la dirección z para el modelo flexible obtenidos de la simulación, y los cuadrados los obtenidos de la respectiva realizada por Francisco José Martínez Ruiz, siendo el último cuadrado y círculos los correspondientes a los valores críticos. Las curvas han sido realizadas a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Como se puede observar en la Figura 3.7, para un determinado sistema la presión de vapor aumenta a medida que la temperatura aumenta. Estos sistemas describen unas curvas que siguen las leyes de la ecuación de Clausius-Clapeyron, que enuncia que cuando el cambio de la presión con respecto a la temperatura es mayor, más pronunciada es la curva que describe. También se puede apreciar una presión de vapor mayor para el caso del modelo rígido, excepto en los valores críticos, puesto que al contener más interacciones el modelo flexible habrá una mayor diferencia entre líquido-vapor, por lo que la temperatura crítica, al igual que la presión, serán superiores, conforme a la ecuación de Clausius-Clapeyron.

En esta Figura 3.7 se puede observar unos errores mayores a temperaturas elevadas, debido a que en dichas condiciones las fluctuaciones son mayores que a bajas temperaturas.



**Figura 3.8.** Curvas de  $\ln P$  frente a  $1/T$ . Los círculos se corresponden con los valores obtenidos de la presión normal en la dirección  $z$  para el modelo flexible obtenidos de la simulación, y los cuadrados los obtenidos de la respectiva realizada por Francisco José Martínez Ruiz, siendo el primer cuadrado y círculos los correspondientes a los valores críticos. Las curvas han sido realizadas a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Como se puede observar en la Figura 3.8, con valores de  $\ln P$  se amplifica los valores bajos y moderados, que permiten visualizar mejor sus errores correspondientes. Por ello, esta Figura 3.8 es útil para valorar los valores medios y bajos, y la Figura 3.7 para valores altos de temperaturas. De esta manera permite observar unos mayores errores a temperaturas bajas de los que se podían apreciar en la figura 3.7.

## CONCLUSIONES

En este trabajo fin de máster se han realizado un conjunto de simulaciones moleculares, para hallar las propiedades interfaciales líquido-vapor de un promotor de hidratos de hidrógeno, más concretamente del 1,3-dioxolano. Para ello, se ha comparado un modelo molecular flexible frente a otro rígido.

Para llevar a cabo estas simulaciones se ha hecho uso del programa GROMACS, mediante el cual se ha simulado mediante la metodología de dinámica molecular en el colectivo canónico ( $NVT$ ), utilizando un termostato de Nosé-Hoover para fijar la temperatura.

Con ello, se han determinado el equilibrio de fase y las propiedades interfaciales de un sistema (1,3-dioxolano) de modelo flexible y otro rígido, comparando y analizando los resultados de ambos.

El objetivo general de este TFM era el estudio de las propiedades interfaciales de ambos modelos de 1,3-dioxolano, para los cuales se han obtenido resultados coherentes e interesantes. Para ello ha sido necesario hallar los perfiles de densidades líquido-vapor de los sistemas, y hallar las curvas de coexistencia líquido-vapor, lo cual implicaba también calcular las coordenadas críticas (temperatura y densidad crítica).

Otra de las propiedades analizadas ha sido la anchura interfacial, en la que se han observado valores superiores en el modelo rígido. También se ha determinado la tensión interfacial haciendo uso de la ruta mecánica, es decir, del uso del virial. Para ello, se ha determinado las componentes normal y tangencial del tensor de presiones.

Tras ello, se ha analizado la presión de vapor, observándose valores críticos superiores para el modelo flexible, y valorando las discrepancias entre ambos modelos a altas temperaturas. También se ha analizado a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron, representando  $\ln P$  frente a  $1/T$  los valores medios y bajos de ambos modelos.

Con todo esto, se puede valorar positivamente el modelo TraPPE estudiado, puesto que predice adecuadamente el equilibrio de fase, al igual que la tensión interfacial líquido-vapor, por lo que permite el estudio posterior de hidratos de metano, dióxido de carbono, hidrógeno, etc.

Además, se han comparado los resultados de las propiedades interfaciales de los modelos rígidos y flexibles, obteniendo resultados similares, aunque con ciertas

diferencias, como una mayor separación de fase entre el líquido y el vapor en el modelo flexible. Esto produce perfiles más abruptos, por lo que la energía de cohesión del líquido es mayor en el caso del flexible, debido a que en principio, el modelo rígido es más inexacto, y tendrá que compararse con datos experimentales. Por lo tanto, la anchura interfacial del modelo flexible es menor.

## REFERENCIAS

- [1] J.-w. L. D. Y. K. J. P. Y.-T. S. H. Z. I. L. M. C. I. R. & J. A. R. Huen Lee, «Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage,» *Nature Publishing Group*, vol. 434, pp. 743-746, 7 Abril 2005.
- [2] C. J. P. J. S. K. C. H. C. A. K. S. F. D. K. N. M. E. D. S. Louw J. Florusse, «Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate,» *Science*, vol. 306, pp. 469-471, 15 Octubre 2004.
- [3] «ECHA. European Chemicals Agency.,» [En línea]. Available: <https://echa.europa.eu/es/substance-information/-/substanceinfo/100.010.422>. [Último acceso: 4 septiembre 2019].
- [4] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller y E. Teller, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 21, nº 1087, 1953.
- [5] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, 2 ed., Londres: Academic Press, 2002.
- [6] L. Verlet, «Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules,» *Physical Review*, vol. 159, nº 98, 5 julio 1967.
- [7] R. W. Hockney y J. W. Eastwood, «Computer Simulation using Particles,» *McGraw-Hill*, 1981.
- [8] U. o. Minnesota, «The Siepmann Group,» [En línea]. Available: <http://chem-siepmann.oit.umn.edu/siepmann/trappe/index.html>. [Último acceso: 23 julio 2019].
- [9] S. J. Keasler, S. M. Charan, C. D. Wick, I. G. Economou y J. I. Siepmann, «Transferable Potentials for Phase Equilibria - United Atom Description of Five - and Six - Membered Cyclic Alkanes and Ethers.,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 116, pp. 11234 - 11246, 20 agosto 2012.
- [10] J. P. Hansen y I. McDonald, «Theory of Simple Liquids,» 3 ed., Academic Press, 2006, p. 428.
- [11] R. L. Scott y P. H. van Konynenburg, «Static Properties of Solutions. Van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures.,» *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 49, nº 3, pp. 87-97, 1970.
- [12] P. H. V. Konynenburg y R. L. Scott, «Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures.,» *Phil. Trans*, vol. 298, pp. 495-540, 1980.
- [13] J. Li, M. Rodrigues, A. Paiva, H. A. Matos y E. G. de Azevedo, «Vapor-Liquid Equilibria and Volume Expansion of the Tetrahydrofuran/CO<sub>2</sub> System: Application to a SAS-Atomization Process.,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 41, pp. 343-351, 2007.
- [14] M. Lazzaroni, D. Bush, J. Brown y C. A. Eckert, «High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Some Carbon Dioxide + Organic Binary Systems.,» *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 2005, pp. 60 - 65, 2005.
- [15] Z. Knez, M. Skerget, L. Ilic y C. Lütge, «Vapor-liquid equilibrium of binary CO<sub>2</sub>-organic solvent systems (ethanol, tetrahydrofuran, ortho-xylene, meta-xylene, para xylene),» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 43, pp. 383 - 389, 2008.
- [16] D. Kodama, T. Yagihashi, T. Hosoya y M. Kato, «High pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide+tetrahydrofuran mixtures.,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 297, pp. 168 - 171, 2010.

- [17] J. M. Míguez, M. M. Piñeiro, J. Algaba, B. Mendibourne, J. P. Torr  y F. J. Blas, «Understanding the Phase Behavior of Tetrahydrofuran + Carbon Dioxide, + Methane, and + Water Binary Mixtures from the SAFT-VR Approach,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, pp. 14288 - 14302, 2015.
- [18] W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu y Y. Zhao, «Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate.,» *Science*, vol. 297, pp. 2247 - 2249, 2002.
- [19] W. L. Mao y H. K. Mao, «Hydrogen Storage in Molecular Compounds.,» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, pp. 708 - 710, 2004.
- [20] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh y E. D. Sloan, «Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Primary Clathrate Hydrate.,» *Science*, vol. 306, pp. 469 - 471, 2004.
- [21] J. Algaba, M. Cartes, A. Mej a y J. M. B. F. J. M guez, «Phase Equilibria and Interfacial Properties of the Tetrahydrofuran + Methane Binary Mixture from Experiment and Computer Simulation,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 123, pp. 20960 - 20970, 31 Julio 2019.
- [22] J. Algaba, J. M. Garrido, J. M. M guez, A. Mej a y I. B. F. J. Moreno-Ventas, «Interfacial Properties of Tetrahydrofuran and Carbon Dioxide Mixture from Computer Simulation,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 122, pp. 16142 - 16153, 26 junio 2018.