



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

EFFECTO DE LOS PUENTES DE
HIDRÓGENO EN EL COMPORTAMIENTO
REOLÓGICO DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA COMO
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA

POR:
EDGAR GUADALUPE BLANCO DÍAZ

2017

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Celaya, Gto., 2017-OCTUBRE-26

DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No. 320/2017

**Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de DOCTORADO**

DRA. CRISTINA CORONADO VELASCO
JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de **DOCTORADO**, titulado:

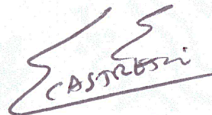
**EFFECTO DE LOS PUENTES DE HIDRÓGENO EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS
LÍQUIDOS IÓNICOS**

El (la) C. **EDGAR GUADALUPE BLANCO DIAZ**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

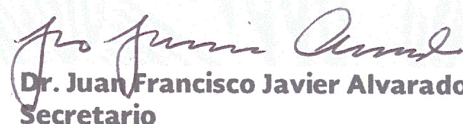
Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente

La Técnica por un México Mejor®



Dr. Edgar Omar Castrejón González
Presidente



Dr. Juan Francisco Javier Alvarado
Secretario



Dr. Alejandro Estrada Baltazar
Vocal



Dra. Florianne Castillo Borja
Vocal Suplente

c.c.p. expediente
/crl*



... To those who can hear me, I say "Do not despair".

The misery that is now upon us is but the passing of greed, the bitterness of men who fear the way of human progress. The hate of men will pass, and dictators die, and the power they took from the people will return to the people. And so long as men die, liberty will never perish...

Don't give yourselves to these unnatural men, machine-men with machine minds and machine hearts! You are not machines! You are not cattle! You are men! You have the love of the humanity in your hearts! You, the people, have the power to make this life free and beautiful, to make this life a wonderful adventure...

Charlie Chaplin - The Great Dictator

Abstract

Non-covalent interactions play a crucial role in the behavior and properties of Ionic Liquids (ILs). Therefore, a detailed understanding of these interactions can improve our knowledge about these important class of liquids. In this study Molecular Dynamics (MD), Energy Decomposition Analysis (EDA) and Non-Covalent Interaction (NCI) have been employed to investigate the hydrogen bonds (HBs) generated in the 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([bmim][Tf₂N]) IL. Equilibrium and Non-Equilibrium MD simulations were performed with the aim to deepen in the understanding of the influence of molecular interactions on the IL's macroscopic properties. EDA based on Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT) for the complete monomers, as well as Fragment SAPT (FSAPT) for the functional fragments have been carried out. In general, the electrostatic component comprises around 80 % of the intermolecular interactions between cations and anions. The FSAPT analysis suggests that in most cases, the simple assumption of a single non-bonded interaction, e.g. hydrogen bonding, between functional fragments does not provide a complete picture of the complicated interactions observed between ions. The SLLOD equations of motion in an NVT ensemble at room conditions were solved to obtain the rheological behavior. The flow curve shows two regions: a first Newtonian plateau followed by a shear thinning line. It was found that HBs play an important role in the shear viscosity for this ionic liquid. Results for viscosity are in good agreement with those experimentally reported .

Advised by: Dr. Edgar Omar Castrejón González

Resumen

Las interacciones no covalentes juegan un papel importante en el comportamiento y propiedades de los Líquidos Iónicos (LIs). Por lo tanto, un entendimiento detallado de estas interacciones puede mejorar la comprensión de esta importante clase de líquidos. En este estudio se han empleado simulaciones en Dinámica Molecular (DM) y simulaciones computacionales que se basan en mecánica cuántica (QM), análisis de descomposición de energía (EDA) y análisis de interacciones no covalentes (NCI) para investigar los puentes de hidrógeno (HBs) que se generan en el LI 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([bmim][Tf₂N]). Las simulaciones en DM en Equilibrio y fuera del Equilibrio se realizaron con el objetivo de profundizar en la comprensión de las interacciones moleculares sobre las propiedades macroscópicas en los LIs. Se llevó a cabo un EDA que está basado en SAPT (*Symmetry Adapted Perturbation Theory*) para dímeros completos, así como fragmentos (FSAPT), para los grupos funcionales. En general, el componente electrostático comprende el 80 % de las interacciones intermoleculares entre cationes y aniones. El análisis de FSAPT sugiere que, en la mayoría de los casos, la simple suposición de que una sola interacción no covalente, por ejemplo un HB, entre los grupos funcionales no proporciona una imagen completa de lo complejas que son las interacciones entre los iones. Para obtener el comportamiento reológico de estos sistemas, se resolvieron las ecuaciones de movimiento mediante el algoritmo SLLOD en un ensamble NVT a condiciones ambientales. La curva reológica muestra dos regiones: un plato Newtoniano y después un adelgazamiento. Se encontró que los HBs desempeñan un papel importante en el adelgazamiento viscoso para este LI. Los resultados para la viscosidad son consistentes con los reportados experimentalmente.

Dirigida por: Dr. Edgar Omar Castrejón González



Tesis dedicada a mi padre

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el período de estudio.

A Fatima Reyes por estar a mi lado. A mi madre Martha Díaz Richarte, por darme la vida y quererme mucho. A mi hermana Karina Blanco y mi cuñado Carlos de la Cruz por estar conmigo y apoyarme siempre. A mi familia y amigos por su apoyo y amistad durante todo este tiempo.

Al Dr. Edgar Omar Castrejón González por su paciencia, comprensión y asesoría durante la realización de este trabajo. Con quien espero seguir colaborando en futuros trabajos.

A los Dres. Juan Francisco Javier Alvarado y Alejandro Estrada Baltazar por ser parte de la comisión revisora y por sus comentarios al trabajo realizado.

A la Dra. Florianne Castillo Borja por su amistad, su enseñanza e impulso académico a lo largo de estos años.

Finalmente quiero agradecer a Conacyt por el sustento económico para el desarrollo de éste proyecto.

Índice general

Abstract	III
Resumen	IV
Nomenclatura	XIV
1. Introducción	1
1.1. Definición del problema	6
1.2. Objetivos	6
2. Antecedentes	7
3. Métodos computacionales	12
3.1. Campos de fuerza	12
3.2. Validación	14
3.3. Cálculos estructurales	15
3.3.1. Función de Distribución Radial	15
3.3.2. Factor de estructura	17
3.4. Caracterización de HBs	19
3.5. Reología	21
3.6. Sistema	22
3.7. Análisis de puentes de hidrógeno usando métodos basados en mecánica cuántica	24
3.7.1. Análisis de cúmulos para obtener pares representativos	24
3.7.2. Interacciones no-covalentes NCI	26

3.7.3. Cálculos en SAPT	26
4. Resultados	28
4.1. Validación de campos de fuerza con un sistema de 50 pares ionicos . . .	28
4.2. Sistema de 150 pares ionicos usando CFH	29
4.3. Conformación estructural del LI en el Campo de Fuerza Híbrido . . .	31
4.4. Caracterización de HBs en CFH	34
4.5. Viscosidad en DMFE	39
4.6. Efecto de HBs en el comportamiento reológico	42
4.6.1. Cuantificación de HBs	42
4.7. Comportamiento en volumen del LI en DMFE	45
4.7.1. Funciones de Distribución Radial	45
4.7.2. Desplazamiento de distancia entre iones	47
4.7.3. Energías de interacción total en DMFE	49
4.7.4. Factor de estructura	49
4.8. Estudio de HBs usando métodos QM	53
4.8.1. Análisis NCI	53
4.8.2. EDA	55
5. Conclusiones y trabajo futuro	65
5.1. Conclusiones	65
5.2. Trabajo futuro	66
Bibliografía	67
Appendices	81
A. Códigos de Matlab[®] y procedimiento para obtener los HBs	82
A.1. Código de Matlab [®] para determinar el número de HBs en TA	82
A.2. Procedimiento para determinar el número de HBs en CFH	90
B. Información adicional de los resultados en los métodos QM	91

Índice de figuras

1.1. Aumento en porcentaje de publicaciones de LIs durante los últimos años.	2
3.1. Modelos moleculares del catión [bmim] y el anión [Tf ₂ N] en los campos de fuerza (a) TA y (b) CFH.	13
3.2. Los círculos marcan los hidrógenos H _R , H _{T1} y H _{T2} en el catión del LI. En CFH los hidrógenos dentro de los círculos rojos se representan como un mismo tipo, H _T	19
3.3. Funciones de Distribución Radial (FDR) para H···O en los campos de fuerza (a) TA y (b) CFH. Las curvas de la FDR presentan picos alrededor de 2.1 y 2.5 Å, lo que sugiere la existencia de HBs.	20
3.4. Localización de segundo orden de los centroides de distancia y ángulos para todos los HBs obtenidos. Los círculos, cuadros y diamantes pequeños son los centroides de primer orden para los donadores H _R , H _{T1} y H _{T2} , respectivamente. La localización de centroides de primer orden fue calculada cada 10 ps. Los círculos, cuadros y diamantes de mayor tamaño son los centroides de segundo orden para los centroides de primer orden.	25
4.1. Vectores del desplazamiento cuadrado total del catión (○) y anión (●) en un tiempo de 8000 fs. La línea azul representa el ajuste de los valores de DMC para el catión y la línea roja para el anión.	31
4.2. Representación del CDM para cada uno de los iones del LI, catión [bmim] y anión [Tf ₂ N].	32

4.3. (a) Función de Distribución Radial (FDR) de los centros de masa promedio del LI. La línea roja representa la FDR del sistema anión-anión, la azul la del catión-catión y la negra la del catión-anión. (b) Red tridimensional formada por las interacciones de los iones.	33
4.4. Histograma de las energías de interacción de los HBs en DME para H_R y H_T	35
4.5. Representación gráfica de la relación entre (a) distancia-energía y (b) ángulo-energía, en los dos tipos de donadores.	36
4.6. Dispersión de los HBs dentro de los parámetros geométricos para (a) H_R y (b) H_T . Los cuadros rojos encierran los cúmulos, y el cuadro azul muestra una zona despoblada.	37
4.7. Representación esquemática de HBs (líneas punteadas). En referencia a la Figura 3.3, la línea negra corresponde al primer pico, la línea roja el segundo pico (interacciones de largo alcance) y la línea azul al tercer pico.	39
4.8. Comportamiento reológico del LI a 298.15 K. La línea representa los datos ajustados con el modelo Carreau-Yasuda. La viscosidad en tasa de corte cero concuerda con los datos reportados en literatura.	40
4.9. Esquemas de dispersión de los HBs en diferentes tasa de corte para para (a), (c), (e) H_R y (b), (d), (f) H_T	43
4.10. Histogramas de la energía para (a) $H_R \cdots O$ y (b) $H_T \cdots O$ en DME y $\dot{\gamma}=9 \times 10^{-3}$. Los histogramas azules muestran la probabilidad de energía generada por el incremento en la distancia.	44
4.11. Relación entre (a) el número de HBs y las tasas de corte, $\dot{\gamma}$ y (b) el número de HBs y viscosidad, η . Las líneas punteadas sólo muestran la tendencia.	44
4.12. Función de Distribución Radial (FDR) de los sistemas catión-catión, catión-anión y anión-anión en (a) $\dot{\gamma}=5 \times 10^2$ y (b) $\dot{\gamma}=9 \times 10^1$	46
4.13. Función de Distribución Radial (FDR) a diferentes $\dot{\gamma}$ para (a) $H_R \cdots O$ y (b) $H_T \cdots O$	47
4.14. Histogramas de desplazamientos en la distancia entre iones. Para (a) catión-catión, (b) catión-anión, (c) anión-anión.	48

4.15. Comportamiento de la energía de interacción total del sistema completo y para catión-anión al someter el LI a flujo.	50
4.16. Evolución de los patrones del factor de estructura en el plano x - y como una función de la tasa de corte. (a) $\dot{\gamma}=2\times 10^{-4}$, (b) $\dot{\gamma}=4\times 10^{-3}$, (c) $\dot{\gamma}=2\times 10^{-1}$ y (d) $\dot{\gamma}=9\times 10^{-1}$. En un intervalo de -6 a 6 \AA^{-1}	51
4.17. Patrones del factor de estructura en el plano x - y como una función de la tasa de corte. a) $\dot{\gamma}=2\times 10^{-4}$, (b) $\dot{\gamma}=4\times 10^{-3}$, (c) $\dot{\gamma}=2\times 10^{-1}$ y (d) $\dot{\gamma}=9\times 10^{-1}$. En un intervalo de -2 a 2 \AA^{-1} en referencia a la Figura 4.16.	52
4.18. Isosuperficies de NCI para interacciones atractivas entre un par iónico para (a) Config. I de H_R , (b) Config. IV de H_{T1} y (c) Config. III de H_{T2} . Isosuperficies azules indican interacciones fuertes y las de color verde, interacciones débiles. HB1 representa el HB que cumple con los criterios de distancia y ángulo. HB2 es una interacción atractiva fuerte.	54
4.19. Contribuciones energéticas de interacción en SAPT2 para (a) H_R , (b) H_{T1} y (c) H_{T2} . Las barras representan la energía electrostática (elst), la energía de intercambio-repulsivo (exch), la energía de inducción (ind), la energía de dispersión (disp) y la energía total de interacción SAPT2 (suma de estos componentes).	56
4.20. Gráficos de contorno para las energías de interacción (a) total y (b) electrostáticas obtenidas con SAPT2. Los puntos rojos representan la distancia y ángulo de los HBs. La barra de color corresponde con los valores de las energías en kcal/mol. La línea punteada blanca limita el intervalo de la zona de color azul oscuro vacía.	58
4.21. Ejemplo de la geometría de un par iónico y sus grupos funcionales (rojo) particionados entre el anillo imidazolio del catión (imd) y los grupos sulfonilo del anión (a-so₂ y b-so₂). El átomo de nitrógeno (azul) representa la separación entre dos grupos sulfonilo y se considera como parte de ambos. Las líneas punteadas indican la presencia de HBs.	59
4.22. Energía total de la interacción para los grupos funcionales (imd-a-so₂ y imd-b-so₂) y el dímero completo para los donadores (a) H_R , (b) H_{T1} y (c) H_{T2}	60

4.23. Diferencias de las contribuciones energéticas entre los grupos funcionales imd-a-so₂ y imd-b-so₂ para (a) H _R , (b) H _{T1} y (c) H _{T2} . Las configuraciones se ordenaron de izquierda a derecha de acuerdo con la energía de interacción total de imd-a-so₂ . Las líneas punteadas delimitan la región en la que aparecen la mayoría de los BHBs.	62
A.1. Diagrama que representa el procedimiento para obtener el número de HBs usando Matlab [®]	90
B.1. Diferentes configuraciones de pares de iónicos para (a) H _R , (b) H _{T1} , y (c) H _{T2} . Las distancias están en Å y los ángulos en grados..	94
B.2. Gráfico de contorno para las energías electrostáticas obtenidas con SAPT2. Los puntos rojos representan los parámetros geométricos de HBs. Los puntos amarillos representan los HBs de los nuevos dímeros. La barra de colores está de acuerdo con los valores de energía en kcal/mol.	95
B.3. Gráficos de contorno para las energías de (a) intercambio, (b) inducción y (c) dispersión para HBs obtenidas en SAPT2. Los puntos rojos representan los parámetros geométricos de HBs. Las barras de colores están de acuerdo con sus respectivos valores de energía en kcal/mol.	96

Índice de tablas

3.1. Pasos de integración con respecto a $\dot{\gamma}$	23
3.2. Comparación de las condiciones de simulación para el LI	23
3.3. Número de puentes de hidrógeno obtenidos en 1 ns	24
4.1. Densidades, coeficientes de expansión y coeficientes de autodifusión del LI a 298.15 K obtenidos para los sistemas de 50 pares de iones.	28
4.2. Densidades, coeficientes de expansión y coeficientes de autodifusión del LI a 298.15 K obtenidos en el sistema 150 pares de iones.	30
4.3. Número de puentes de hidrógeno, parámetros geométricos promedio, energías de interacción y desviaciones estándar obtenidos en CFH	34
4.4. Reducción de número de HBs y viscosidad con respecto a la tasa de corte	45
4.5. Porcentajes de los componentes energéticos para cada tipo de donador en SAPT2.	55
4.6. Diferencias entre las contribuciones energéticas de los grupos funcionales (FSAPT) con el dímero completo (SAPT2) en cada configuración por tipo de donador. Todas las energías están en kcal/mol.	61
4.7. Análisis estadístico sobre la diferencia de componentes energéticos entre SAPT0 y SAPT2 por tipo de donador. Todos los componentes están en kcal/mol.	63
B.1. Resultados de EDA y los parámetros geométricos de los tres nuevos dímeros (H_R) obtenidos en SAPT2.	91

Nomenclatura

Lista de abreviaturas

LIIs	Líquidos Iónicos.
QM	<i>Quantum Mechanics</i> o Mecánica Cuántica.
DM	Dinámica Molecular.
MC	Monte Carlo.
FDR	Función de D istribución R adial.
SLS	<i>Static Light Scattering</i> .
HBs	<i>Hydrogen Bonds</i> o Puentes de Hidrógeno.
BHBs	<i>Bifurcated Hydrogen Bonds</i> o Puentes de Hidrógeno Bifurcados.
DME	Dinámica Molecular en E quilibrio.
DMFE	Dinámica Molecular F uera del E quilibrio.
TA	Todos los Á tomos.
CFH	Campo de F uerza H íbrido.
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i> .
MOPAC	<i>Molecular Orbital Package</i> .
AM1	<i>Austin Model 1</i> .
MINDO/3	<i>Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap</i> .
AMBER	<i>Assisted Model Building with Energy Refinement</i> .
MIR	<i>Momentum Impulse Relaxation</i> .
DMFER	Dinámica Molecular F uera del E quilibrio en R eversa.
FDE	Función de D istribución E spacial.
OPLS	<i>Optimized Potential for Liquid Simulations</i> .
DMC	Desplazamiento Medio Cuadrado.
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i> .
C-Y	Carreau Yasuda.

Lista de letras griegas

θ	Ángulo de enlace.
θ_0	Ángulo de enlace en equilibrio.
χ	Ángulo diedro.
ψ	Ángulo impropio.
δ	Valor entero de grados y opción de conteo.
ϵ	Profundidad del potencial Lennard-Jones.
ϵ_0	Permitividad del vacío.
α	Polarizabilidad.
σ	Distancia en la que el potencial entre partículas es cero.
ρ	Densidad.
η	Viscosidad de corte.
η_0	Viscosidad de corte cero.
η_∞	Viscosidad de corte infinita.
λ	Longitud de onda y tiempo de relajación.
$\dot{\gamma}$	Tasa de corte adimensional.

Lista de símbolos y variables

U	Energía total del campo de fuerza.
k_b	Coficiente de energía de enlace.
k_θ	Coficiente de energía de ángulo.
k_χ	Coficiente de energía de ángulo diedro.
k_ψ	Coficiente de energía de ángulo impropio.
q_i, q_j	Cargas parciales.
$P.M$	Peso Molecular.
V	Volumen.
N_A	Número de Avogadro.
a_p	Coficiente de expansión térmico.
T	Temperatura.
P	Presión.
D	Coficiente de Autodifusión.
t	Tiempo.
\overrightarrow{r}_l	Vector promedio de desplazamiento.
\mathbf{r}	Vector de posición de las partículas.
L	Longitud de la caja.
\mathbf{k}	Vector de dispersión.
I_0	Intensidad del haz de luz incidente.
N_m	Número de partículas.
\mathbf{q}_{ia}	Posición de la partícula a en la molécula i .
\mathbf{p}_{ia}	Momentum de la partícula a en la molécula i .
m_{ia}	Masa de la partícula a en la molécula i .
\mathbf{F}_{ia}	Vector de fuerza de la partícula a en la molécula i .
\mathbf{u}	Vector de velocidades en flujo Couette.
P_{kl}	Componente de tensor de presión.
m	Variable que describe la dependencia de la tasa de corte.

Capítulo 1

Introducción

Gran parte del interés en la química es el estudio de reacciones y procesos en solución, es decir, donde se utilizan solventes.¹ Los solventes suelen ser sustancias volátiles que provocan contaminación atmosférica, son tóxicos y frecuentemente causan problemas de disposición y almacenamiento afectando el entorno natural.²

Los Líquidos Iónicos (LIs), que son una alternativa prometedora para sustituir a los solventes orgánicos, son conocidos como solventes verdes. Estos disolventes se componen enteramente de especies iónicas o sales y son líquidos a temperatura ambiente o cerca de ella. Estos solventes generan una cantidad de residuos mínimos en comparación con los solventes convencionales, esto se debe a que los LIs se pueden reciclar, conduciendo no sólo a una reducción de los costos de los procesos sino también a la protección del medio ambiente.³

En los últimos años, los procesos industriales basados en LIs se están incrementando, debido al alto rendimiento, fiabilidad y seguridad de estos compuestos. Actualmente ya existen industrias que usan los LIs dentro de su producción.⁴ Sin embargo, hay una cuestión fundamental que se interpone en el camino de la comercialización: el alto costo de la mayoría de los LIs sintetizados.⁵ A pesar de su baja comercialización por los altos costos de síntesis de estos líquidos, existe un enorme interés de varios grupos de investigación que se ha centrado en estudiar las propiedades físicas de los LIs. La Figura 1.1 muestra el porcentaje de las publicaciones de LIs en los pasados años.^{6,7}

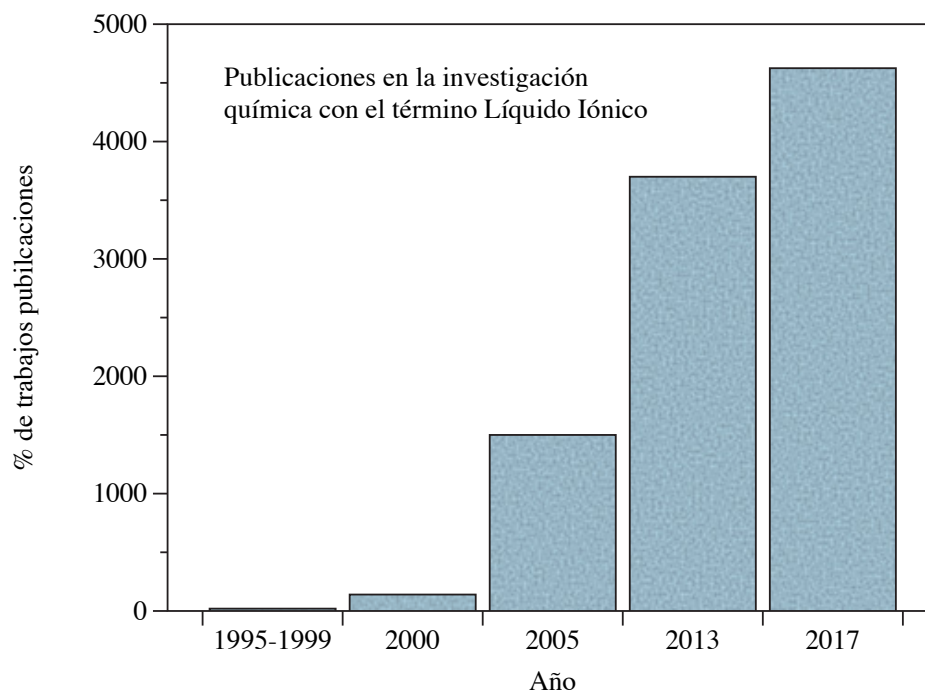


Figura 1.1: Aumento en porcentaje de publicaciones de LIs durante los últimos años.

El interés de estos compuestos ha ido en aumento; algunas de las aplicaciones potenciales son en electroquímica, solventes para reacciones y procesamiento de materiales, como medio de extracción o como fluidos de trabajo en aplicaciones mecánicas, por mencionar algunas.

Los LIs son sales fundidas a temperatura ambiente constituidos por un par de moléculas iónicas: catión y anión. Los cationes y aniones tienen formas asimétricas y sus tamaños son mayores al de los iones de las sales convencionales, estas formas irregulares previenen que los iones se empaquen y se generen fuerzas altamente atractivas, este aspecto tan importante es el que les confiere un estado líquido. La mayoría de los investigadores están de acuerdo con que la estructura en volumen de los LIs es similar a una solución salina altamente concentrada o a una sal fundida. Sin embargo, recientemente los modelos para describir a los LIs dan indicio de que son solventes estructurados.²

Los LIs cuentan con propiedades realmente interesantes como su baja volatilidad, alta conductividad eléctrica, bajo punto de fusión, presión de vapor baja y alto po-

der disolvente de distintas materias orgánicas, inorgánicas y poliméricas.⁸ Cambios modestos en la estructura o constitución química, suelen acarrear cambios considerables en las propiedades de los LIs, hecho que hace a estos compuestos altamente atractivos. Los puntos de fusión, la energía de solvatación y viscosidad pueden variar significativamente cuando se realizan cambios sutiles a la naturaleza del catión o anión.⁹ Éstas y otras propiedades físicas son importantes en la evaluación de los LIs para su uso potencial en procesos industriales. Por ello se necesitan enfoques cuantitativos que puedan predecir propiedades de los componentes puros tales como la densidad, compresibilidad isotérmica, coeficiente de expansión, viscosidad, capacidad térmica, y conductividad térmica. Además existe una amplia variedad de propiedades de mezcla que también son importantes, puesto que la mayoría de las aplicaciones químicas y tecnológicas de los LIs se dan con otros compuestos.⁶

Existen trabajos donde se han reportado las propiedades de algunos LIs, como la tensión superficial y densidades de LIs puros y en mezclas con alcoholes,¹⁰ propiedades físico químicas y estructurales,¹¹ medición de coeficientes de actividad,¹² propiedades como solventes en extracciones líquido-líquido,¹³ transferencia de calor y comportamiento reológico en 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [bmim][Tf₂N], uno de los LIs más estudiados,¹⁴ modelado de viscosidad de LIs puros basados en el grupo imidazolio.¹⁵ La viscosidad de los LIs se ve afectada por la presencia de impurezas, por ejemplo la presencia de agua y de solventes orgánicos disminuyen la viscosidad de algunos LIs. Widegren y col.¹⁶ demostraron que la viscosidad de algunos LIs con grupos imidazolio se ven afectados por la cantidad de agua presente, concluyendo que se debe tomar en consideración dicha cantidad cuando se mide la viscosidad; pues existen varios autores que reportan distintos valores de viscosidad para un mismo LI a las mismas condiciones.^{14,17,18}

Los LIs, son más viscosos que la mayoría de los compuestos líquidos comunes. Las viscosidades de los LIs, a temperatura ambiente, están en un rango de alrededor de 10 cP como mínimo y valores superiores de hasta 500 cP. Para hacer una comparación, las viscosidades del agua, etilenglicol y glicerol a temperatura ambiente son 0.890, 16.1, y 934 cP, respectivamente.¹⁹ Es evidente que para trabajar con los LIs se requiere disminuir la viscosidad con la finalidad de hacer más sencilla su manipulación y transporte. Uno de los métodos para reducir la viscosidad es la apli-

cación de calor, ya que la viscosidad es altamente dependiente de la temperatura, en particular en este tipo de compuestos, como lo demuestra Kumar y Nageshwar.^{20,21} Otra opción es el uso de un solvente orgánico para disminuir la viscosidad. Salinas y col.²² muestran la factibilidad del uso de alcoholes a diferentes concentraciones para reducir la viscosidad de algunos de los LIs, además muestran los efectos en las propiedades termodinámicas de los LIs en estas mezclas.

Todos los trabajos mencionados anteriormente, por lo general, se realizan mediante aplicaciones experimentales, y sólo nos muestran indicios del movimiento molecular. La mayoría de los experimentos son incapaces de acceder a todas las escalas de tiempo a nivel molecular y por tanto no es posible conocer el comportamiento de las interacciones inter e intramoleculares, la conformación estructural de los compuestos en sistemas estables y en sistemas dinámicos. A nivel molecular las interacciones no-covalentes²³ entre cationes y aniones, como los puentes de hidrógeno (HBs), juegan un papel importante en varias de las propiedades de los LIs. Además, estudios muestran que los HBs son la principal característica estructural intermolecular entre los cationes y aniones.²⁴

Existen cálculos computacionales²⁵⁻³¹ confiables basados en mecánica cuántica (QM) que proporcionan una forma de cuantificar las interacciones inter-moleculares. Estos métodos descomponen la energía total de interacción en términos físicamente intuitivos. También puede emplearse para desarrollar potenciales clásicos para varios sistemas incluyendo LIs.³²

Los métodos de mecánica molecular clásica proporcionan una forma alternativa y eficaz de predecir propiedades termodinámicas, dinámicas y estructurales de una gran variedad de sistemas. Dentro de estos métodos se encuentran Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC). Los métodos MC se basan en la generación de configuraciones con una distribución de probabilidad, apropiada para un conjunto mecánico estadístico, mientras que los métodos de DM generan trayectorias mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton.

Debido a la importancia del rol de cooperatividad en los LIs, es necesario investigar las propiedades macroscópicas en sistemas grandes.³³ DM ha mostrado ser un método poderoso para investigar propiedades macroscópicas que describen una gran variedad de sistemas de gran tamaño. DM ofrece herramientas útiles para medir las

diferentes interacciones que se llevan a cabo entre LIs puros y en mezclas, una de ellas es la Función de Distribución Radial (FDR).

Sin embargo, DM esta limitada en describir interacciones intermoleculares. Es aquí donde los métodos QM entran en juego, pero a diferencia de DM, estos métodos tienen un alto costo computacional que depende del tamaño del sistema. Usualmente, se estudian las interacciones entre dos moléculas o dímeros para determinar los valores de las energías de interacción. Algunos estudios de QM en sistemas de LIs han sido reportados para entender las energías intermoleculares.^{32,34-39}

En este trabajo, se usó una combinación de simulaciones en DM y métodos basados en QM. Con DM en Equilibrio (DME), es posible obtener las propiedades termodinámicas y estructurales y usando Dinámica Molecular fuera del Equilibrio (DMFE), las propiedades de transporte. Mientras que en los métodos QM, usando análisis de interacciones no-covalentes (NCI) y análisis de descomposición de energía (EDA) a través de SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) es posible identificar la formación de HBs entre cationes y aniones del LI 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil) imida [bmim][Tf₂N]. Este LI posee propiedades que lo hacen uno de los más populares. Es relativamente barato, su síntesis y purificación son fáciles y posee una de las estabilidades térmicas más altas.⁴⁰ Por esta razón es muy usado como solvente en reacciones orgánicas y estudios de extracción. Los LIs que están basados en grupos imidazol han sido empleados en varios procesos, e.g. como rompedores de azeotropos, en la disolución de celulosa, en enchapados de aluminio⁴¹ y tal vez uno de los más importantes, su uso en el proceso BASIL para la producción del fotoiniciador genérico precursor alquilfenilfosfinas.⁴² EL LI [bmim][Tf₂N] se ha empleado en la empresa SASOL como solvente en reacciones de doble sustitución.⁴¹ Además, este compuesto a sido uno de los LIs más estudiados a lo largo de la historia, por lo que existe una gran cantidad de datos experimentales y con las que se pueden comparar las simulaciones. Estas comparaciones ayudan de referencia para determinar la calidad del campo de fuerza y su posterior validez de las conclusiones extraídas de las simulaciones. Sin embargo, el comportamiento reológico no había sido reportado.

1.1. Definición del problema

Las interacciones no-covalentes juegan un papel importante en la estructura conformacional de los LIs, ya que generan redes entre los iones, formando así una fase semi-cristalina en volumen. Este comportamiento explicaría el valor de viscosidad tan alto. Además, estudios experimentales han mostrado que el comportamiento viscoso de algunos LIs es Newtoniano. Sin embargo, estudios realizados en DMFE muestran un adelgazamiento viscoso. Por lo tanto, la hipótesis es que el adelgazamiento viscoso de un LI es dependiente de las interacciones no-covalentes, en este caso, los HBs que se generan en el sistema. Además, un entendimiento detallado de estas interacciones puede mejorar el conocimiento de los LIs.

1.2. Objetivos

El objetivo general del trabajo es:

- Determinar los efectos de los HBs en la estructura y comportamiento reológico del LI 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida [bmim][Tf₂N] mediante Dinámica Molecular.

Los objetivos particulares del estudio son los siguientes:

- Definir los campos de fuerza existentes para el LI empleado en este trabajo.
- Determinar el campo de fuerza que estime con mayor precisión las propiedades termodinámicas y de transporte en menor tiempo.
- Obtener las propiedades estructurales y HBs a partir de (o usando) DME y DMFE.
- Obtener la viscosidad del LI y cuantificar los efectos de los HBs en el comportamiento reológico.
- Realizar un análisis cuántico empleando NCI y EDA para definir la presencia de HBs en el LI y sus energías de interacción, respectivamente.

Capítulo 2

Antecedentes

En los años 80s existía el interés por las características que ofrecían los LIs en mezclas con cloruros de aluminio ya que se fundían a temperaturas cercanas al ambiente. Una característica que llamó la atención era el gran intervalo de acidez de Lewis que alcanzan estas mezclas. En 1982 Wilkes y col.⁴³ usaron la técnica *Modified Neglect of Diatomic Overlap* (MNDO) para determinar las afinidades electrónicas de una variedad de cationes orgánicos, con el fin de encontrar el catión óptimo para las mezclas con cloruros de aluminio, el cual fue 1-metil-3-etilimidazolio [EMI].

El análisis experimental de esta clase de mezclas sugería que existía una variedad de interacciones, una de ellas eran los HBs que se generaban entre los hidrógenos que conforman el catión y el anión Cl⁻. Dymek y col.⁴⁴ en 1989, optimizaron la estructura del EMI⁺ usando el programa *Molecular Orbital Package* (MOPAC),⁴⁵ el cual incorpora métodos de orbitales moleculares semiempíricos como MNDO, *Austin Model 1* (AM1) y *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap* (MINDO/3), esto permitió determinar los puentes de hidrógeno entre los iones de los LIs. En 1995 Takahashi y col.⁴⁶ además de usar métodos de orbitales moleculares semiempíricos utilizaron *ab initio* para obtener la geometría optimizada de la estructura molecular y los modos vibracionales asociados con AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻ y EMI⁺. Estos trabajos fueron sin duda la base para crear los campos de fuerza de los LIs.

En 2001 Hanke y col.⁴⁷ crearon los potenciales para los cationes dimetilimidazolio [dmim] y metiletilimidazolio [emim] para medir las interacciones electrostáticas con los aniones Cl⁻ y PF₆⁻. Los potenciales reprodujeron satisfactoriamente las estruc-

turas cristalinas experimentales y la energía de la red, y al igual que Takahashi y col., obtuvieron los valores estructurales usando *ab initio*. En 2002 Henke y col.⁴⁸ utilizaron el potencial del LI [dmim][Cl] para medir las interacciones con agua, metanol, dimetil eter y propano. Encontraron que se generan fuertes interacciones entre el agua y el metanol con el ion Cl⁻, debido a los HBs. En ese mismo año Andrade y col.^{49,50} y Shah y col.,⁵¹ crearon los primeros campos de fuerza formales conocidos para los LIs.

Andrade y col.^{49,50} crearon el campo de fuerza para el LI [EMI][AlCl₄] utilizando la forma funcional del campo de fuerza AMBER, donde calcularon las constantes de difusión y las distancias entre los iones usando DM. Shah y col.⁵¹ establecieron el primer campo de fuerza para el LI 1-n-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [bmim][PF₆], utilizando este campo de fuerza lograron calcular algunas propiedades, como el volumen molar, la densidad de energía cohesiva, coeficientes de expansión, compresibilidad isotérmica y estructura líquida usando simulaciones MC.

Es aquí, quizá, donde inició la carrera por crear los campos de fuerza que hoy en día conocemos de los LIs, y el inicio del uso computacional para obtener propiedades, interacciones y conformaciones estructurales de los LIs, compuestos que resultan ser realmente interesantes.

Maginn⁹ explica cuán importante son las simulaciones como complemento para entender el comportamiento de las propiedades de los LIs. La capacidad para obtener propiedades termodinámicas y de transporte confiables de las simulaciones depende de dos elementos: la calidad del campo de fuerza y el uso apropiado del método de simulación. La densidad, la estructura cristalina, el punto de fusión, la capacidad calorífica y la entalpía de vaporización son algunas de las propiedades termodinámicas que mayormente se analizan en los LIs; con respecto a las propiedades de transporte, el coeficiente de autodifusión y la viscosidad son los más estudiados. Además, Maginn comenta que para obtener simulaciones precisas con el cálculo de las propiedades de transporte se debe tener cuidado con el tiempo lento de relajación estructural de muchos LIs.

Hu y col. en 2007^{52,53} usaron el método *Momentum Impulse Relaxation* (MIR) con la finalidad de determinar la viscosidad del LI 1-hexil-3-metilimidazolio cloro [hmim][Cl], este método es la combinación de simulaciones DME y DMFE, en ese

tiempo se atribuyeron el haber simulado el sistema más grande, 260,000 iones. Ellos mencionan que resulta casi imposible obtener valores de la viscosidad usando métodos de DME, ya que la función de autocorrelación tarda demasiado tiempo en equilibrarse debido al comportamiento fuertemente no hidrodinámico de los LIs, y en las simulaciones con DMFE se debe conocer el esfuerzo que se aplica, ya que podría modificar la estructura del LI y disminuir su viscosidad. Los LIs son considerados fluidos newtonianos, como lo muestran algunos estudios experimentales.^{14,54} Por lo cual tuvieron que realizar modificaciones a los métodos que utilizaron para acercarse a los valores experimentales de la viscosidad.

En 2007, Kelkar y col.⁵⁵ determinaron la viscosidad del LI 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida [emim][Tf₂N] usando Dinámica Molecular Fuera del Equilibrio en Reversa (DMFER) con el fin de observar el efecto que provocan la temperatura y el porcentaje de agua en la viscosidad. En 2010, Van-Oanh y col.⁵⁶ usaron el método Green-Kubo y DMFER para obtener la viscosidad del mismo LI que Kelkar y col.,⁵⁵ los autores mencionan que al igual que en los alcanos,⁵⁷ al incrementar la tasa de corte en DMFER pueden ocurrir deformaciones moleculares en el LI, lo que contribuyen al adelgazamiento viscoso. Sin embargo, se obtuvieron valores similares a los experimentales en la zona donde la tasa de corte fue baja. Los investigadores de ambos trabajos llegaron a la conclusión de que los métodos fuera del equilibrio son los más factibles para determinar la viscosidad de los LIs; sin embargo, se requiere de un método de extrapolación para determinar el comportamiento de la viscosidad en tasas de corte bajas.

Como ya se ha venido discutiendo, el análisis estructural de los LIs es clave para el entendimiento de las interacciones entre los iones, no sólo en sistemas en equilibrio, sino también en el cálculo de las propiedades dinámicas. En la actualidad se siguen cuestionado cómo realmente están conformados los iones de los LIs y cómo es que interactúan entre sí.

En 2009, Zhao y col.⁵⁸ realizaron un estudio de las interacciones del anión-catión, las interacciones van der Waals y las propiedades geométricas del LI [bmim][PF₆] mediante DM. Usando la Función de Distribución Espacial (FDE) los autores determinaron que el anillo imidazolio del catión es el área en el cual los átomos de flúor del anión interactúan con mayor preferencia y esto se debió a las fuertes interacciones

entre H y F, las cuales fueron respaldadas usando la Función de Distribución Radial (FDR). Para caracterizar los HBs ellos usaron dos criterios: el primero, que se formara un ángulo de más de 120° entre C-H...F, y el segundo, que la distancia entre H...F fuera menor o igual a 0.35 nm, la distancia a la que se generó el primer mínimo en la FDR. Skarmoutsos y col.⁵⁹ en 2012 realizaron una investigación detallada de los HBs en [bmim][Cl] y [emim][Cl] usando DM. Skarmoutsos y col. al igual que Zhao y col. usaron los mismos criterios (distancia y ángulo) para caracterizar los HBs, y encontraron que los hidrógenos con mayor probabilidad de generar HBs eran los del anillo imidazolio y que el número de HBs por átomo son altamente dependientes del ángulo. Las posiciones del primer mínimo de los hidrógenos del anillo imidazolio y el Cl⁻ se formaron en la FDR fueron entre 0.388 y 0.413 nm.

Es evidente que en la mayoría de los LIs se forman HBs, pero aún existen dudas de qué criterios usar para cuantificar los HBs. En 2011 la IUPAC⁶⁰ da una definición, además se emite una lista de criterios y características que se deben tomar en cuenta para considerar una interacción como un HB de manera muy general.

En la actualidad, tanto la estructura como el comportamiento en bulto de los LIs siguen siendo grandes interrogantes. Shimizu y col.,⁶¹ en 2014, realizaron un análisis estructural de LIs [C_nmim][Tf₂N] mediante DM. El análisis incluye el estudio de los factores de estructura $S(q)$, la confirmación de la periodicidad de la red polar del LI, las funciones que comprenden las distribuciones de tamaño del sistema, entre otros. Los análisis que se realizaron, revelaron que entre los grupos C₂-C₄ (número de carbonos que conforman la cola alquílica del catión) forman clusters alargados con un incremento de número de colas por agregado, y esto se convierte a una forma de elipsoide achatado alrededor de [C₅mim][Tf₂N].

Las contribuciones energéticas de las interacciones no-covalentes en los LIs, como los HBs, han sido estudiadas en los últimos años usando métodos QM. Velarde y col.³⁸ en 2015 llevaron a cabo cálculos DFT para evaluar las energías de interacción entre LIs basados en el imidazolio. Los autores usaron el índice NCI para plasmar visualmente las interacciones intermoleculares, como HBs, van der Waals y repulsiones estéricas entre los cationes y aniones. Los resultados que obtuvieron muestran la presencia de un HB fuerte entre un átomo de hidrógeno en el anillo imidazolio y un átomo de oxígeno en el anión para el LI [bmim][C₃H₇COO].

Más recientemente, Tan y col.³² compararon dos métodos de descomposición energética, EFP (effective fragment potential) y SAPT. Los cálculos fueron aplicados a varios pares iónicos de diferentes LIs usando 3 conjuntos de bases, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, y 6-311++G(d,p). Las diferencias entre los dos métodos fueron grandes y altamente dependientes del tipo de anión. En todos los sistemas, la mayor contribución de la energía total de interacción fueron los términos electrostáticos. Por ejemplo, los pares iónicos del LI [C₃mim][Tf₂N] mostraron energías electrostáticas de aproximadamente -82.54 kcal/mol mientras que la energía de interacción total fue de -83.53 kcal/mol.

Capítulo 3

Métodos computacionales

3.1. Campos de fuerza

Se emplearon dos campos de fuerza para describir el LI [bmim][Tf₂N]), el primero, creado por Logotheti y col.,⁶² es un campo de fuerza de todos los átomos (TA), dado por la siguiente expresión:

$$U = \sum_{\text{enlaces}} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} \sum_{n=1}^4 k_\chi[1 + \cos(n\chi + \delta)] \quad (3.1.1)$$
$$+ \sum_{\text{impropios}} k_\psi(\psi - \psi_0)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\varepsilon_0 r_{ij}} \right\}$$

donde k_b , k_θ , k_χ y k_ψ son los coeficientes de energía de los enlaces, los ángulos, los ángulos diedros y los ángulos impropios respectivamente. Por tanto, b , θ , χ , ψ representan el tamaño de enlace, el ángulo de enlace, el ángulo diedro y el ángulo impropio, respectivamente.

El segundo es un campo de fuerza del tipo átomo unido (AU), considerado así por sus creadores Zhong y col.,⁶³ pero aquí lo llamaremos campo de fuerza híbrido

(CFH), debido a que es una combinación de parámetros entre TA y AU:

$$U = \sum_{\text{enlaces}} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} k_\chi[1 + \cos(n\chi - \delta)] + \sum_{i < j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.1.2)$$

donde los terminos b , θ y χ representan lo mismo que en el campo de fuerza de TA, sin embargo en CFH no se consideran los ángulos impropios. El subíndice 0 representa el valor de equilibrio, mientras ε y σ corresponden a los parámetros de Lennard–Jones. Las cargas parciales son q_i y q_j ; y ε_0 en el campo de fuerza de TA representa la permitividad del vacío. En ambos casos se usó la forma funcional clásica del campo de fuerza con el estilo AMBER/OPLS.^{64,65}

Las diferencias que existen en las expresiones de cada uno de los campos de fuerza se deben a la conformación estructural de las moléculas e interacciones de los sitios del catión y anión, como se observa en la Figura 3.1.

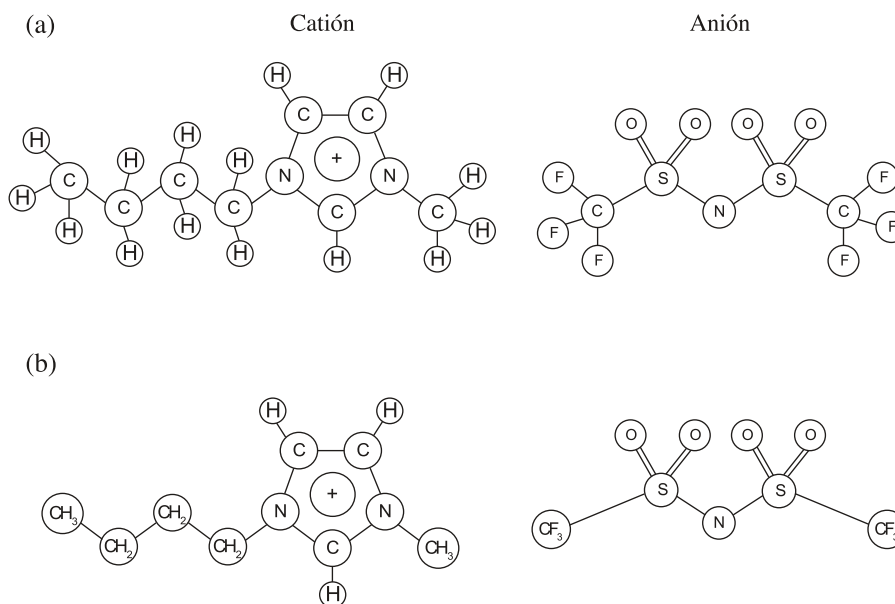


Figura 3.1: Modelos moleculares del catión [bmim] y el anión [Tf₂N] en los campos de fuerza (a) TA y (b) CFH.

En la Figura 3.1 se muestran los sitios de los diferentes campos de fuerza para el LI

[bmim][Tf₂N], en donde se puede observar que (b) CH₃, CH₂ y CF₃ son considerados como un sólo sitio en el campo de fuerza del tipo CFH, para el catión y el anión. Sin embargo, los demás sitios, el anillo imidazolio del catión y estructura central del anión, permanecen de la misma forma que en TA, es por eso que estructuralmente hablando es considerado como un campo de fuerza híbrido.

Los parámetros de los campos de fuerza TA y CFH pueden ser modificados para agregar átomos, sitios o moléculas. De esta manera se pueden generar nuevos LIs, por ejemplo, modificando el catión, en donde al aumentar la cadena alquílica se obtiene [C₆mim], [C₈mim],..., [C_nmim]. Otra manera es añadiendo nuevos aniones, como el tetrafluoroborato [BF₄], hexafluorofostato [PF₆], metilsulfato [CH₃SO₄], entre otros.

3.2. Validación

Los campos de fuerza TA y CFH para el LI fueron validados con la finalidad de observar la capacidad para predecir algunas propiedades termodinámicas, físicas y de transporte.

Se determinaron densidad, coeficiente de expansión térmico y coeficiente de autodifusión. Esto con la finalidad de calcular las mismas propiedades reportadas por los autores de los campos de fuerza.

La densidad se obtuvo a través de simulaciones en DM usando un ensamble NPT. La expresión con la que se obtiene la densidad es:

$$\rho = \frac{P.M.}{VN_A} \quad (3.2.1)$$

donde *P.M.* es el peso molecular del sistema, *V* es el volumen y *N_A* es el número de Avogadro.

El coeficiente de expansión térmico, *a_p*, es el aumento de volumen o longitud que sufre un cuerpo al aumentar la temperatura. El cálculo de *a_p* se hizo a las mismas condiciones que la densidad, el cálculo se da mediante la siguiente expresión:

$$a_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\Delta \langle V \rangle}{\Delta T} \right)_P \quad (3.2.2)$$

donde $\langle \rangle$ denota los promedios de ensamble durante la simulación.

A diferencia de la propiedad de densidad, las propiedades de transporte son más sensibles a los parámetros del campo de fuerza en los LIs,⁶⁶ esto lo convierte en una validación con mayor importancia al comparar los resultados de los coeficientes de transporte entre simulaciones y experimentos, como el coeficiente de autodifusión.

El coeficiente de autodifusión D fue calculado para el catión y el anión del LI usando la relación de Einstein:⁶⁷

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (3.2.3)$$

donde $\langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle$ es el promedio de ensamble del Desplazamiento Medio Cuadrado (DMC). El DMC fue calculado para cada uno de los iones del LI durante aproximadamente 50 ps. El valor de D se obtuvo mediante la pendiente en la región de producción del DMC.

Los resultados obtenidos se compararon con datos experimentales y de simulación para validar los campos de fuerza.

3.3. Cálculos estructurales

Existen correlaciones estructurales bien definidas^{68,69} que se pueden medir experimentalmente que proporcionan detalles importantes acerca de la organización molecular de la materia, sin embargo, no muestran los detalles atómicos.⁶⁷

3.3.1. Función de Distribución Radial

En DM la estructura de la materia puede ser medida por la FDR, también conocida como $g(\mathbf{r})$. Esta función representa una característica estructural importante del sistema, la cual describe la variación de la densidad como función de la distancia medida $\mathbf{r} \pm \Delta\mathbf{r}$ desde una partícula de referencia. En DM resulta relativamente sencillo calcular $g(\mathbf{r})$ a partir de las trayectorias, y esto se debe a que las posiciones de cada átomo son conocidas durante todo el tiempo de simulación.⁷⁰

La correlación estructural comienza con la función de distribución par general:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N_m(N_m - 1) \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_m})/T} d\mathbf{r}_3 \cdots \mathbf{r}_{N_m}}{\rho^2 \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_m})/T} d\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_{N_m}} \quad (3.3.1)$$

donde la integral en el denominador es la función de partición (con $k_B=1$), y la integral del numerador sólo difiere en que \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son excluidos de la integración. En el caso de sistemas espacialmente homogéneos, la separación relativa es significativa, por lo tanto, lleva a una suma sobre pares de átomos:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{2V}{N_m^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (3.3.2)$$

donde V es el volumen del sistema, N_m es el número de partículas, \mathbf{r}_{ij} es el vector entre las partículas i y j , y δ representa una operación de conteo.

El comportamiento de $g(\mathbf{r})$ con respecto a una distancia \mathbf{r} forman una curva que es dependiente del estado de agregación en el que se encuentra el sistema. Para un líquido, las partículas se mueven más lento con respecto de un sistema gaseoso, donde las partículas se mueven libremente; por lo cual la forma de la curva de la FDR estará definida por varios picos, donde el primer pico es delgado y más alto que el segundo pico debido a que existe una mayor probabilidad de encontrar partículas a una región acotada. En un sistema en estado gaseoso la FDR solo presenta un pico más suave, seguido de una línea, hasta alcanzar el valor de $g(\mathbf{r})=1$. Para obtener la estructura en bulto del LI se calcularon las FDR para diferentes combinaciones de interacciones par, tanto en DME como en DMFE.

En DME las FDR se usaron para validar el estado de agregación en el que se encuentra el LI a condiciones ambiente ($T=298.15$ K, $P=0.1$ MPa). Se calcularon las interacciones par entre catión y anión, para lograrlo se calculó la FDR para un par de moléculas iónicas, y se tomó en cuenta la partícula más cercana al centro de masa.

Las interacciones que se obtuvieron fueron catión-catión, anión-anión y catión-anión. Además de obtener las interacciones de los cationes y aniones, se calcularon las FDR donde se generan las interacciones más fuertes, como los HBs. Las interacciones par fueron $(\mathbf{C}_{\text{catión}} - \mathbf{N}_{\text{anión}})$, $(\mathbf{C}_{\text{catión}} - \mathbf{O}_{\text{anión}})$, $(\mathbf{H}_{\text{catión}} - \mathbf{N}_{\text{anión}})$ y $(\mathbf{H}_{\text{catión}} - \mathbf{O}_{\text{anión}})$.

En DMFE se calcularon las mismas interacciones que en DME, sólo que en este caso se utilizó para observar cómo se ven afectadas las interacciones al ser sometidas a un esfuerzo de corte.

3.3.2. Factor de estructura

Una de las ventajas más importantes de usar DM es no sólo poder predecir propiedades físicas directamente de un modelo de interacción molecular, sino también acceder a la estructura a niveles moleculares, algo que es difícil de conseguir con técnicas experimentales. En los LIs las características estructurales muestran un ordenamiento de parte de los cationes y aniones debido a su carga; sin embargo, no se ha prestado mucha atención en el ambiente local alrededor de los HBs y de las cadenas alquílicas laterales de los cationes.

En este trabajo se empleó un código⁷¹ modificado para determinar el factor de estructura de cadenas poliméricas, haciendo la consideración de la cadena alquílica lateral de catión y el tamaño del anión. Por lo tanto, se hizo una analogía de los iones del LI como monómeros.

El factor de estructura $S(\mathbf{k})$ se define como la función de autocorrelación:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (3.3.3)$$

donde

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.3.4)$$

es la transformada de Fourier de la densidad microscópica (total) y \mathbf{r}_j indica la posición de la partícula j , con $1 \leq j \leq N$. Esta ecuación, junto con la identidad de Euler $\exp(\pm ia) = \cos(a) \pm i \operatorname{sen}(a)$ permiten el cálculo de factores de estructura estático en simulación molecular. El vector mínimo \mathbf{k} para una caja de longitud L para el sistema de N partículas es $(2\pi/L)$ ⁷² y por lo tanto, los componentes del vector de \mathbf{k} están restringidos, debido a las condiciones de frontera periódicas, a múltiplos de $(2\pi/L)$. Si \mathbf{k} tiene sólo componentes x e y , entonces:

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} = n_x \left(\frac{2\pi}{L}\right) \hat{\mathbf{x}} + n_y \left(\frac{2\pi}{L}\right) \hat{\mathbf{y}} \quad (3.3.5)$$

donde n_x y n_y son números enteros.

El factor de estructura se puede medir directamente a través de experimentos de dispersión de la radiación; en particular, de dispersión de luz estática (SLS).

Esta técnica experimental ha sido una herramienta útil para explicar la estructura molecular de los materiales y soluciones poliméricas. Se ha utilizado para determinar las fluctuaciones de densidad de un sistema debido a la perturbación de luz externa con una longitud de onda de $2\pi/k$.⁷¹

La siguiente ecuación está dada por Teraoka,⁷³ y muestra la intensidad de dispersión $I(\mathbf{k})$ de “cadenas poliméricas” a bajas concentraciones, donde estas están separadas unas de las otras:

$$\frac{I(\mathbf{k})}{I_0} = \frac{\pi}{\lambda^4} \frac{\alpha^2}{\epsilon_0^2} \frac{1}{r^2} n_p \sum_{i,j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (3.3.6)$$

donde I_0 es la intensidad del haz de luz incidente, λ es la longitud de onda de la luz, α es la polarizabilidad de los monómeros de la cadena, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío y n_p es el número de cadenas. El factor de la sumatoria en la Ecuación (3.3.6) dividido entre N es conocido como factor de estructura estático $S_1(\mathbf{k})$ para una sola cadena:

$$S_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (3.3.7)$$

donde \mathbf{k} es el vector de dispersión que es la diferencia entre el vector de onda del haz disperso \mathbf{k}_s y el vector de onda del haz incidente \mathbf{k}_o . El factor de estructura estático también conocido como factor de dispersión puede aplicarse para concentraciones finitas:

$$S(\mathbf{k}) = S_1(\mathbf{k}) + \frac{n_p}{N} \sum_{i,j=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{1i} - \mathbf{r}_{2j})] \rangle \quad (3.3.8)$$

donde el segundo termino se debe a las correlaciones entre diferentes cadenas. A bajas concentraciones, el promedio estadístico para diferentes cadenas es casi cero, y $S(\mathbf{k})$ se convierte a $S_1(\mathbf{k})$.

3.4. Caracterización de HBs

Algunos autores le atribuyen a los puentes de hidrógeno los valores altos de viscosidad en LIs.⁷⁴ En los dos campos de fuerza del LI, el anillo imidazolio del catión contiene tres átomos de hidrógeno, los cuales se consideran donadores potenciales, como lo demostraron Zhao y col.,⁵⁸ al generar un mapa de los potenciales electrostáticos del catión. De esta manera los hidrógenos H_R , H_{T1} y H_{T2} (Fig. 3.2) son considerados como donadores y los átomos de oxígeno del anión como aceptores. En CFH los hidrógenos H_{T1} y H_{T2} tienen los mismos parámetros, así que este campo de fuerza los considera del mismo tipo, por esta razón se nombraron H_T para identificarlos.

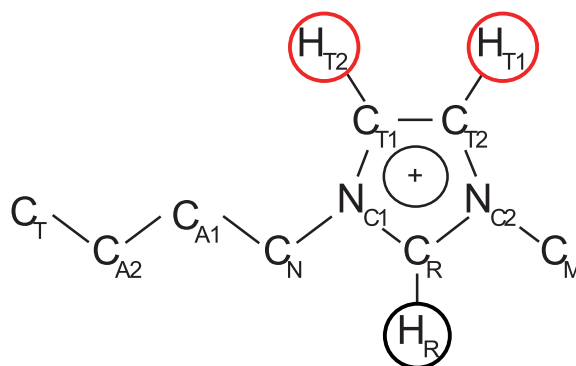


Figura 3.2: Los círculos marcan los hidrógenos H_R , H_{T1} y H_{T2} en el catión del LI. En CFH los hidrógenos dentro de los círculos rojos se representan como un mismo tipo, H_T .

Se realizó un análisis de la naturaleza del HB tipo C-H \cdots O. De acuerdo con Desiraju y Steiner⁷⁵ los elementos que lo conforman generan un HB del tipo débil. Para tener clara la idea entre un HB fuerte y un HB débil hay que mencionar que la fuerza que se genera en un HB fuerte es mucho mayor a la fuerza de interacción de van Der Waals y un HB débil no. Los HBs débiles se generan en un intervalo de distancia de 2.0 a 3.0 Å, y ángulos entre C-H \cdots O que se encuentran en un intervalo de 90° a 180° y con una energía de interacción H \cdots O menor a -4.0 kcal/mol. Hay que tener en cuenta que estos valores son especificados en cristalografía.

Para entender la formación de HBs en los líquidos, se han desarrollado varias definiciones útiles para la distancia entre H \cdots X⁻. En algunos estudios de los LIs^{58,59}

se ha usado como criterio un límite de distancia, el cual debe ser igual o menor que el primer mínimo de las curvas en la FDR de $H \cdots O$.

En este trabajo se usó el mismo criterio para seleccionar los HBs en los dos diferentes campos de fuerza. Para TA se obtuvieron las FDR de $H_R \cdots O$, $H_{T1} \cdots O$ y $H_{T2} \cdots O$. En el caso de CFH, fueron para $H_R \cdots O$ y $H_T \cdots O$. Las FDR de $H \cdots O$ se muestran en la Figura 3.3.

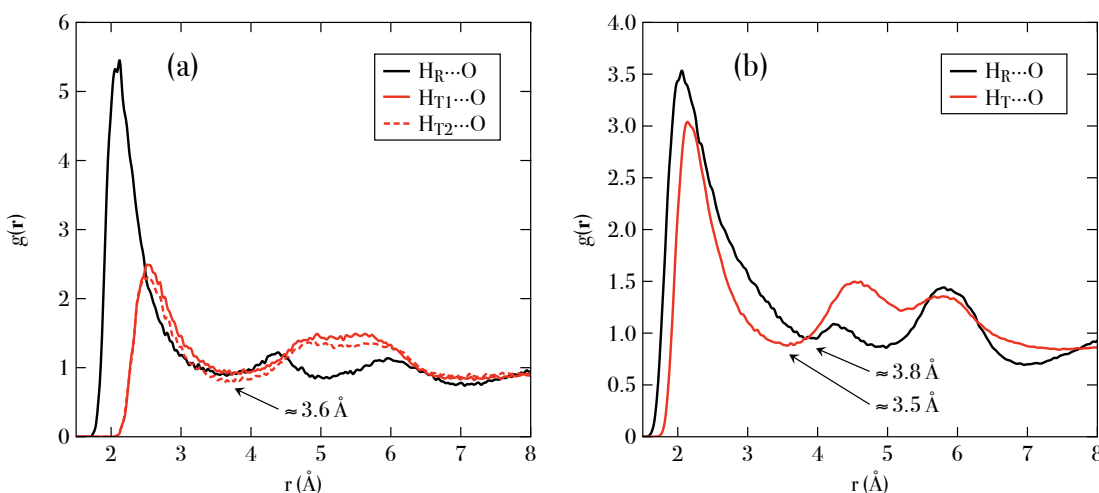


Figura 3.3: Funciones de Distribución Radial (FDR) para $H \cdots O$ en los campos de fuerza (a) TA y (b) CFH. Las curvas de la FDR presentan picos alrededor de 2.1 y 2.5 Å, lo que sugiere la existencia de HBs.

Las distancias límite entre donador y aceptor fueron las mismas en los tres hidrógenos en TA, 3.6 Å. En Figura 3.3-a se puede observar que H_R tiene un mayor valor de $g(\mathbf{r})$ con respecto a H_{T1} y H_{T2} , por lo que tiene mayor probabilidad de formar HBs. Además el primer pico de la curva de la FDR en H_R se forma a una distancia menor que los otros dos hidrógenos.

En cambio, en CFH (Fig. 3.3-b), los primeros picos de las curvas en la FDR de ambos hidrógenos es similar, al igual que el valor de $g(\mathbf{r})$. Sin embargo, en este campo de fuerza, los hidrógenos tuvieron valores diferentes en el límite de distancia, 3.8 Å para $H_R \cdots O$ y 3.5 Å para $H_T \cdots O$. La variación en $g(\mathbf{r})$ y los diferentes límites de distancia en las FDR en los dos campos de fuerza, se deben a los parámetros de cada potencial.

Después de haber impuesto un criterio de distancia, se determinó la distribución

de los ángulos. Al igual que el criterio de distancia, existe un límite para los ángulos, en este estudio se usó un intervalo de 90° a 180° , siguiendo los criterios que se consideran en un HB del tipo débil. Este criterio se aplicó en los donadores y aceptores de ambos campos de fuerza.

El procedimiento para determinar el número de HBs varió con respecto al campo de fuerza. El método que se utilizó para TA consistió en tomar las posiciones (x, y, z) de los sitios que conforman el HB en cada 1.0×10^4 pasos de un total de 1.0×10^6 pasos. El análisis se realizó mediante un código en Matlab usando los criterios geométricos. El código se puede consultar en el Apéndice A.1.

Para CFH fue un poco más complicado, ya que el método que se siguió, fue con la intención de obtener las energías de interacción de cada HB. Se tomaron las posiciones de los sitios que conforman el HB después del período de equilibración en NVT. Los sitios que correspondían a un HB de acuerdo con los criterios antes mencionados, se sometían nuevamente a una simulación para obtener las energías de interacción. Una vez concluidas las simulaciones, se tomaron los últimos 1.0×10^6 pasos para someterlo a un nuevo análisis cada 1.0×10^4 pasos, y establecer que los sitios seguían generando HBs. En la Figura A.1, se esquematiza el procedimiento. El código en Matlab es similar al que se usó en TA, sin embargo el enfoque fue distinto, en el cual se siguió el comportamiento de los HBs establecidos durante un período de tiempo.

3.5. Reología

Para determinar el comportamiento reológico del LI a temperatura ambiente (298.15 K), se usó DMFE en un ensamble NVT junto con el algoritmo SLLD^{76,77} para un flujo de corte homogéneo en el sistema. Se usó un termostato Nosé-Hoover^{78,79} para mantener constante la temperatura durante las simulaciones. Las ecuaciones de movimiento del algoritmo SLLD son:

$$\dot{\mathbf{q}}_{ia} = \frac{\mathbf{p}_{ia}}{m_{ia}} + \mathbf{q}_{ia} \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (3.5.1)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_{ia} = \mathbf{F}_{ia} - \mathbf{p}_{ia} \cdot \nabla \mathbf{u} - \mathbf{p}_{ia} \quad (3.5.2)$$

donde \mathbf{q}_{ia} , \mathbf{p}_{ia} , m_{ia} , \mathbf{F}_{ia} representan la posición, el momentum, la masa y el vector de fuerza, respectivamente, de la partícula a en la molécula i y $\mathbf{u} = (u_x, 0, 0)$ con $u_x = \dot{\gamma}y$ es el campo de velocidad correspondiente al flujo tipo Couette,⁸⁰ donde $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte.

El tensor de presión \mathbf{P} esta dado por la suma de las contribuciones sitio por sitio:⁷¹

$$P_{kl} = -\frac{1}{V} \left[\sum_i \frac{p_{ki}p_{li}}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} r_{kij} F_{lij} \right] \quad (3.5.3)$$

donde P_{kl} es el componente del tensor de presión que actúa a lo largo de la dirección l a través de un plano normal al eje k , p_{ki} y p_{li} son los componentes k y l del momentum de la partícula i y m_i es su masa asociada. Además, V es el volumen del sistema, r_{kij} es el componente k de la distancia r_{ij} y F_{lij} es el componente l de la fuerza resultante de la interacción entre las partículas de i y j .

La viscosidad de corte η , esta definida como:

$$\eta = -\frac{\langle P_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}} \quad (3.5.4)$$

Las simulaciones en DMFE se realizaron usando una caja triclínica, la cual fue deformada a causa de la aplicación de un esfuerzo de corte. El flujo Couette se desarrolla en la dirección x , mientras que el gradiente de velocidad actúa en la dirección y .

Los pasos de integración se eligieron conforme al tiempo de relajación rotacional que requiere el sistema, el cual es dependiente del tamaño de las moléculas⁸¹ y homólogo al tiempo de desenredo (*disentanglement time*) de los polímeros.⁸² Los pasos de integración y la tasa de corte $\dot{\gamma}$ (en unidades reducidas) se muestran en la Tabla 3.1.

3.6. Sistema

Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el software LAMMPS.⁸³ La configuración inicial fue creada en el software Medea⁸⁴ en una caja cúbica, de un tamaño más grande al que corresponde la densidad. En la Tabla 3.2 se muestran los condicio-

Tabla 3.1: Pasos de integración con respecto a $\dot{\gamma}$

$\dot{\gamma}$	No. de PI / $\times 10^{-6}$	$\dot{\gamma}$	No. de PI / $\times 10^{-6}$
3	2.0	3×10^{-2}	18.0
1	2.6	1×10^{-2}	20.0
9×10^{-1}	3.0	9×10^{-3}	22.0
5×10^{-1}	4.0	4×10^{-3}	24.0
3×10^{-1}	4.6	2×10^{-3}	26.0
1×10^{-1}	10.0	8×10^{-4}	28.0
9×10^{-2}	13.0	4×10^{-4}	30.0
5×10^{-2}	16.0	2×10^{-4}	32.0

nes usadas en la validación de los dos campos de fuerza utilizados, en comparación con las empleadas por Logotheti y col.⁶² y Zhong y col.⁶³

Tabla 3.2: Comparación de las condiciones de simulación para el LI

Condiciones	Logotheti y col.	Zhong y col.	Este trabajo	
			TA	CFH
Temperatura	298.15 K	298 K	298.15 K	
Presión	0.1 MPa	0.1 MPa	0.1 MPa	
Número de pares	100	150	50	
Ensamblés				
NPT				
Tiempo de simulación	1-5 ns	7 ns	0.5 ns	0.5 ns
Tamaño de paso	(1-2-4) fs rESPA ^a	2 fs	0.005 fs	0.005 fs
NVT				
Tiempo de simulación	-	10 ns	1 ns	1.5 ns
Tamaño de paso	-	2 fs	1 fs	0.01 fs

^arESPA es un algoritmo de paso de tiempo múltiple, donde los términos corresponden a las interacciones de enlaces, de van der Waals y electrostáticas, respectivamente.⁸⁵

La densidad y el coeficiente de expansión térmica se calcularon en un ensamble NPT, y el coeficiente de autodifusión en un ensamble NVT. En todas las simulaciones se emplearon condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones.

3.7. Análisis de puentes de hidrógeno usando métodos basados en mecánica cuántica

Para investigar las interacciones no-covalentes en el LI usando métodos QM es necesario obtener pares catión-anión representativos. Estos pares se extrajeron de las simulaciones de DM en el campo de fuerza TA. El análisis cualitativo y cuantitativo de las interacciones inter-moleculares de los pares iónicos se realizaron mediante análisis NCI y análisis de descomposición de energía (EDA) a través de SAPT, respectivamente.

3.7.1. Análisis de cúmulos para obtener pares representativos

Después de la validación de TA, se incrementó el tiempo de simulación en el ensamble NVT durante un período de 11 ns (equilibración) a las mismas condiciones (298.15 K y 0.1 MPa). Se empleó 1 ns para realizar los cálculos después del período de equilibración. Los pares iónicos fueron seleccionados en base al criterio de HB débil⁷⁵ e identificados usando el primer mínimo en cada una de las curvas de FDR (Fig. 3.3-a) para los pares donador-aceptor del HB descritos anteriormente.

El análisis de la formación de HBs utilizando los criterios anteriores para la simulación en MD resultó en un total de 9886 HBs, donde el 44.68% pertenece a H_R, como se muestra en la Tabla 3.3. Los promedios y desviaciones estándar para las distancias y ángulos de HBs también son presentados.

Tabla 3.3: Número de puentes de hidrógeno obtenidos en 1 ns

Donador	No. de HBs promedio	Promedio		D.E ^a	
		<i>d</i> ^b	<i>a</i> ^c	<i>d</i>	<i>a</i>
H _R	43.7	2.53	130.47	0.45	21.93
H _{T1}	28.1	2.83	127.85	0.35	25.67
H _{T2}	26.0	2.84	133.3	0.37	27.87

^aDesviación estándar

^bDistancia (Å)

^cÁngulo (°)

Subsecuentemente, se realizó un análisis de cúmulos para obtener las estructuras representativas para los pares catión-anión, donde los HBs aparecen. El análisis de

cluster *k-means* se realizó para seleccionar los ángulos y distancias de estos HBs.

El método de análisis de cluster *k-means*⁸⁶ está basado en la localización de los centroides para los cúmulos de ángulos y distancias. Se analizaron todos los HBs que aparecen cada 10 ps por un tiempo de 1 ns. En cada uno de los intervalos se localizaron 10 centroides (primer orden), después se aplicó un segundo análisis a los centroides encontrados al inicio (segundo orden). El análisis para cada donador se representan en la Figura 3.4. Los centroides de los HBs para el donador H_R muestran un intervalo de distancia de [2.2–2.9] Å y [2.7–3.0] Å para los otros dos donadores, H_{T1} and H_{T2} . La Figura B.1 muestra las 30 configuraciones (10 en cada donador) para los pares iónicos representativos donde los HBs corresponden a los centroides obtenidos.

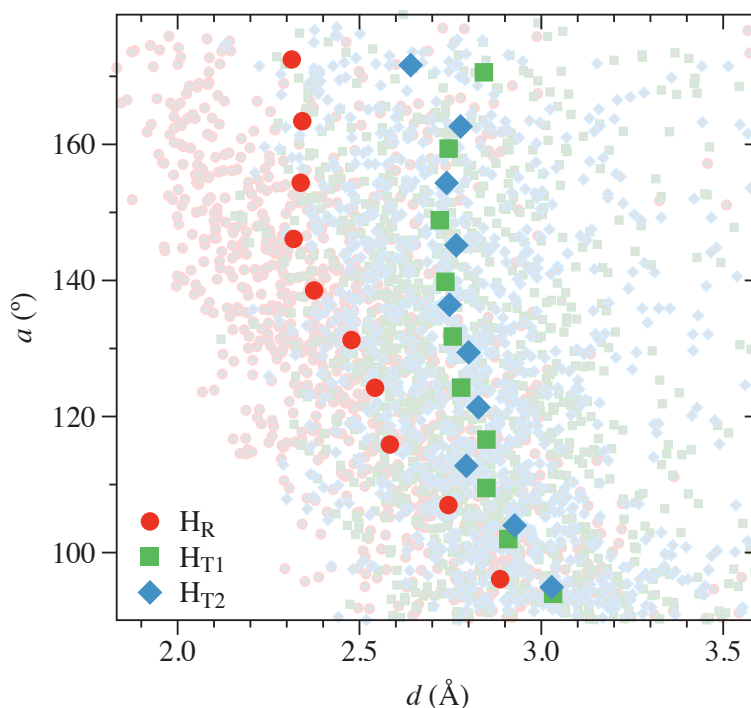


Figura 3.4: Localización de segundo orden de los centroides de distancia y ángulos para todos los HBs obtenidos. Los círculos, cuadros y diamantes pequeños son los centroides de primer orden para los donadores H_R , H_{T1} y H_{T2} , respectivamente. La localización de centroides de primer orden fue calculada cada 10 ps. Los círculos, cuadros y diamantes de mayor tamaño son los centroides de segundo orden para los centroides de primer orden.

3.7.2. Interacciones no-covalentes NCI

Con el fin de entender la presencia de HBs en el LI, se realizó un análisis NCI usando el paquete computacional NCIPLOT.^{30,87} Este programa ofrece una aproximación de interacciones atractivas, débiles y repulsivas basadas en la densidad electrónica y sus derivadas. NCI puede ser un indicativo del gradiente de contribución generalizado para el GGA (Generalized Gradient Approximation) del intercambio de energía, E_X^{GGA} , de DFT (Density Functional Theory):

$$E_X^{GGA} - E_X^{LDA} = - \sum \int F(s) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.7.1)$$

donde $F(s)$ es una función del gradiente de densidad reducido (RDG) s , para un spin dado. El gradiente de densidad reducido explica las no homogeneidades de densidad local:

$$s = \frac{1}{C_F} \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \quad (3.7.2)$$

donde $C_F = 2(3\pi^2)^{1/3}$ es una constante, el gradiente es $\nabla \rho = -2\alpha\rho$ y el exponente 4/3 de la densidad garantiza que s es una cantidad adimensional. El efecto de la unión sobre RDG es especialmente fácil de visualizar cuando s se representa en función de la densidad.

En un espacio tridimensional, RDG a bajas densidades aparece como regiones de colores (isosuperficies). Estas regiones se definen como interacciones atractivas fuertes (azul), interacciones débiles (verdes) e interacciones repulsivas fuertes (rojo). El programa de visualización molecular, VDM⁸⁸ (Visual Molecular Dynamics), fue usado para observar las isosuperficies que se generaron.

3.7.3. Cálculos en SAPT

El EDA para cada par iónico fue realizado usando el formalismo de SAPT implementado en el conjunto de programas *ab initio* de química cuántica PSI4.^{89,90} Todas las interacciones inter-moleculares para cada par iónico fue calculado con el segundo orden de SAPT (SAPT2) y FSAPT con el conjunto de bases 6-311+G(d,p). Además, los cálculos en SAPT0 fueron realizados para los dímeros completos para

comparar con los resultados de SAPT2. En pocas palabras, SAPT permite obtener la descomposición de la energía total de interacción inter-molecular (E_{total}) en varios componentes físicamente significativas dependiendo de la perturbación del orden. Además, SAPT^{91,92} por Fragmentos (FSAPT) ha sido desarrollado recientemente, para posibilitar los cálculos de las interacciones inter-moleculares por fragmentos de las interacciones en los pares iónicos usando el nivel de SAPT0. Los términos que incluye SAPT0²⁹ están definidos en la siguiente ecuación:

$$E_{IE}^{SAPT0} = [E_{elst}]_{elst} + [E_{exch}]_{exch} + [E_{ind,r} + E_{ind-exch,r} + E_{HF}]_{ind} + [E_{disp} + E_{exch-disp}]_{disp} \quad (3.7.3)$$

donde E_{elst} , E_{exch} , E_{ind} , y E_{disp} son las energías electrostáticas, de intercambio, de inducción y de dispersión, respectivamente. E_{HF} es un término que toma en cuenta los efectos de inducción de alto orden, calculado en el nivel de Hartree-Fock. SAPT2,⁹³ mejora la exactitud de las interacciones inter-moleculares añadiendo términos de segundo orden (E_{elst} , E_{exch} y E_{ind}).⁹⁴

$$E_{IE}^{SAPT2} = E_{IE}^{SAPT0} + [E_{elst,r}^{(12)}]_{elst} + [E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)}]_{exch} + [E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)}]_{ind} \quad (3.7.4)$$

Los detalles de las definiciones de la ecuaciones (3.7.3) y (3.7.4) pueden ser encontrados en las referencias 95,96, respectivamente. Los cálculos en FSAPT fueron usados para estudiar los HBs por grupos funcionales. Las energías de interacción fueron entre el anillo imidazolio y los grupos sulfonilos. Todos los cálculos de SAPT y FSAPT reportados en este trabajo se llevaron a cabo con PSI4.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Validación de campos de fuerza con un sistema de 50 pares ionicos

Se realizó una comparación entre datos experimentales, datos obtenidos por Logotheti y col.⁶² y los resultados obtenidos en este trabajo empleando los diferentes campos de fuerza, estos se pueden observar en la Tabla 4.1. Los promediados de los resultados y las desviaciones estándar se obtuvieron con RStudio⁹⁷, con la finalidad de validar los campos de fuerza.

Tabla 4.1: Densidades, coeficientes de expansión y coeficientes de autodifusión del LI a 298.15 K obtenidos para los sistemas de 50 pares de iones.

Inf. Experimental ^{98,99}		Logotheti y col.		Sistema TA-50		Sistema CFH-50	
ρ ^a	D.E ^b	ρ	D.E	ρ	D.E	ρ	D.E
1.436	-	1.452	0.003	1.4322	0.0382	1.4523	0.0338
a_p ^c	D.E	a_p	D.E	a_p	D.E	a_p	D.E
0.000636	-	0.000788	-	0.003864	0.1487	0.000256	0.1850
D_c ^d	D_a ^e	D_c	D_a	D_c	D_a	D_c	D_a
2.74×10^{-7}	1.9×10^{-7}	2×10^{-7}	1.48×10^{-7}	6.02×10^{-7}	5.84×10^{-7}	5.92×10^{-7}	3.78×10^{-7}

^aDensidad (gr/cm^3)

^bDesviación Estándar

^cCoef. de expansión (K^{-1})

^dCoef. de autodifusión del catión (cm^2/s)

^eCoef. de autodifusión del anión (cm^2/s)

La predicción de la densidad fue buena en ambos sistemas, con los dos campos de fuerza se obtuvo una desviación de aproximadamente 3.0 %. Sin embargo, en el sistema TA se obtuvo una diferencia del 2.6×10^{-3} con respecto al valor experimental, mientras que el sistema CFH fue de 0.0113. El valor del coeficiente de expansión en el sistema TA está por encima del valor experimental y en el sistema CFH el valor obtenido se encuentra dentro del orden de magnitud, pero, en ambos casos la desviación es mayor al 10 %. Los valores del coeficiente de autodifusión están por encima de los valores experimentales, esto se debe tal vez al tamaño del sistema. Las diferencias entre los resultados obtenidos con respecto a Logotheti y col.⁶² se deben principalmente que se usó la mitad de pares iónicos y un tiempo diferente de simulación.

Se hizo una comparación del tiempo de cómputo empleado para los dos diferentes campos de fuerza. Para TA fue aproximadamente de 169 hrs mientras que para CFH fue de 42 hrs del tiempo real, en ambos casos se usaron 6 procesadores Intel Xeon de 2.30GHz en paralelo. Era esperado que se obtuviera un tiempo menor de simulación en el CFH, debido al menor número de sitios. Por esta razón y por la similitud para predecir las propiedades entre los dos campos de fuerza, se realizó un segundo caso de estudio para mejorar el cálculo de las propiedades, usando únicamente el CFH.

4.2. Sistema de 150 pares ionicos usando CFH

Se incrementó el tamaño del sistema a 150 pares de iones en CFH. Para el ensamble NPT se mantuvo el mismo paso de tiempo que en el primer caso y se modificó el paso de tiempo en el ensamble NVT a 0.08 fs. El tiempo de simulación en el ensamble NPT fue de 1.0 ns y para NVT fue de 2.4 ns. El segundo caso de estudio se realizó con la finalidad de mejorar los resultados del coeficiente de expansión y en particular el coeficiente de autodifusión.

Los resultados obtenidos en el segundo caso de estudio se muestran en la Tabla 4.2, esta vez se compararon con los valores experimentales y con los reportados por Zhong y col.⁶³

La densidad que se obtuvo en el sistema de 150 pares de iones no tuvo un cambio significativo en comparación al valor que se obtuvo en el primer caso, sin embargo

Tabla 4.2: Densidades, coeficientes de expansión y coeficientes de autodifusión del LI a 298.15 K obtenidos en el sistema 150 pares de iones.

Inf. Experimental ^{98,99}		Zhong y col.		Sistema CFH-150	
ρ	D.E	ρ	D.E	ρ	D.E
1.436	-	1.445	-	1.452047	0.008323
a_p	D.E	a_p	D.E	a_p	D.E
0.000636	-	0.00062	-	0.000726	0.10254
D_c	D_a	D_c	D_a	D_c	D_a
2.74×10^{-7}	1.9×10^{-7}	-	-	2.10×10^{-7}	1.33×10^{-7}

la desviación estándar disminuyó.

El valor del coeficiente de expansión del sistema de 150 pares iones se acercó considerablemente al valor experimental, en él se obtuvo un error del 14.15 %.

Zhong y col.⁶³ no reportan valores para el coeficiente de autodifusión, por lo tanto la comparación fue entre los valores experimentales y los reportados por Logotheti y col.⁶², que se muestran en la Tabla 4.1. Los valores del coeficiente de autodifusión se acercaron más a los valores experimentales donde el porcentaje de error fue de 23.4 % y 30.0 % para el catión y el anión, respectivamente. Además, se encontró que los valores que se obtuvieron son semejantes a los reportados por Logotheti y col.⁶² donde el porcentaje de error fue de 5.0 % y 10.1 % para el catión y el anión, respectivamente.

Para determinar el coeficiente de autodifusión D se definió una etapa de equilibración y una etapa de producción. La etapa de equilibración se consideró como la primer pendiente que forman los valores del DMC y la etapa de producción donde comienza el cambio de pendiente. En la Figura 4.1 se muestra el comportamiento del DMC en una porción del tiempo donde se observa el cambio de pendiente.

A partir de este punto se obtuvo la pendiente los valores del DMC para el catión y el anión para determinar D . Los resultados que se obtuvieron son cercanos a los experimentales y a los reportados por Logotheti y col.⁶² En la etapa de producción las líneas de ajuste para los valores del DMC muestran una pendiente de 1×10^{-5} y 8×10^{-6} para el catión (rojo) y el anión (azul), respectivamente. Este comportamiento y los valores de D pueden estar relacionados con las interacciones electrostáticas entre cationes y aniones, donde los HBs previenen que los LIs se difundan más rápido que otros compuestos.

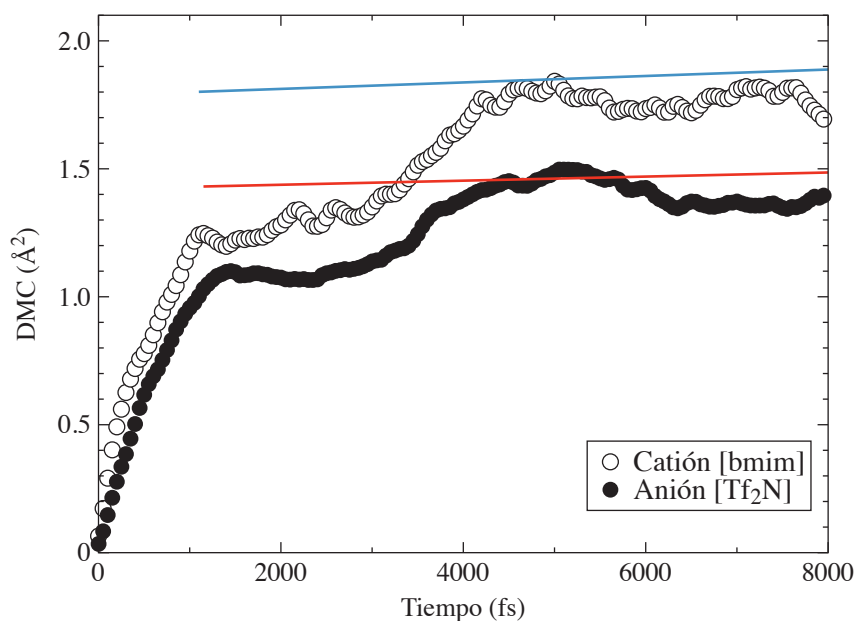


Figura 4.1: Vectores del desplazamiento cuadrado total del catión (○) y anión (●) en un tiempo de 8000 fs. La línea azul representa el ajuste de los valores de DMC para el catión y la línea roja para el anión.

4.3. Conformación estructural del LI en el Campo de Fuerza Híbrido

En un líquido iónico, las interacciones catión-anión están determinadas por propiedades electrostáticas, fuerzas de Van der Waals y propiedades geométricas de los cationes y aniones. Estas interacciones conforman, sin duda, la estructura en volumen de los LIs. En este trabajo se realizó un análisis detallado de la estructura en volumen de los LIs usando la FDR en DME y DMFE. Debido al tiempo de cómputo, los cálculos se realizaron en el CFH.

Las FDR se calcularon utilizando los sitios cercanos al centro de masa de cada uno de los iones: catión y anión (Figura 4.2). Para analizar las FDR se tomaron en cuenta los átomos cercanos al CDM de cada ion y sobre ellos se realizó el cálculo de las interacciones. En el caso del catión se consideraron 3 sitios C_R , N_C y C_{N2} que corresponden a un carbono del anillo imidazolio, un nitrógeno del anillo imidazolio y el primer carbono de la cadena alquílica, respectivamente; y para el anión se consideró

sólo un sitio N_A , el nitrógeno central del anión.

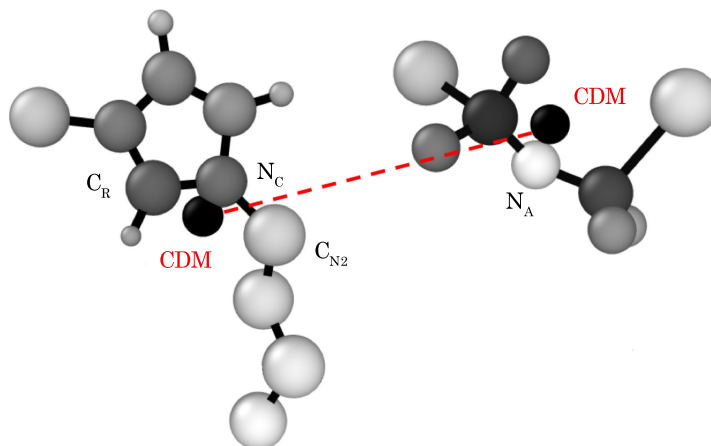


Figura 4.2: Representación del CDM para cada uno de los iones del LI, catión [bmim] y anión [Tf₂N].

En la Figura 4.3-a, se muestran las FDR en equilibrio para el anión-anión, catión-anión y catión-catión. En el caso de la relación catión-anión la curva de la FDR muestra un primer pico prominente a 5.1 Å indicando una preferencia sobre las interacciones anión-anión y catión-catión. También un segundo pico menos intenso aparece alrededor de 11.5 Å, este ordenamiento persiste a distancias cerca de los 20 Å o más, el cual se debe a las interacciones Coulómbicas de largo alcance. Este comportamiento se ha observado para otros LIs, en experimentación^{100,101} y simulación.^{61,102-105}

La curva de la FDR de la relación anión-anión muestra un primer pico en 9.0 Å (Figura 4.3-a), y un segundo pico en 15.6 Å. Finalmente, la curva de la FDR de la relación catión-catión muestra su primer pico en 5.8 Å con una baja intensidad comparada con los otros dos. El comportamiento que se genera en este sistema muestra un ligero incremento de $g(\mathbf{r})$, el segundo pico se genera en el intervalo de distancia de 8 a 10 Å y el tercero de 12 a 16 Å.

La FDR permite identificar indirectamente las interacciones entre cationes y aniones, además, da indicios del comportamiento espacial. Por ejemplo el caso del grupo catión-catión, aún cuando el primer pico tiene una altura menor de 1.0, en general

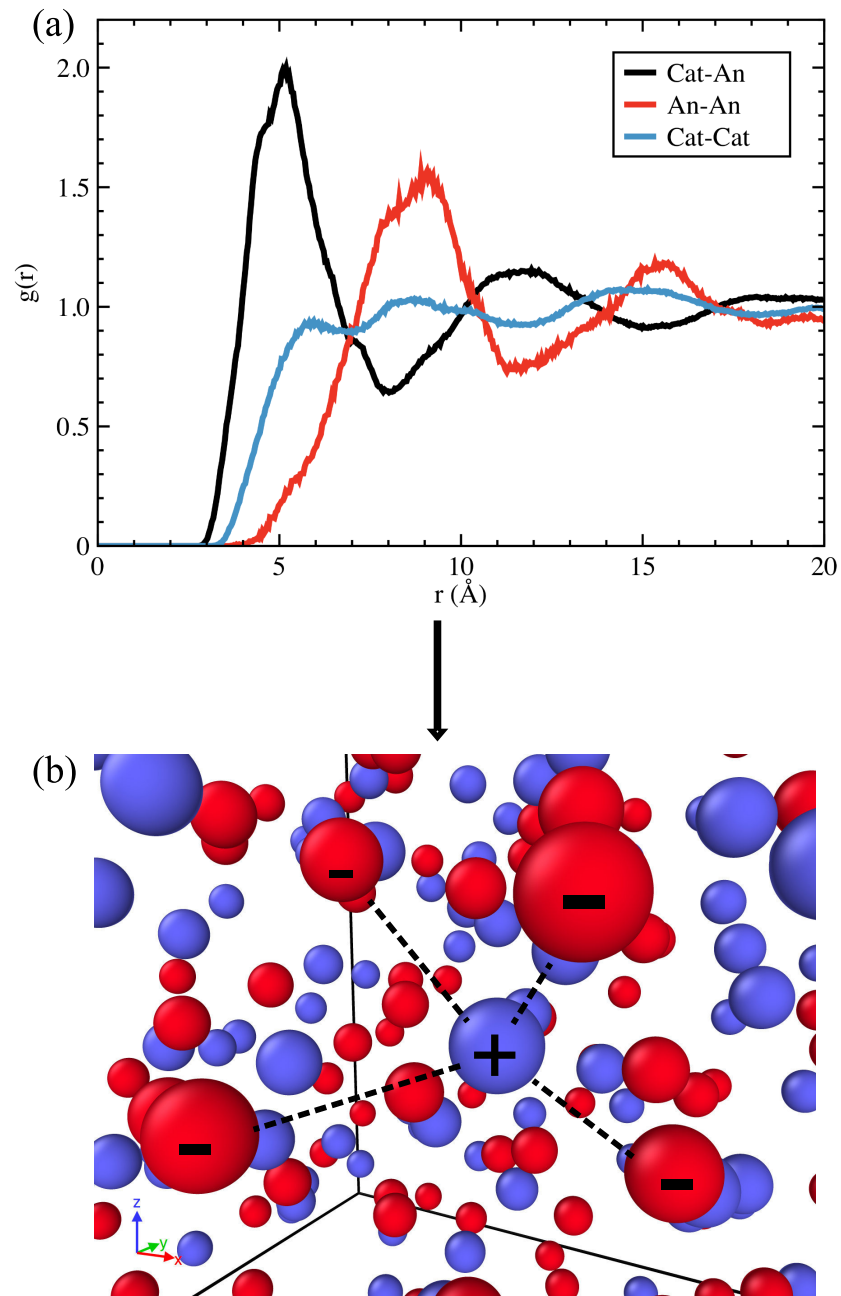


Figura 4.3: (a) Función de Distribución Radial (FDR) de los centros de masa promedio del LI. La línea roja representa la FDR del sistema anión-anión, la azul la del catión-catión y la negra la del catión-anión. (b) Red tridimensional formada por las interacciones de los iones.

la probabilidad se mantiene constante en al menos un radio de corte de 20 Å. Este comportamiento sugiere que los cationes mantienen la misma distancia entre ellos durante la mayor parte de la simulación. A diferencia de las interacciones anión-anión donde se generan dos picos representativos, donde el segundo se relaciona con las interacciones de largo alcance. En la Figura 4.3-a se puede apreciar este comportamiento, donde estos dos picos que se generan en este sistema, contrastan con los mínimos del sistema catión-anión. De acuerdo con Shi y Wang,¹⁰⁶ este comportamiento indica un orden en la carga local que se extiende en las capas de coordinación en los sistemas iónicos, como resultado, cada ión está rodeado de varios contraiones en la primera capa de coordinación, formando una jaula, como se muestra en la Figura 4.3-b.

4.4. Caracterización de HBs en CFH

En esta parte se presenta una caracterización de los HBs que se generaron en el LI. Los resultados del análisis de la formación de HBs utilizando los criterios geométricos en MD con CFH se muestran en la Tabla 4.3. Además de presentar los promedios de los números de HBs y desviaciones estándar los parámetros geométricos, también se muestran ángulos y energías de interacción de los HBs a diferencia de TA (Tabla 3.3).

Tabla 4.3: Número de puentes de hidrógeno, parámetros geométricos promedio, energías de interacción y desviaciones estándar obtenidos en CFH

Donador	No. de HBs	Promedio			D.E ^a		
		d^b	a^c	e^d	d	a	e
H _R	307	2.72	123.57	-4.94	0.44	16.5	1.15
H _T	430	2.71	128.94	-6.46	0.44	15.57	1.40

^aDesviación estándar

^bDistancia (Å)

^cÁngulo (°)

^dEnergía (kcal/mol)

Los resultados muestran pocas o nulas diferencias en la distancia y el ángulo promedio de los HBs que forman H_R y H_T.

La presencia de un HB generalmente está definido por los criterios de distancia y ángulo. Sin embargo, en este trabajo también se consideró la energía que se genera en cada HB. Los resultados de la energía de interacción promedio muestran una diferencia significativa entre los dos donadores de 23.5 %.

En la Figura 4.4 se muestra la distribución de la energía, $f(e)$, para $H_R \cdots O$ y $H_T \cdots O$. La distribución es similar en ambos hidrógenos; sin embargo, $e_{H_R \cdots O}$ tiene un intervalo de -6.9 a -2.73 kcal/mol y $e_{H_T \cdots O}$ de -8.62 a -4.17 kcal/mol. Los intervalos de energía atractiva de $H \cdots O$, corresponden a las cargas puntuales positivas de los hidrógenos, y negativas de los átomos de oxígeno, H_R (+0.15), H_T (+0.20) y O (-0.398).

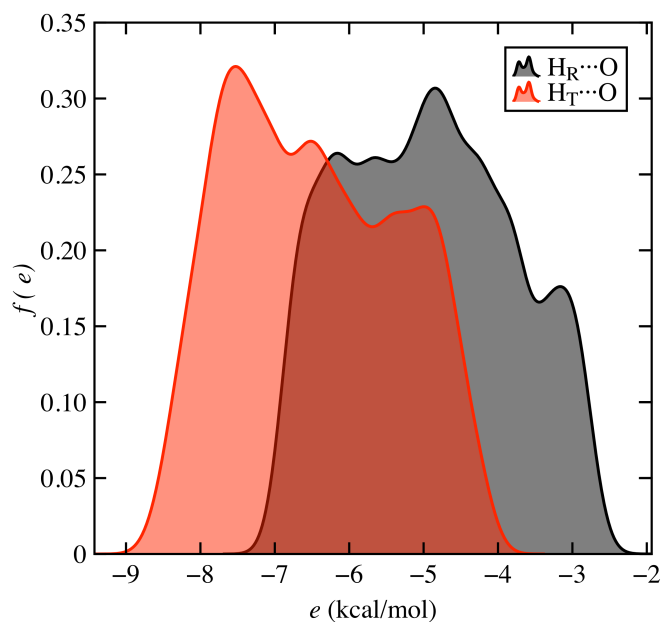


Figura 4.4: Histograma de las energías de interacción de los HBs en DME para H_R y H_T .

En la Figura 4.5 se muestran las relaciones entre la distancia-energía y ángulo-energía. En la Figura 4.5-a, se observa que la relación de distancia y energía en ambos hidrógenos forma una tendencia aproximadamente lineal. En la relación entre la energía y el ángulo (Figura 4.5-b), aún cuando se aprecia una dispersión, se puede observar que la mayoría de los valores de energía absoluta se sitúan en los ángulos cercanos a 160° . Por lo tanto, esto demuestra que no sólo en ángulos cercanos a 180° se genera una mayor energía de interacción, sino que el mayor número de HBs se

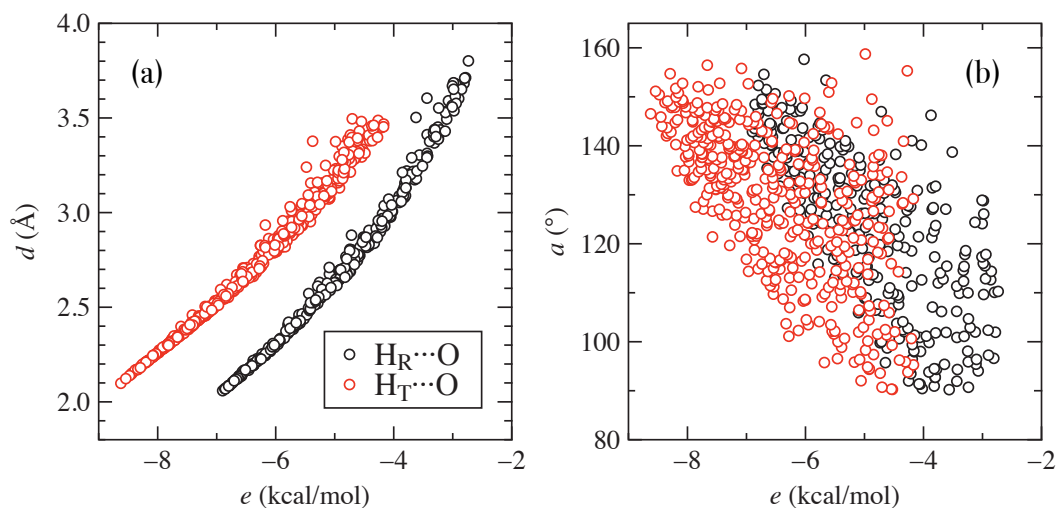


Figura 4.5: Representación gráfica de la relación entre (a) distancia-energía y (b) ángulo-energía, en los dos tipos de donadores.

genera a distancias menores a 3.0 Å y ángulos mayores de 120° para este sistema.

En promedio H_R y H_T forman 2.04 y 2.866 HBs por catión, respectivamente. Esto genera un total de 4.906 HBs. El hecho de que cada uno de los hidrógenos tenga, en promedio, más de un HB con los oxígenos del anión, sugiere el caso de HBs bifurcados (BHBs), donde un hidrógeno y al menos dos oxígenos del mismo anión, están interactuando. En la Figura 4.6 se muestra un gráfico de dispersión de ángulos a contra la distancia d , donde los HBs son representados como puntos. En distancias cortas y cerca de ángulos cercanos a 180° se forman agrupaciones de varios puntos o cúmulos. La dispersión se muestra para H_R en la Figura 4.6-a y para H_T en la Figura 4.6-b. cúmulo

En la Figura 4.6-a se aprecia un cúmulo a cortas distancias y en una región de 132° a 155°. En ángulos menores a 135° se inicia una dispersión de los puntos conforme aumenta la distancia de $H \cdots O$, hasta el límite de 3.8 Å. Es en esta región donde los puntos representan los BHBs. En la región 3.0 a 3.8 Å de la derecha, la dispersión aparece más despoblada, la cual muestra que las bifurcaciones ocurren con menos frecuencia a distancias mayores de 3.0 Å. El primer cúmulo se encuentra en una intervalo de energía de -7 a -6 kcal/mol, un segundo cúmulo, donde se generan las bifurcaciones se encuentra entre -6 a -4 kcal/mol y la zona más despoblada entre

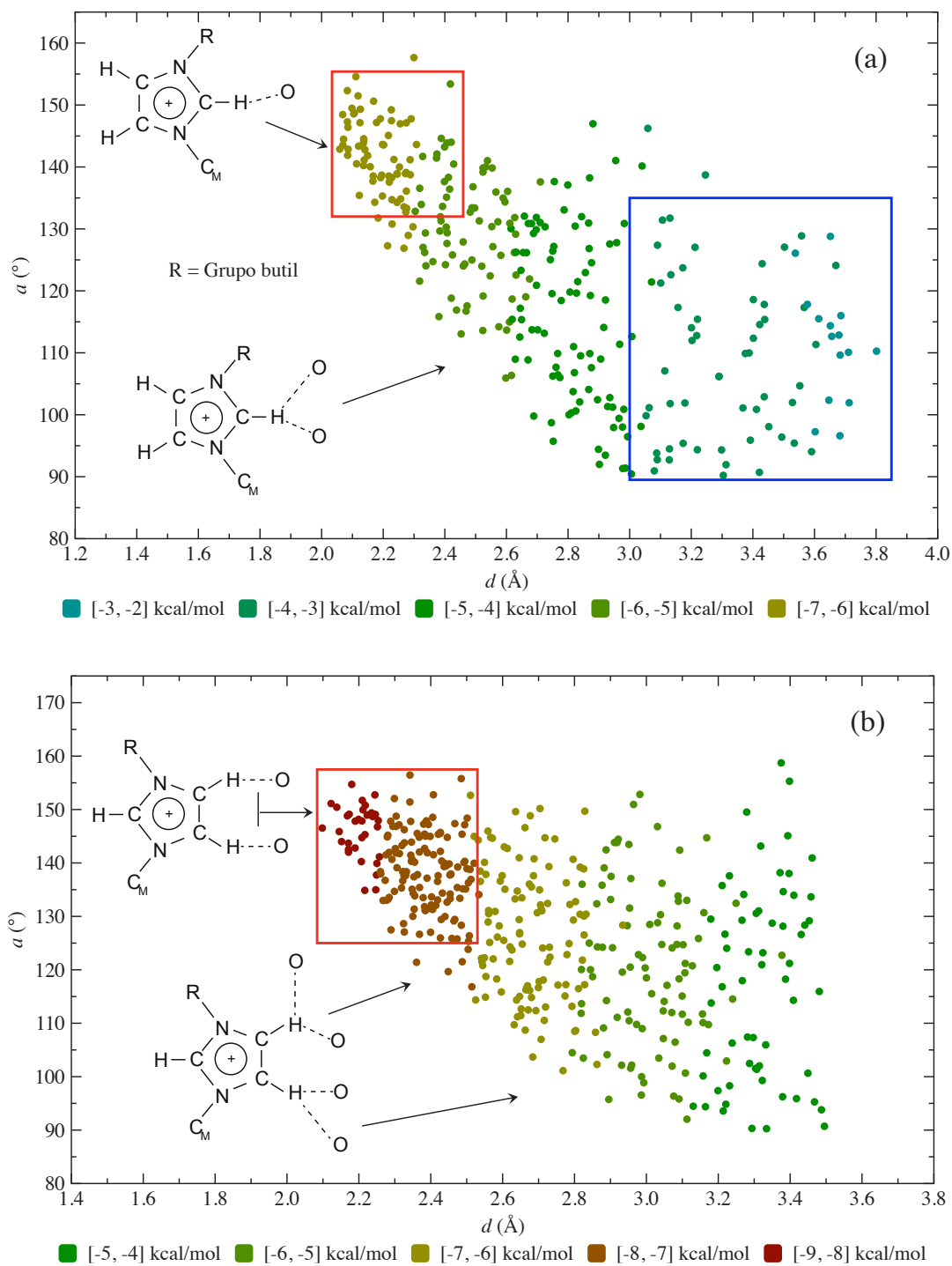


Figura 4.6: Dispersión de los HBs dentro de los parámetros geométricos para (a) H_R y (b) H_T . Los cuadros rojos encierran los cúmulos, y el cuadro azul muestra una zona despoblada.

-4 a -2 kcal/mol.

En la Figura 4.6-b, el concepto de bifurcación no sigue el mismo orden que se siguió para H_R , ya que el potencial considera ambos hidrógenos H_T del mismo tipo, entonces en todo el esquema se aprecia una dispersión poblada hasta el límite de 3.5 Å. Este comportamiento se debe a que se están considerando los dos hidrógenos en el cálculo de los HBs, esto aumentaría la dispersión al doble, ocasionando que en la región de 90° a 125° y de 2.55 a 3.5 Å se genere una doble bifurcación. Aun así se aprecia un cúmulo a cortas distancias y en una región de 125° a 160° en un intervalo de energía de -9 a -7 kcal/mol.

Las regiones en las que se forman los HBs dependen del donador, en este caso, el fragmento C-H, que está anclado al anillo imidazolio. Steiner¹⁰⁷ menciona que el grado de direccionalidad depende de la polaridad del donador y, en el caso de C-H, existe un comportamiento de direccionalidad o ángulo entre donador y aceptor, ésta disminuye conforme disminuye la polaridad de C-H, siguiendo el orden $C\equiv C-H > C=CH_2 > -CH_3$ o lo que es lo mismo, a $C(sp^1)-H > C(sp^2)-H > C(sp^3)-H$.¹⁰⁸ Los fragmentos C-H del catión corresponden a la hibridación sp^2 , esto implica que los átomos de nitrógeno enlazados a los átomos de carbono modifican la polaridad de los fragmentos C-H. Esta situación ocasiona que en ninguno de los átomos de hidrógeno se hayan generado HBs con ángulos cercanos a 180° .

De acuerdo a los resultados, el número de bifurcaciones de HBs o número promedio de HBs por catión, representan una interacción constante entre aniones y cationes, tanto por HBs como interacciones iónicas. Es importante mencionar que los HBs en el sistema forman redes tridimensionales entre todos los iones. Durante el período de tiempo del cálculo de HBs, se observó una consistencia en las interacciones según lo reportado por Skarmoutsos y col.¹⁰⁹

Las redes tridimensionales que se forman se pueden comprobar con las FDR de $H\cdots O$ para TA y CFH (Figura 3.3). Para el caso del LI en CFH, las curvas de la FDR (Figura 3.3-b) muestran más de un pico, el segundo pico para H_R aparece a 4.25 Å y para H_T en 4.5 Å, y el tercero a 5.73 Å en ambos casos. En ambas curvas de la FDR muestran un $g(\mathbf{r})$ máximo de ≈ 1.5 en el segundo y tercer pico para H_T y en el tercer pico para H_R . Estos picos están asociados con un átomo de oxígeno diferente pero del mismo anión. Este comportamiento se presenta con mayor regularidad en

los hidrógenos H_T debido a la intensidad de ambos picos en la curva de la FDR. Un caso similar se observa en el LI en TA en las mismas distancias, pero con una intensidad de $g(\mathbf{r})$ diferente.

En la Figura 4.7 se presenta un esquema que representa la interacción entre H_R y H_T del catión con los átomos de oxígeno de un anión, las interacciones con menor distancia representan los HBs y el primer pico que se genera en la FDR. Las otras dos interacciones (líneas rojas y azules) se producen a distancias mayores a las de los HBs y están implicadas con otros dos átomos de oxígeno del mismo anión. Estas interacciones también se pueden visualizar en forma de picos en la curva de la FDR. Este esquema representa sólo una parte de todo el entorno que conforma una serie de redes tridimensionales entre cationes y el aniones en el sistema.

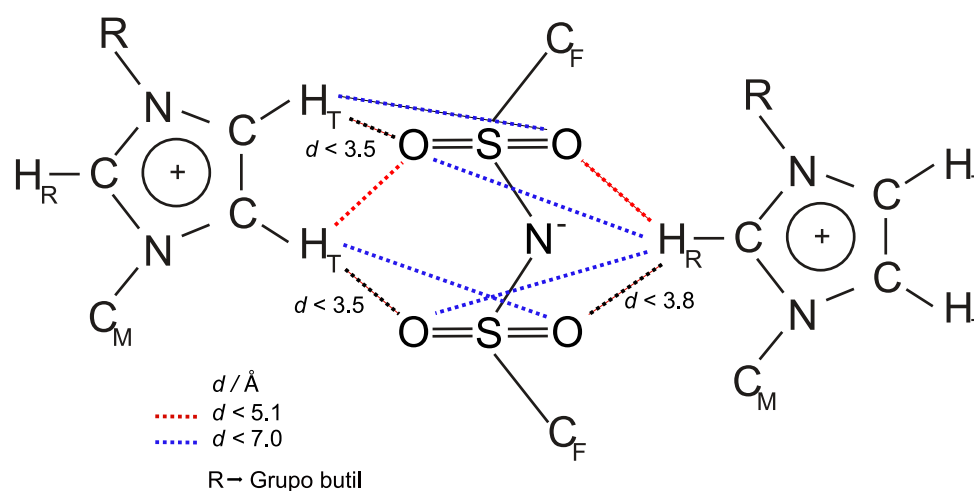


Figura 4.7: Representación esquemática de HBs (líneas punteadas). En referencia a la Figura 3.3, la línea negra corresponde al primer pico, la línea roja el segundo pico (interacciones de largo alcance) y la línea azul al tercer pico.

4.5. Viscosidad en DMFE

El comportamiento reológico derivado de las simulaciones DMFE del LI se muestra en la Figura 4.8. Al inicio de la curva se observa un comportamiento Newtoniano. A partir de $\dot{\gamma}=8 \times 10^{-4}$ claramente se observa un adelgazamiento viscoso conforme la tasa de corte incrementa, siendo consistente con trabajos reportados por otros autores.^{56,110} El adelgazamiento viscoso muestra una caída de viscosidad desde $\eta_0=72.09$

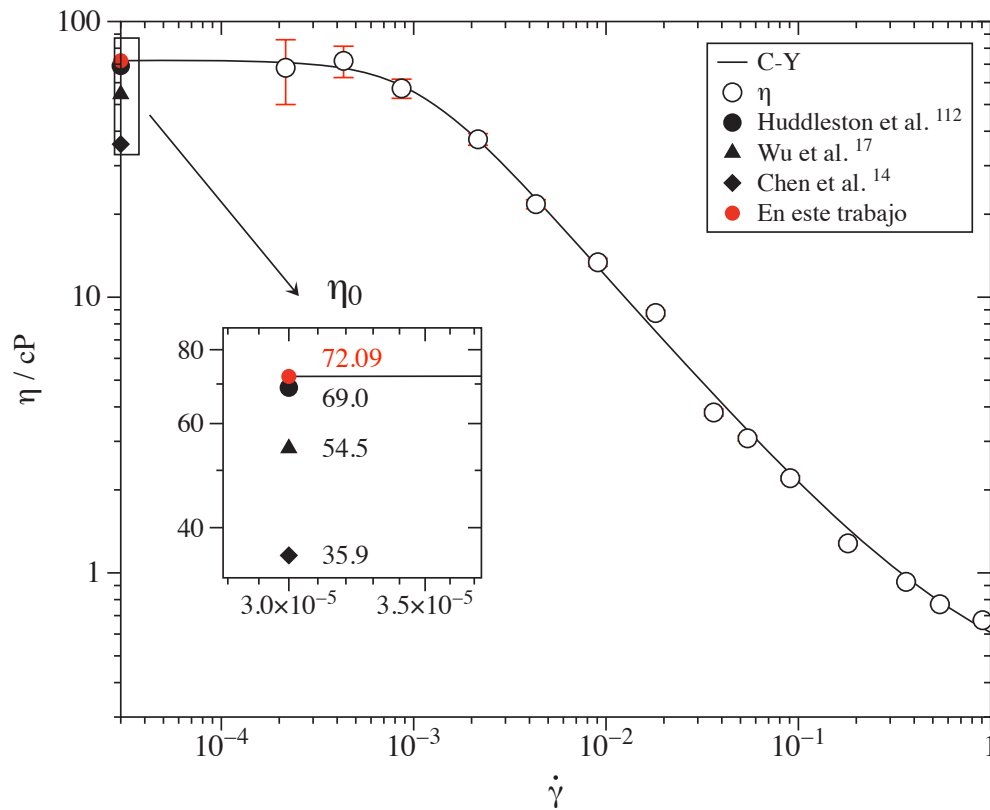


Figura 4.8: Comportamiento reológico del LI a 298.15 K. La línea representa los datos ajustados con el modelo Carreau-Yasuda. La viscosidad en tasa de corte cero concuerda con los datos reportados en literatura.

cP hasta $\eta=0.67354$ cP. Los datos obtenidos en DMFE fueron ajustados con el modelo de Carreau-Yasuda (C-Y).¹¹¹

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \frac{1}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})]^{\frac{m}{2}}} \quad (4.5.1)$$

donde η_{∞} es la viscosidad en una tasa de corte infinita, η_0 es la viscosidad en tasa de corte cero, λ es el tiempo de relajación y m describe la dependencia de la tasa de corte con $\eta(\dot{\gamma})$ en el régimen de adelgazamiento viscoso.

El valor de $\eta_0=72.09$ cP se comparó con valores experimentales a las mismas condiciones.^{14,17,112} Este resultado muestra una buena concordancia con el valor obtenido por Huddleston y col.;¹¹² sin embargo, la concordancia con los demás valores experimentales no es tan buena. Huddleston y col.¹¹² mencionan que el contenido de

agua y la hidrofobicidad de los LIs pueden causar varios efectos en la estructura de en la estructura de los cationes y aniones, lo que implica un cambio en las propiedades físicas. Con respecto a los valores experimentales de la viscosidad, y Wu y col.¹⁷ no reportan datos del contenido de agua. Huddleston y col.¹¹² reportan un contenido de agua de 474 ppm, después de haberlo sometido al LI a un procedimiento de secado. Chen y col.¹⁴ reportan un contenido de agua de 500 ppm, una cantidad similar a la obtenida por Huddleston y col.¹¹². Sin embargo, la diferencia de valores de viscosidad es de 33.1 cP. Esto indica, que no solo la cantidad de agua tenga implicaciones en el cálculo de la viscosidad. También es posible que se deba a la manera con el que se realizaron las mediciones. Por desgracia, ninguno de los autores reporta la incertidumbre en sus mediciones.

La viscosidad es una de las propiedades que se ve afectada por el contenido de agua, hasta un porcentaje mínimo puede modificar considerablemente la viscosidad. Martins y col.¹¹³ han podido comprobar esta variación de la viscosidad en el LI 1-n-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide [bmim][Tf₂N] variando el porcentaje de agua en presencia de Li⁺, ellos sugieren que las moléculas de agua provocan la disminución de las interacciones entre los iones, y las bajas interacciones dan como resultado viscosidades bajas. La disminución de la viscosidad conforme al aumento de la cantidad de agua, también ha sido comprobado en simulación en el LI [emim][Tf₂N] por Kelkar y Maginn.⁵⁵

El adelgazamiento viscoso en el LI que se muestra en la Figura 4.8 ya ha sido reportado en otros LIs mediante DM,^{56,110} la cuestión es que provoca este adelgazamiento. De acuerdo con Hu y Margulis,⁵² al usar métodos DMFE (SLLOD) en los LIs para determinar la viscosidad, se generan perfiles de velocidad similares a los que se generan en los polímeros fundidos. En los polímeros los esfuerzos que se aplican los obligan a alinearse, generando una menor resistencia al flujo, y provocando un adelgazamiento. En los LIs, estos esfuerzos provocan una deformación estructural que conforma la fase líquida, interfiriendo en las interacciones de los cationes y aniones.

Con el fin de comprobar que los HBs influyen en el comportamiento de la viscosidad de los LIs, se hizo un análisis de los HBs que se forman durante el adelgazamiento viscoso. El análisis se realizó en la región de η_0 hasta 9×10^{-3} de la curva reológica, donde la viscosidad disminuyó $\approx 82\%$.

4.6. Efecto de HBs en el comportamiento reológico

En la Figura 4.9, se muestran los esquemas de dispersión para $H_R \cdots O$ (Figuras 4.9-a, 4.9-c y 4.9-e) y $H_T \cdots O$ (Figuras 4.9-b, 4.9-d y 4.9-f) en tres diferentes tasas de corte (bajas-medias-altas). En ambos hidrógenos (H_R y H_T) la dispersión se mantiene conforme aumenta la tasa de corte de 2×10^{-4} a 9×10^{-3} . Sin embargo, la población disminuyó aproximadamente 59 % y 72 % para H_R y H_T , respectivamente. También se puede observar que los cúmulos que se formaron en DME, comenzaron a disminuir, pero aún es notoria su presencia.

Los esfuerzos que se producen por el flujo de corte han provocando que los HBs que se formaron en ausencia de éste se rompan, por lo tanto, se hizo un análisis del número de HBs en cada una de las tasas de corte. Lo que se observó fue que al incrementar la tasa de corte se genera un incremento en la distancia entre $H \cdots O$. Este alejamiento provoca que las energías de interacción disminuyan. En la Figura 4.10 se muestran los histogramas de energía.

Para el hidrógeno H_R , la mayoría de los valores de energía se desplazaron a un intervalo de -2 a 1 kcal/mol al someter el sistema a flujo. El valor con mayor probabilidad de energía fue -1 kcal/mol, el cual se puede observar en forma de pico en el histograma azul en la Figura 4.10-a. Para los hidrógenos H_T las energías de interacción pasaron de un intervalo de -8.62 a -4.17 kcal/mol a uno de -4 a 1 kcal/mol (Figura 4.10-b). Como se mencionó anteriormente, la energía está relacionada con la distancia y linealidad de los HBs, así que un desplazamiento de esta magnitud en la energía, es evidencia clara de cómo los HBs y cualquier otra interacción electrostática se ven afectadas con los esfuerzos de corte. Someter el sistema a flujo permite que sólo se generen un número reducido de HBs en tasas de corte altas, en donde sólo los HBs con energías de interacción se mantengan.

4.6.1. Cuantificación de HBs

En la Figura 4.9 los esquemas de dispersión muestran una reducción de HBs con respecto a la tasa de corte, es por eso que se realizó un conteo de HBs y se calculó la reducción de estos con respecto a la tasa de corte. En la Figura 4.11-a se esquematiza la reducción del número de HBs. El comportamiento de reducción de

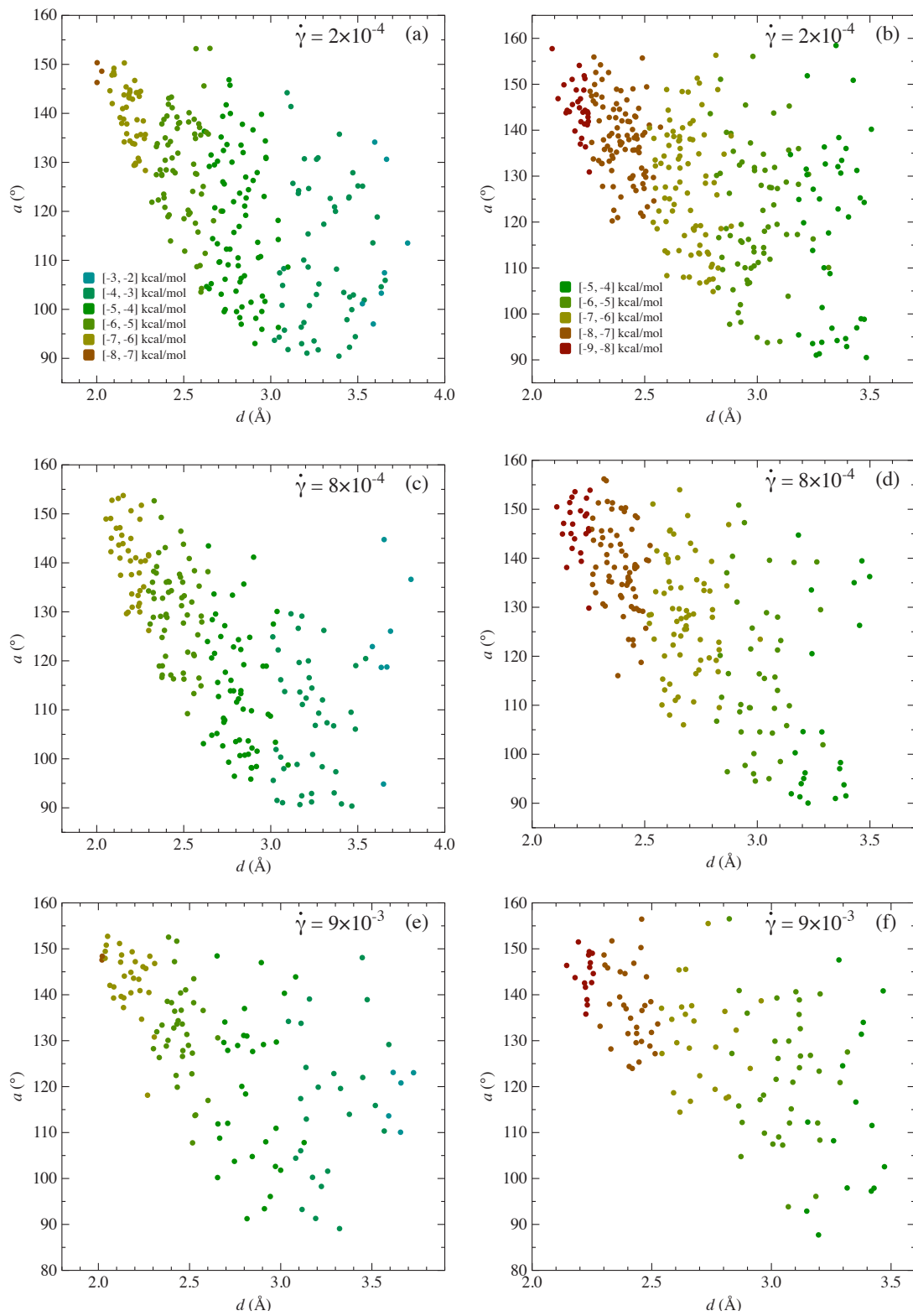


Figura 4.9: Esquemas de dispersión de los HBs en diferentes tasa de corte para para (a), (c), (e) H_R y (b), (d), (f) H_T .

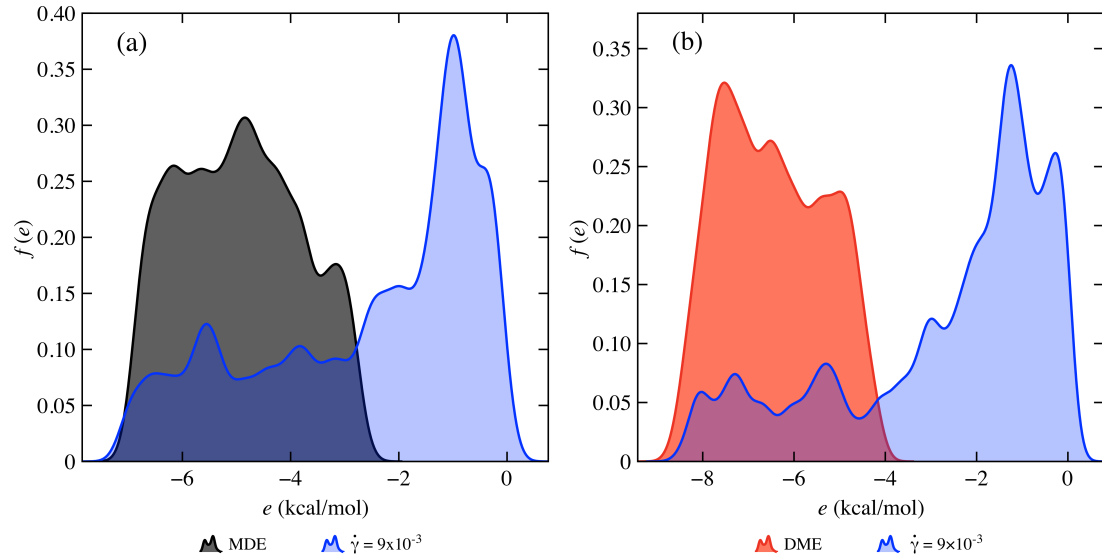


Figura 4.10: Histogramas de la energía para (a) $H_R \cdots O$ y (b) $H_T \cdots O$ en DME y $\dot{\gamma} = 9 \times 10^{-3}$. Los histogramas azules muestran la probabilidad de energía generada por el incremento en la distancia.

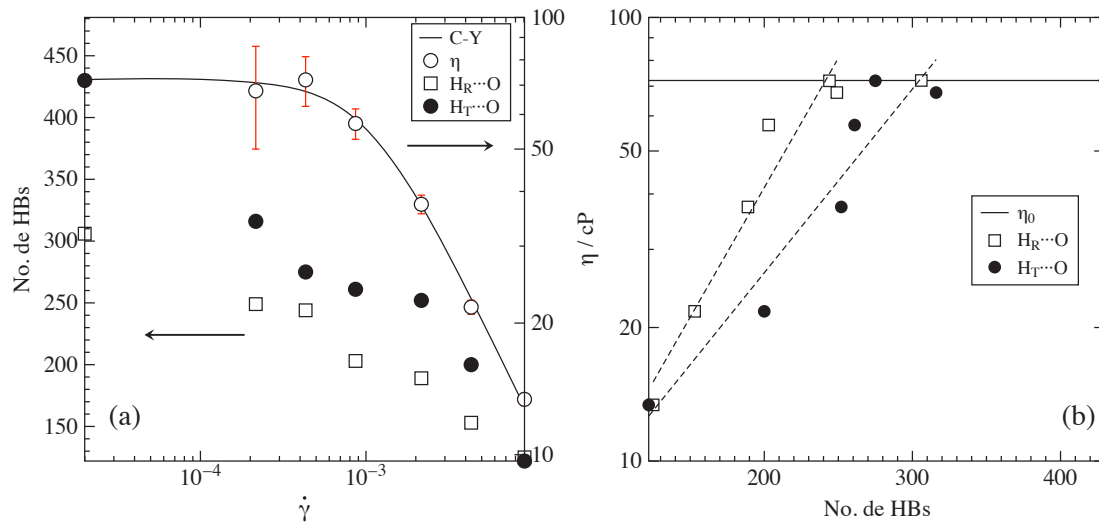


Figura 4.11: Relación entre (a) el número de HBs y las tasas de corte, $\dot{\gamma}$ y (b) el número de HBs y viscosidad, η . Las líneas punteadas sólo muestran la tendencia.

$H_R \cdots O$ y $H_T \cdots O$ se debe a los esfuerzos de corte, como se mencionó anteriormente. Los hidrógenos H_T se vieron más afectados, donde gran parte de BHBs se cortaron, esto se puede observar en la dispersión de HBs en la Figura 4.9-f.

El porcentaje de reducción para $H_R \cdots O$ fue de 59.1 % de η_0 a 9.07×10^{-3} y para $H_T \cdots O$ en el mismo intervalo fue de 71.6 %. La información del número de HBs y el porcentaje de reducción se encuentran en la Tabla 4.4, también se muestra el porcentaje de reducción de la viscosidad conforme aumenta la tasa de corte. Y como se mencionó anteriormente se redujo un 82.1 %, pero, con la información del número de HBs y su porcentaje de reducción, se pudo hacer una comparación (Figura 4.11-b), donde se observó que existe una tendencia casi lineal entre la viscosidad y el número de HBs.

Tabla 4.4: Reducción de número de HBs y viscosidad con respecto a la tasa de corte

$\dot{\gamma}$	$\eta(\text{Cp})$	No. de HBs		Promedio por catión		Reducción		
		$H_R \cdots O$	$H_T \cdots O$	$H_R \cdots O$	$H_T \cdots O$	% η	% $H_R \cdots O$	% $H_T \cdots O$
0	72.09	306	430	2.04	2.87	–	–	–
2×10^{-4}	70.90	249	316	1.66	2.10	2.77	18.63	26.51
4×10^{-4}	67.71	244	275	1.63	1.83	6.08	20.26	36.04
8×10^{-4}	57.21	203	261	1.35	1.74	20.64	33.66	39.30
2×10^{-3}	37.15	189	252	1.26	1.68	48.47	40.19	41.39
4×10^{-3}	22.73	153	200	1.02	1.33	68.47	50.00	53.49
9×10^{-3}	12.86	125	122	0.83	0.81	82.16	59.15	71.63

4.7. Comportamiento en volumen del LI en DMFE

4.7.1. Funciones de Distribución Radial

El cambio en la estructura de LI, causado por someter el sistema a flujo, se puede deducir a partir de las curvas de FDR representadas en la Figura 4.12 para una tasa de corte (a) media y (b) alta.

En la Figura 4.12-a se muestra el comportamiento de las curvas de FDR en la región de adelgazamiento viscoso en los sistemas anión-anión, catión-anión y catión-catión. En esta condición, el segundo pico en la curva de FDR en las interacciones catión-anión prácticamente ha desaparecido, lo que sugiere que las interacciones a

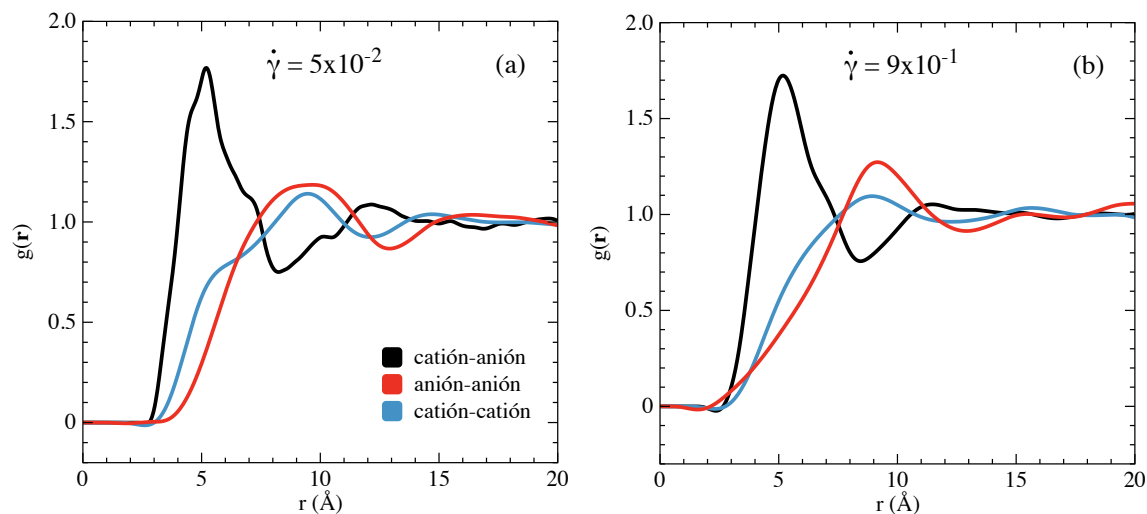


Figura 4.12: Función de Distribución Radial (FDR) de los sistemas catión-catión, catión-anión y anión-anión en (a) $\dot{\gamma}=5 \times 10^2$ y (b) $\dot{\gamma}=9 \times 10^1$.

largo alcance; que comienzan a 11.5 Å, son despreciables. En el sistema anión-anión la curva de FDR conforme aumenta la tasa de corte se presenta una disminución en los picos que se generaron a 9.0 y 15.6 Å y en el sistema catión-anión ocurrió algo similar en las interacciones de largo alcance, sin embargo, a 9.1 Å aparece un pico que en DME no apareció. En $\dot{\gamma}=9 \times 10^{-1}$ (Figura 4.12-b) sólo el primer pico en la curva RDF de los tres sistemas ha permanecido, indicando que la jaula de contraiones en la segunda capa de coordinación ha desaparecido. En ambas tasas de corte, el primer pico que emerge a 5.1 Å del sistema catión-anión no cambia, lo que significa que se mantienen las preferencias entre iones.

El aumento en la tasa de corte genera desplazamientos en los cationes y aniones, y estos desplazamientos a su vez generan una reducción de interacciones, por consecuente el número de HBs se ve reducido.

Esta reducción de número de HBs además de haber sido cuantificada, también puede ser observada indirectamente en las FDR de $H_R \cdots O$ (Figura 4.13-a) y $H_T \cdots O$ (Figura 4.13-b) conforme aumenta la tasa de corte.

En la curva de FDR para $H_R \cdots O$ presentó una reducción de 44% en el primer pico de $g(r)$, y para $H_T \cdots O$ de 52%. Ambos sistemas presentaron un comportamiento similar en la reducción de probabilidad, incluso a tasas de corte altas, donde no hubo un cambio significativo en el tercer pico ≈ 5.9 Å, esto sugiere que, aún

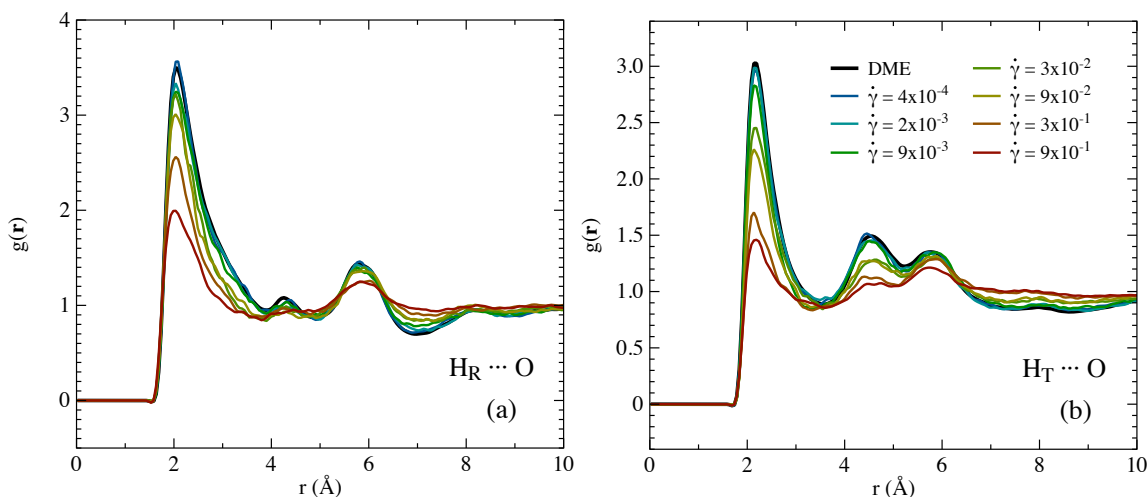


Figura 4.13: Función de Distribución Radial (FDR) a diferentes $\dot{\gamma}$ para (a) $H_R \cdots O$ y (b) $H_T \cdots O$.

cuando existen esfuerzos capaces de desplazar cationes y aniones hasta perturbar su estructura en equilibrio, se mantiene una interacción tipo $H \cdots O$.

4.7.2. Desplazamiento de distancia entre iones

En la Figura 4.14 se muestran los histogramas de desplazamiento que sufren las moléculas debido a los esfuerzos de corte que actúan sobre ellas. Los histogramas se muestran para las interacciones catión-catión (Figura 4.14-a), catión-anión (Figura 4.14-b) y anión-anión (Figura 4.14-c). Como se mencionó anteriormente, el aumento de la tasa de corte reduce las interacciones y HBs entre cationes y aniones. Aunado a esto, el desplazamiento de las moléculas es la causa de la interrupción e impedimento de la formación de los HBs. Entonces, estos histogramas señalan la distancia promedio de desplazamiento que sufren los iones a diferentes tasas de corte. Los desplazamientos para catión-anión y anión-anión, muestran un comportamiento similar, en los que se forman un pico prominente a 5.5 \AA para el sistema cation-anion y 9.0 \AA para anión-anión. Estos picos señalan la distancia promedio entre las moléculas en DME. Sin embargo, conforme aumenta la tasa de corte, la probabilidad comienza a disminuir y la distancia comienza a aumentar gradualmente. En ambos casos, catión-anión y anión-anión, el pico aún es perceptible a $\dot{\gamma}=5 \times 10^{-2}$. Después de $\dot{\gamma}=5 \times 10^{-1}$, la distribución de la distancia muestra un comportamiento plano para catión-anión

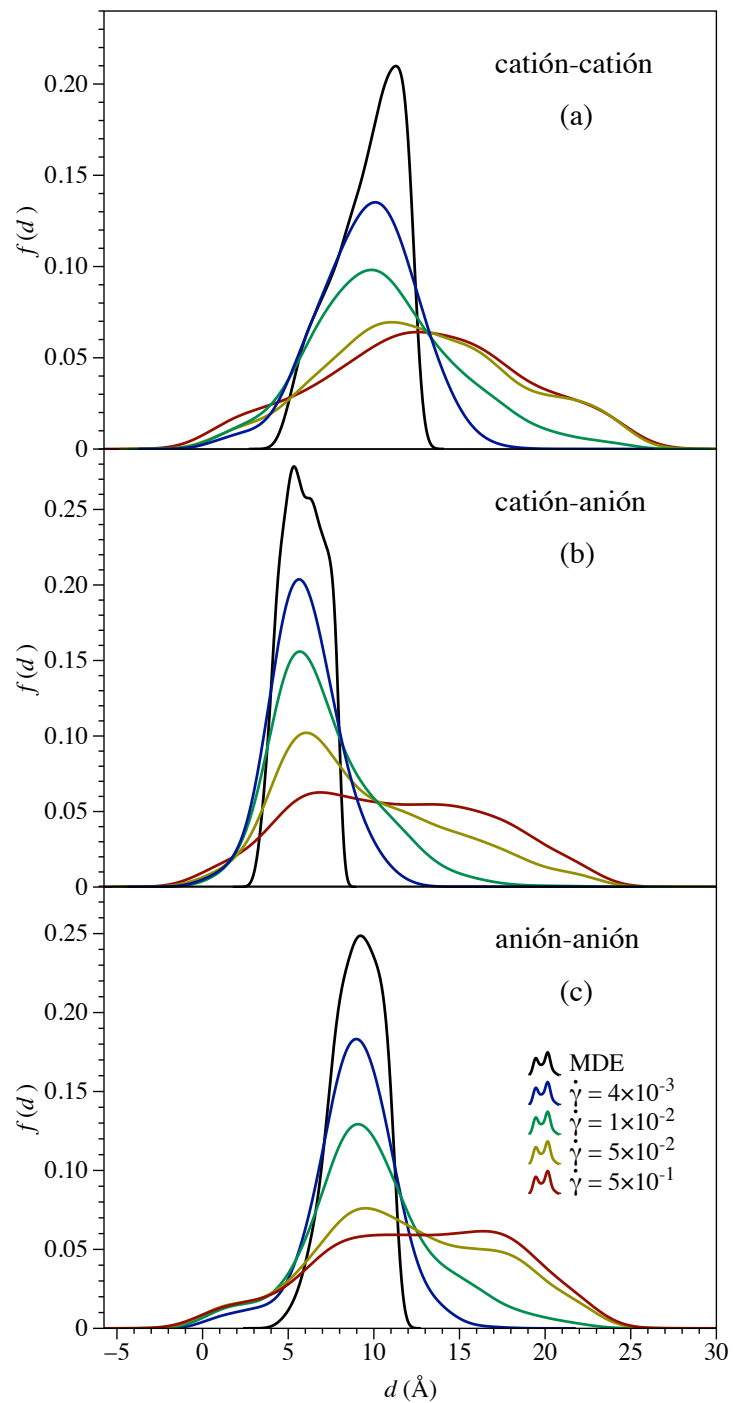


Figura 4.14: Histogramas de desplazamientos en la distancia entre iones. Para (a) catión-catión, (b) catión-anión, (c) anión-anión.

y para anión-anión un ligero pico a 16.5 Å. Ambas distribuciones se encuentran en [0 a 25] Å, la distancia que alcanza se debe a la velocidad que los iones adquirieron debido al esfuerzo de corte.

La curva del histograma del catión-catión muestra una similitud con respecto a los otros dos histogramas. El pico que se forma a 10.9 Å en estado de equilibrio además de reducir $f(d)$ conforme la tasa de corte aumenta, el máximo del histograma sufre un desplazamiento hacia una distancia menor, donde a $\dot{\gamma}=1\times 10^{-2}$ alcanza una distancia de 9.3 Å. En $\dot{\gamma}=5\times 10^{-1}$ se forma un pico a 13 Å, una diferencia de 2.9 Å con respecto al histograma de anión-anión. Este comportamiento sugiere que a tasas de corte medias las interacciones entre cationes aumentan, además explica el pico que se forma a 9.1 Å en la curva de FDR catión-catión (Figura 4.12-a).

4.7.3. Energías de interacción total en DMFE

En la Figura 4.15 se presentan las energías de interacción total en volumen, para el sistema catión-anión y el sistema completo a diferentes tasas de corte. Para obtener las energías de interacción total se hizo la consideración de las interacciones de largo alcance. En ambos sistemas las energías disminuyen cuando la tasa de corte aumenta generando una tendencia cuadrática. Los porcentajes de reducción en $\dot{\gamma}=9\times 10^{-1}$ fueron de 14.2% y 58.5% para el sistema completo y catión-anión, respectivamente.

La reducción de más del 50% de la energía de interacción total en el sistema catión-anión es muestra del efecto de la ruptura de interacciones no-covalentes (e.g. HBs) que tienen sobre el sistema en volumen. Además, se puede observar que en la zona donde se presenta el adelgazamiento viscoso existe un comportamiento similar a la reducción en número de HBs. El porcentaje de reducción de la energía de interacción total hasta $\dot{\gamma}=9\times 10^{-3}$ fue del 10.3%.

4.7.4. Factor de estructura

La Figura 4.16 muestra la evolución de $S(\mathbf{k})$ como una función de $\dot{\gamma}$ para el sistema estudiado. Los picos centrales disminuyen conforme $\dot{\gamma}$ incrementa, donde los picos no sólo aumentan ligeramente, sino que existe un desplazamiento en k_y .

En la Figura 4.16 se observa que entre los valores de \mathbf{k}_x y \mathbf{k}_y , los factores de

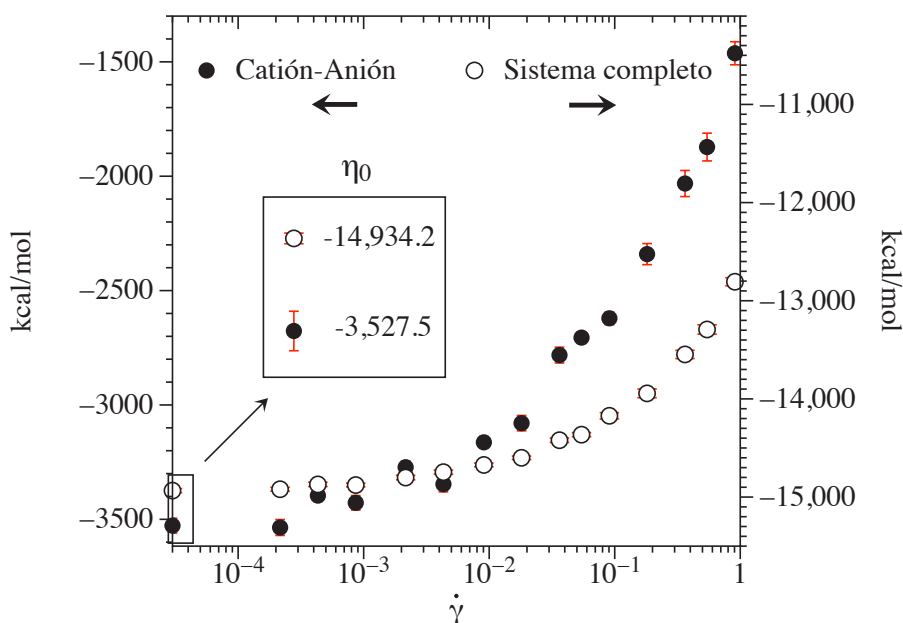


Figura 4.15: Comportamiento de la energía de interacción total del sistema completo y para catión-anión al someter el LI a flujo.

estructura forman figuras circulares concéntricas, esto es evidencia de una distribución isotrópica. Sin embargo, dos picos prominentes se forman en tasas de corte bajas, lo que sugiere anisotropía. Este comportamiento ocurre en LIs en los que los cationes tienen cadenas alquílicas laterales, y esto se debe a la fuerza motriz para la segregación de cadenas no polares. Las cadenas están excluidas de la red cohesiva de cargas positivas y negativas que está formada por los grupos cargados de los iones en contacto cercano. Si las cadenas laterales son pequeñas entonces no interrumpen significativamente la red iónica y, también, no poseen suficiente libertad conformacional para adoptar una configuración de baja energía a través de la agregación. Si las cadenas laterales son demasiado largas, entonces los LIs exhibirán mesofases cristalinas con un ordenamiento anisotrópico de largo alcance.

Sin embargo, en el caso intermedio, el fluido seguirá siendo (de largo alcance) isotrópico, con un ordenamiento en el intervalo intermedio.¹¹⁴ Así que, considerando la cadena lateral del imidazolio, el grupo butil, como una cadena de tamaño intermedio, se confirma lo descrito. Además, el comportamiento isotrópico de largo alcance se mantiene incluso cuando aumenta $\dot{\gamma}$.

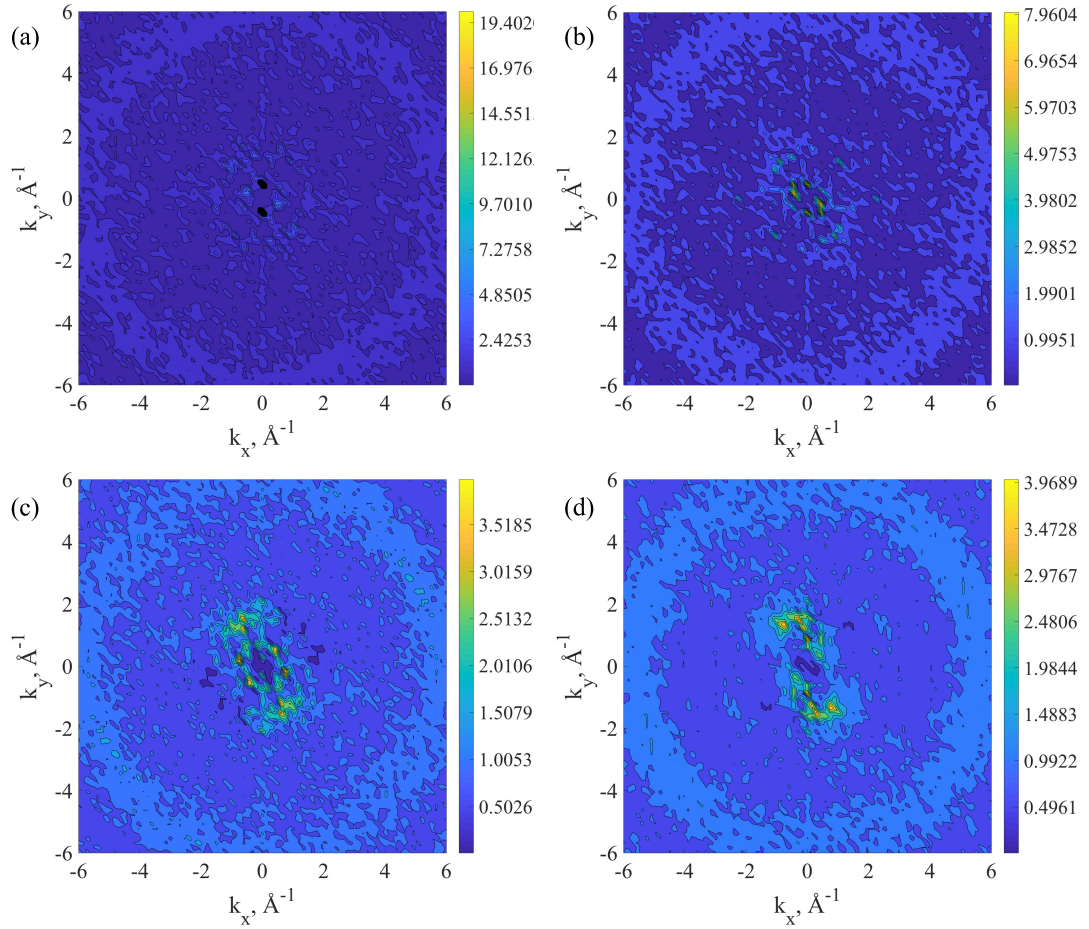


Figura 4.16: Evolución de los patrones del factor de estructura en el plano x - y como una función de la tasa de corte. (a) $\dot{\gamma}=2\times 10^{-4}$, (b) $\dot{\gamma}=4\times 10^{-3}$, (c) $\dot{\gamma}=2\times 10^{-1}$ y (d) $\dot{\gamma}=9\times 10^{-1}$. En un intervalo de -6 a 6 \AA^{-1} .

En la Figura 4.17 se pueden observar los mismos factores de estructura descritos en la Figura 4.16, pero a un intervalo de -2 a 2 \AA^{-1} . En $\dot{\gamma}=2\times 10^{-4}$ los dos grandes picos cercanos al centro (vector de dispersión pequeño k_x) tiene un máximo de $S(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)=21.82$, en $\dot{\gamma}=4\times 10^{-3}$ $S(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)=8.95$, en $\dot{\gamma}=2\times 10^{-1}$ $S(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)=4.52$ y para $\dot{\gamma}=9\times 10^{-1}$ un máximo de $S(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)=4.46$.

En un intervalo intermedio, el estado anisotrópico está formado por interacciones electrostáticas, como HBs. Previamente se mencionó acerca de las redes que forman los HBs entre cationes y aniones en DME. Cuando los iones comienzan a moverse debido al esfuerzo cortante, las redes comienzan a romperse y esto causa isotropía.

La deformación de $S(\mathbf{k}_y)$ puede observarse cuando $\dot{\gamma}$ aumenta, el pico en $\mathbf{k}_y \approx 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ disminuye y se mueve a 1.6 \AA^{-1} .

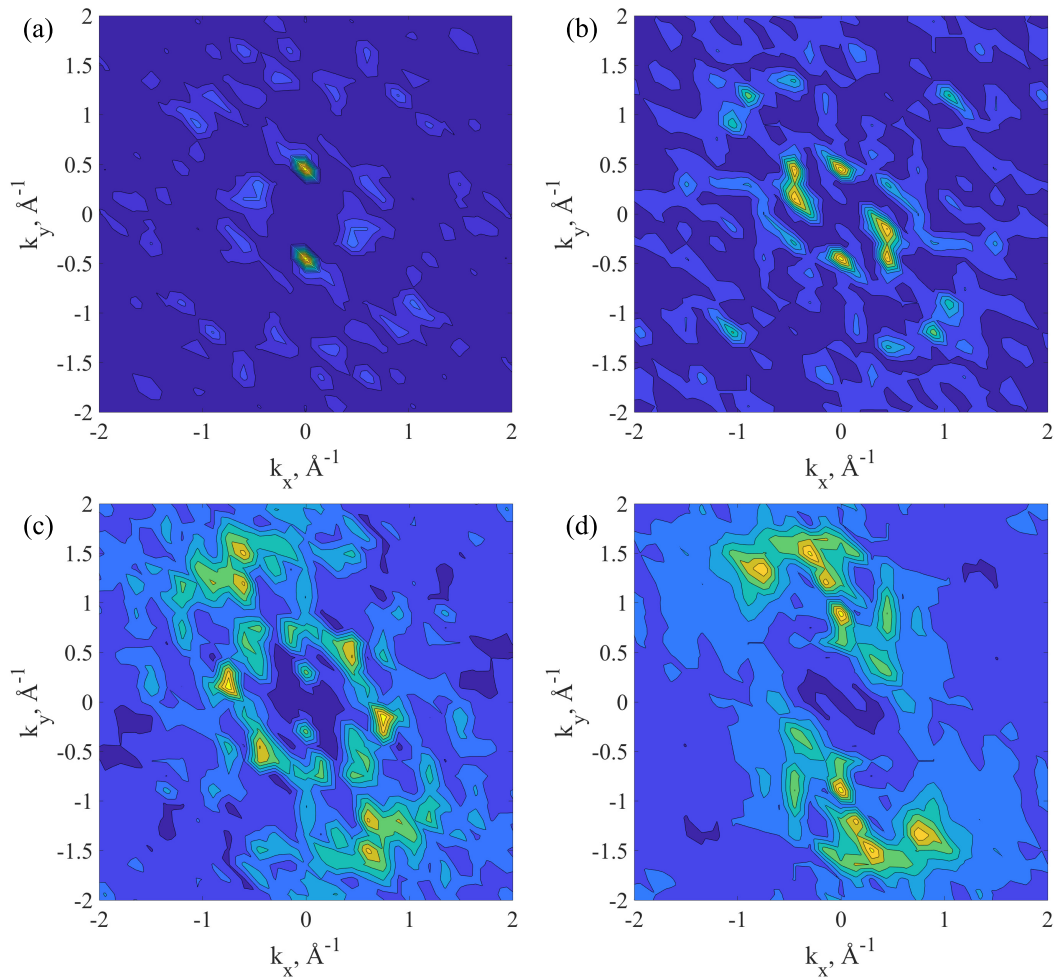


Figura 4.17: Patrones del factor de estructura en el plano x - y como una función de la tasa de corte. a) $\dot{\gamma}=2 \times 10^{-4}$, (b) $\dot{\gamma}=4 \times 10^{-3}$, (c) $\dot{\gamma}=2 \times 10^{-1}$ y (d) $\dot{\gamma}=9 \times 10^{-1}$. En un intervalo de -2 a 2 \AA^{-1} en referencia a la Figura 4.16.

4.8. Estudio de HBs usando métodos QM

4.8.1. Análisis NCI

El análisis NCI fue usado para identificar la naturaleza de las interacciones no-covalentes entre los tres donadores y los oxígenos aceptores. Se utilizó un código¹¹⁵ para separar las interacciones atractivas y repulsivas de todo el análisis NCI y visualizar exclusivamente las regiones atractivas. La Figura 4.18 muestra las isosuperficies para una configuración de cada donador. Las isosuperficies de color azul y verde señalan interacciones atractivas fuertes e interacciones atractivas débiles, respectivamente. Las regiones con la etiqueta HB1 representa las interacciones donde se usaron parámetros geométricos.

Para el donador H_R , las interacciones atractivas parecen formarse entre diferentes átomos de hidrógeno del catión y los átomos de oxígeno y flúor del anión (Figura 4.18-a). La isosuperficie verde con la etiqueta HB1 que aparece entre el átomo de hidrógeno y uno de los átomos de oxígeno muestra interacciones débiles. Una segunda región de color azul oscuro con la etiqueta HB2 que aparece en el mismo hidrógeno, indica una fuerte interacción. Esta doble interacción parece ser un HB bifurcado. En el 70% de todas las configuraciones de H_R , la interacción HB1 exhibe superficies con coloraciones azules más oscuras, indicando interacciones más fuertes consistentes con un HB o un BHB. El resto de las configuraciones parecen formar por lo menos otro HB fuerte.

Para los donadores H_{T1} y H_{T2} , que se muestran en las Figuras 4.18-a y 4.18-b respectivamente, las interacciones no-covalentes generalmente tienen una superficie verde entre átomos de hidrógeno y oxígeno, indicando la presencia de interacciones débiles. Similar a las configuraciones del donador H_R , en ambos hidrógenos H_{T1} y H_{T2} , también parece haber más de una interacción con los oxígenos. En casi todos los casos, el análisis NCI mostró varias superficies que indican interacciones entre un átomo de hidrógeno y más de uno átomo de oxígeno. Estas interacciones se forman entre los mismos átomos de oxígeno de un grupo sulfonilo o entre diferentes átomos de oxígeno de cada uno de los grupos sulfonilo.

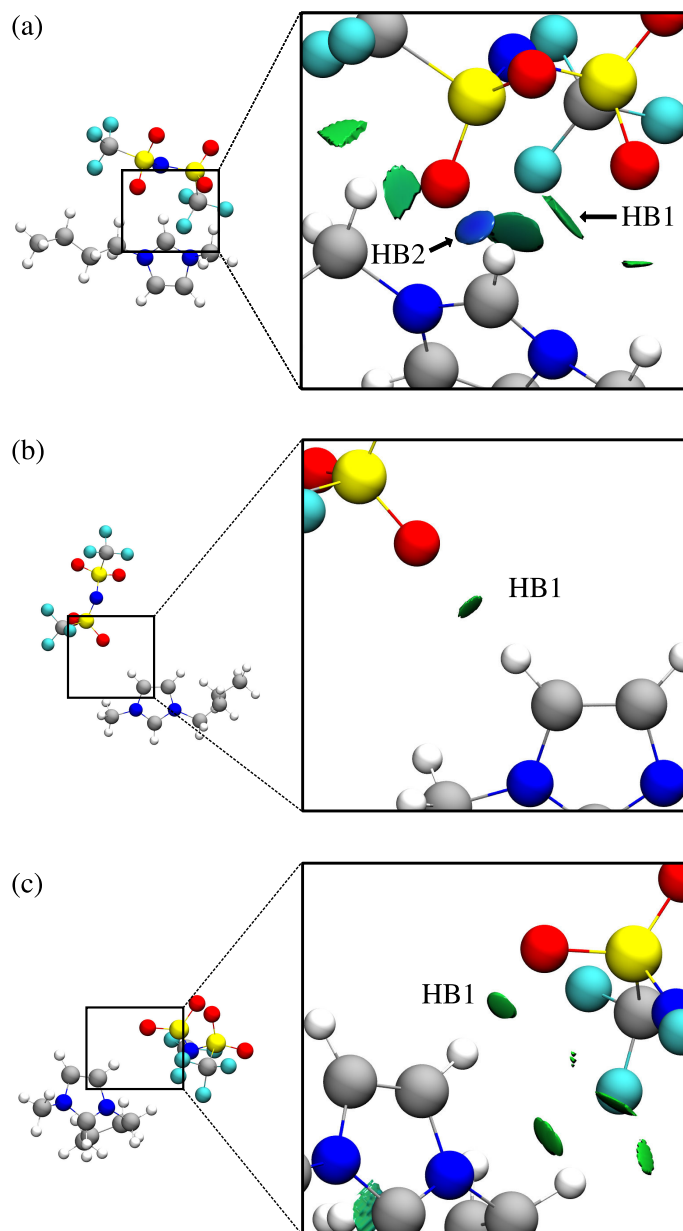


Figura 4.18: Isosuperficies de NCI para interacciones atractivas entre un par iónico para (a) Config. I de H_R , (b) Config. IV de H_{T1} y (c) Config. III de H_{T2} . Isosuperficies azules indican interacciones fuertes y las de color verde, interacciones débiles. HB1 representa el HB que cumple con los criterios de distancia y ángulo. HB2 es una interacción atractiva fuerte.

4.8.2. EDA

Análisis SAPT2 de los pares iónicos

Los cálculos SAPT de los LIs a base de imidazolio, han mostrado, que la principal contribución de la energía de interacción total proviene de las interacciones electrostáticas^{116–118}. En este estudio, se obtuvo un comportamiento similar para la mayoría de los pares iónicos seleccionados. En la Tabla 4.5 se muestran los porcentajes promedio de la contribución de los componentes energéticos en la energía total de interacción.

Tabla 4.5: Porcentajes de los componentes energéticos para cada tipo de donador en SAPT2.

Donador	elst	exch	ind	disp
H _R	73.65	12.49	7.93	5.90
H _{T1}	81.79	7.39	6.22	4.58
H _{T2}	81.44	7.28	6.37	4.88

Para H_R la energía electrostática representa el 73.65 % de la energía total de interacción, casi un 10 % menos que los otros dos donadores. Esto se debe probablemente al aumento de la interacción repulsiva de la energía de intercambio observada para estos pares, con una contribución promedio de 12.49 %. La orientación del donador H_R en el catión resulta en distancias más cortas al anión, esto da lugar a un aumento en la interacción con los átomos de S. En promedio, la distancia de interacción entre H_R y el oxígeno aceptor es de alrededor 2.47 Å, mientras que para H_{T1} y H_{T2} se observó esta distancia aumenta a 2.81 Å. Las distancias promedio entre los iones también ayudan a explicar la diferencia en los valores de la energía total de interacción. En promedio, los pares iónicos que interactúan a través del donador H_R exhiben energías alrededor de -71.67 kcal/mol, contrariamente para los pares iónicos en H_{T1} and H_{T2}, las energías totales de interacción fueron alrededor de -63.21 kcal/mol y -61.15 kcal/mol, respectivamente (Figura 4.19).

Los términos de inducción y dispersión, tienen una influencia significativa sobre la energía total de interacción en los tres donadores. Para H_R, los componentes de inducción y dispersión representan 13.8 % de la interacción inter-molecular total, mientras que en H_{T1} y H_{T2}, estas contribuciones se redujeron a 10.5 % y 11.4 %, respectivamente.

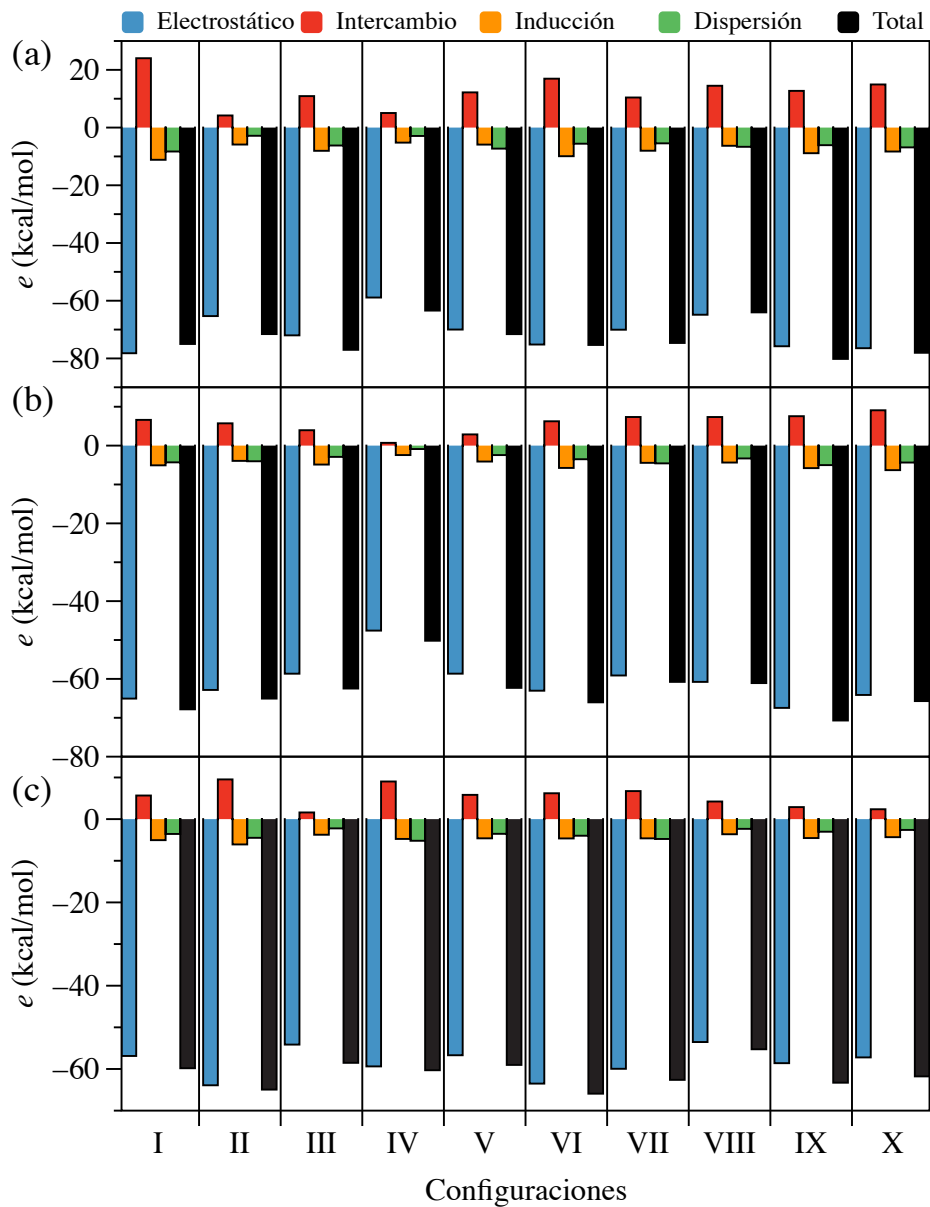


Figura 4.19: Contribuciones energéticas de interacción en SAPT2 para (a) H_R , (b) H_{T1} y (c) H_{T2} . Las barras representan la energía electrostática (elst), la energía de intercambio-repulsivo (exch), la energía de inducción (ind), la energía de dispersión (disp) y la energía total de interacción SAPT2 (suma de estos componentes).

La Figura 4.19 muestra las contribuciones individuales para la interacción inter-molecular para los donadores (a) H_R , (b) H_{T1} y (c) H_{T2} . Se observa que la contribución de intercambio es mayor en cada configuración del donador H_R que para los otros dos donadores. Esto se compensa con una mayor interacción electrostática, por ejemplo, la config. I de H_R (Figura 4.19-a), donde resulta en las mayores interacciones electrostáticas y de intercambio. Un comportamiento similar se observa para los otros dos donadores, donde las interacciones inter-moleculares son más pequeñas. Como es de esperarse, la configuración estructural de los iones en interacción desempeña un papel importante en la energía de interacción inter-molecular observada y en los componentes individuales. Por ejemplo, las configuraciones II- H_R y IV- H_R en el que la contribución de intercambio es menor, tienen una diferencia significativa en el valor de la energía electrostática que es causada por la variación en la configuración estructural, en este caso el ángulo que forma el HB entre el donador y el aceptor (Figura B.1-a).

Casos similares ocurren para los donadores H_{T1} y H_{T2} en algunas configuraciones. Además de los parámetros geométricos que caracterizan a las configuraciones con mayor y menor energía electrostática y de intercambio, respectivamente, la forma en que los cationes y aniones se orientaron, tiene una gran importancia. Por ejemplo, para el donador H_{T1} , la Config. X- H_{T1} , que tiene el mayor valor de energía de intercambio, no tiene el mayor valor de energía electrostática, donde la diferencia en distancia fue de 0.06 \AA y 17.2° en el ángulo, en relación con la configuración IX- H_{T1} . (Las distancias y ángulos de todas las configuraciones se muestran en la Figura B.1). Sin embargo, la configuración IV- H_{T1} (Figura 4.19-b) tiene los valores más pequeños de ambas energías, electrostática y de intercambio, en dicha configuración sólo aparece una interacción atractiva débil, como se puede ver en la Figura 4.18-b.

La comparación de las energías de interacción total para los dímeros representativos muestra que la contribución atractiva dominante es la interacción electrostática. En este ejemplo particular, se observa que los dímeros que corresponden al donador H_R , mostraron en promedio una diferencia en la estabilización total de -10 kcal/mol con respecto a los donadores H_{T1} y H_{T2} . Esta diferencia se debe a la orientación del átomo de hidrógeno H_R , el cual está 0.34 \AA más cerca del aceptor que los otros dos donadores.

Una interpolación biarmónica fue usada para expresar la conexión entre los parámetros geométricos y las energías de interacción entre donadores y aceptores en la formación de HBs en el LI [bmim][Tf₂N]. Los gráficos de contorno para las energías de interacción electrostática y total se muestran en la Figura 4.20.

Los dímeros representativos del donador H_R corresponden a un intervalo de distancia de [2.2-2.6] Å, en comparación con H_{T1} y H_{T2}, donde el intervalo de distancia es [2.7-3.13] Å. Como se muestra en la Figura 4.20, las gráficas de contorno aproximadas para las energías (a) totales y (b) electrostáticas muestran características similares, proporcionan una indicación adicional del papel importante de la electrostática en estos sistemas. Las áreas de color azul oscuro muestran las zonas con la carga electrostática más alta y donde el donante H_R aparece frecuentemente.

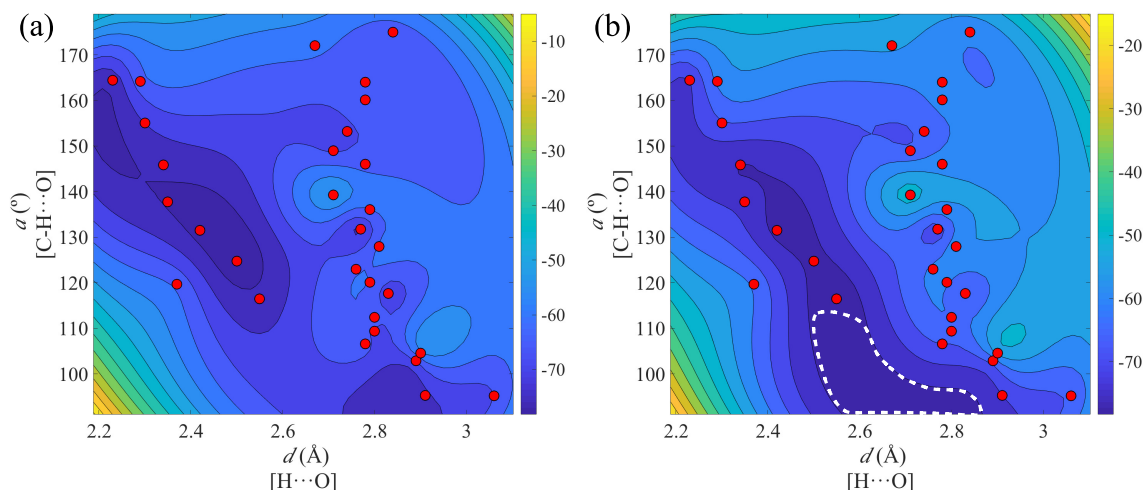


Figura 4.20: Gráficos de contorno para las energías de interacción (a) total y (b) electrostáticas obtenidas con SAPT2. Los puntos rojos representan la distancia y ángulo de los HBs. La barra de color corresponde con los valores de las energías en kcal/mol. La línea punteada blanca limita el intervalo de la zona de color azul oscuro vacía.

Sin embargo, hay un área de color azul oscuro en la que no aparece ningún HB en la Figura 4.20-b. Para asegurar que las interpolaciones biarmónicas fueron apropiadas, se realizaron cálculos de EDA en tres dímeros adicionales (H_R) con los parámetros geométricos que corresponden al área oscura azul vacía.

Los valores de energía electrostática calculados para los tres nuevos dímeros fueron -75.4, -72.1, -71.4 kcal/mol, los cuales son consistentes con la asignación del

mínimo profundo en esa región. Los valores de energía de interacción total fueron -80.29, -73.7, -73.06 kcal/mol. Los resultados de todas las contribuciones del EDA para los tres dímeros adicionales se presentan en la Tabla B.1 y una nueva interpolación que incluye estos datos se muestra en la Figura B.2.

Análisis FSAPT

Una posterior descomposición de la energía se realizó utilizando FSAPT para investigar el papel de fragmentos particulares en la energía de interacción de los pares representativos.^{91,92} En este caso, los fragmentos considerados son el anillo imidazolio del catión y los grupos sulfonilo del anión. En la discusión subsecuente, los dos grupos sulfonilo se referirán como **a-so₂** y **b-so₂** (**a-so₂** corresponde al grupo sulfonilo donde se forma la interacción HB1), y el anillo imidazolio se denominará **imd** como se ilustra en la Figura 4.21.

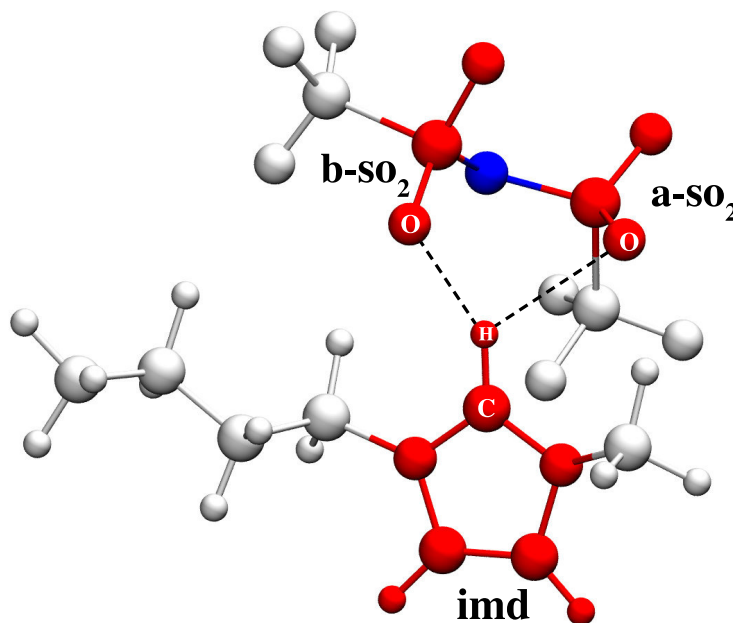


Figura 4.21: Ejemplo de la geometría de un par iónico y sus grupos funcionales (rojo) particionados entre el anillo imidazolio del catión (**imd**) y los grupos sulfonilo del anión (**a-so₂** y **b-so₂**). El átomo de nitrógeno (azul) representa la separación entre dos grupos sulfonilo y se considera como parte de ambos. Las líneas punteadas indican la presencia de HBs.

La Figura 4.22 muestra la comparación de las energías totales de interacción inter-moleculares para las 10 configuraciones en cada donador obtenidas con SAPT2 y las correspondientes a los fragmentos obtenidas con FSAPT para cada par donador-aceptor. En aproximadamente el 60 % de los casos, se observa que las interacciones inter-moleculares calculadas entre los fragmentos seleccionados para cada par (**a-so₂** y **b-so₂**) no corresponden a la energía de las interacciones calculadas para el dímero completo. Por ejemplo, las configuraciones VII, IX y X del donador H_R muestran una

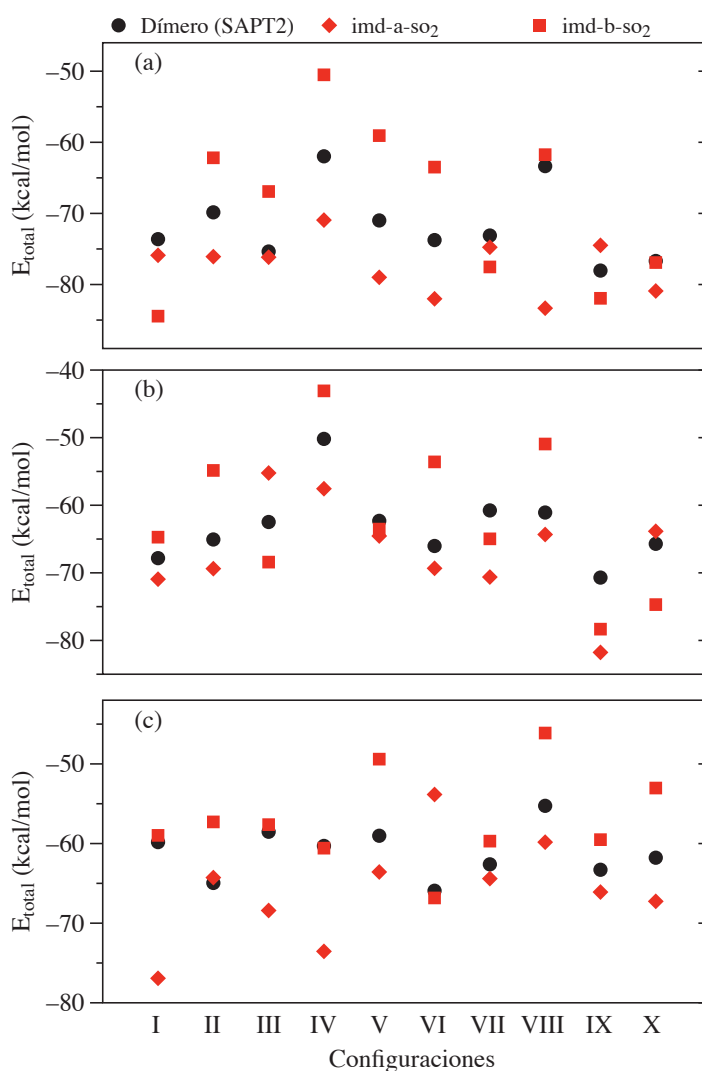


Figura 4.22: Energía total de la interacción para los grupos funcionales (**imd-a-so₂** y **imd-b-so₂**) y el dímero completo para los donadores (a) H_R, (b) H_{T1} y (c) H_{T2}.

diferencia promedio de 3.0 kcal/mol entre FSAPT y SAPT2. Del mismo modo, para las configuraciones I y V de H_{T1} y VII y IX de H_{T2} resultan en diferencias de 3.1, 1.7, 2.3 y 3.2 kcal/mol entre FSAPT y SAPT2, respectivamente. En la Tabla 4.6 se muestran las diferencias en las contribuciones energéticas de los grupos funcionales (**imd-a-so₂** y **imd-b-so₂**) y de los dímeros completos.

Tabla 4.6: Diferencias entre las contribuciones energéticas de los grupos funcionales (FSAPT) con el dímero completo (SAPT2) en cada configuración por tipo de donador. Todas las energías están en kcal/mol.

Donador	Config.	imd-a-so ₂					imd-b-so ₂				
		ΔE_{elst}	ΔE_{exch}	ΔE_{ind}	ΔE_{disp}	ΔE_{total}	ΔE_{elst}	ΔE_{exch}	ΔE_{ind}	ΔE_{disp}	ΔE_{total}
H_R	I	5.88	-21.76	6.82	6.8	-2.27	-7.89	-12.59	3.92	5.73	-10.83
	II	-8.65	-1.6	2.37	1.65	-6.23	5.47	-4.16	3.82	2.54	7.67
	III	-1.56	-7.97	4.24	4.5	-0.8	7.64	-8.54	4.56	4.79	8.45
	IV	-9.45	-2.93	1.49	1.91	-8.97	9.72	-5.01	3.93	2.82	11.47
	V	-6.65	-8.67	2.65	4.67	-8	13.02	-12.11	4.24	6.78	11.93
	VI	-9.34	-5.5	3.63	2.96	-8.26	14.62	-16.9	7.32	5.22	10.26
	VII	-2.44	-7.55	4.02	4.32	-1.65	-4.04	-10.01	4.91	4.72	-4.42
	VIII	-14.95	-13.5	2.75	5.71	-19.98	4.98	-14.48	4.6	6.51	1.61
	IX	4.71	-11.12	4.99	4.97	3.55	-4.21	-7.99	4.27	4.03	-3.9
	X	-0.86	-13.29	4.3	5.63	-4.22	2.03	-11.96	4.75	4.95	-0.23
H_{T1}	I	-4.15	-3.06	2.01	2.09	-3.11	2.63	-6.58	3.17	3.88	3.1
	II	-5.49	-1.31	1.09	1.39	-4.32	9.54	-5.69	2.62	3.74	10.21
	III	5.93	-3.57	2.59	2.3	7.25	-7.1	-1.91	1.42	1.66	-5.93
	IV	-7.92	-0.16	0.42	0.29	-7.37	5.42	-0.7	1.58	0.81	7.1
	V	-3.35	-2.45	1.74	1.82	-2.24	-2.9	-0.87	1.36	1.19	-1.22
	VI	-4.83	-1.67	1.71	1.49	-3.31	11.61	-6.22	3.9	3.15	12.44
	VII	-10.09	-2.93	0.78	2.38	-9.86	-4.72	-3.77	1.36	2.92	-4.2
	VIII	-3.89	-1.55	1.14	1.06	-3.25	11.44	-7.32	2.98	3.03	10.14
	IX	-10.82	-5.52	1.82	3.45	-11.07	-7.31	-5.98	2.16	3.5	-7.63
	X	3.4	-7.98	3.1	3.33	1.86	-6.96	-6.97	1.94	3	-8.99
H_{T2}	I	-16.73	-5.25	1.99	2.88	-17.1	-0.29	-5.65	3.4	3.38	0.85
	II	-1.02	-3.01	2.57	2.14	0.67	8.96	-8.15	3.34	3.51	7.66
	III	-11.67	-0.95	1.2	1.54	-9.89	-1.57	-1.56	2.06	1.96	0.89
	IV	-12.29	-5.44	1.13	3.37	-13.24	0.14	-6.19	1.9	3.87	-0.28
	V	-4.54	-3.9	1.48	2.41	-4.55	9.07	-5.81	3.07	3.3	9.62
	VI	11.92	-5.65	2.54	3.28	12.09	-2.51	-1.29	1.41	1.49	-0.9
	VII	-1.91	-5.66	2.13	3.64	-1.79	2.49	-5.63	2.31	3.75	2.91
	VIII	-4.57	-2.16	1.09	1.07	-4.56	8.75	-4.2	2.44	2.16	9.14
	IX	-4.94	-2.44	2.15	2.43	-2.8	1.29	-2.19	2.39	2.29	3.78
	X	-7.36	-1.86	1.8	1.94	-5.48	6.09	-2.02	2.64	2.04	8.75

Las diferencias entre las contribuciones energéticas de los grupos funcionales para todas las configuraciones en cada donador se representan en la Figura 4.23. Se encontró que en las configuraciones I, III, VII, IX, y X del donador H_R , apareció más

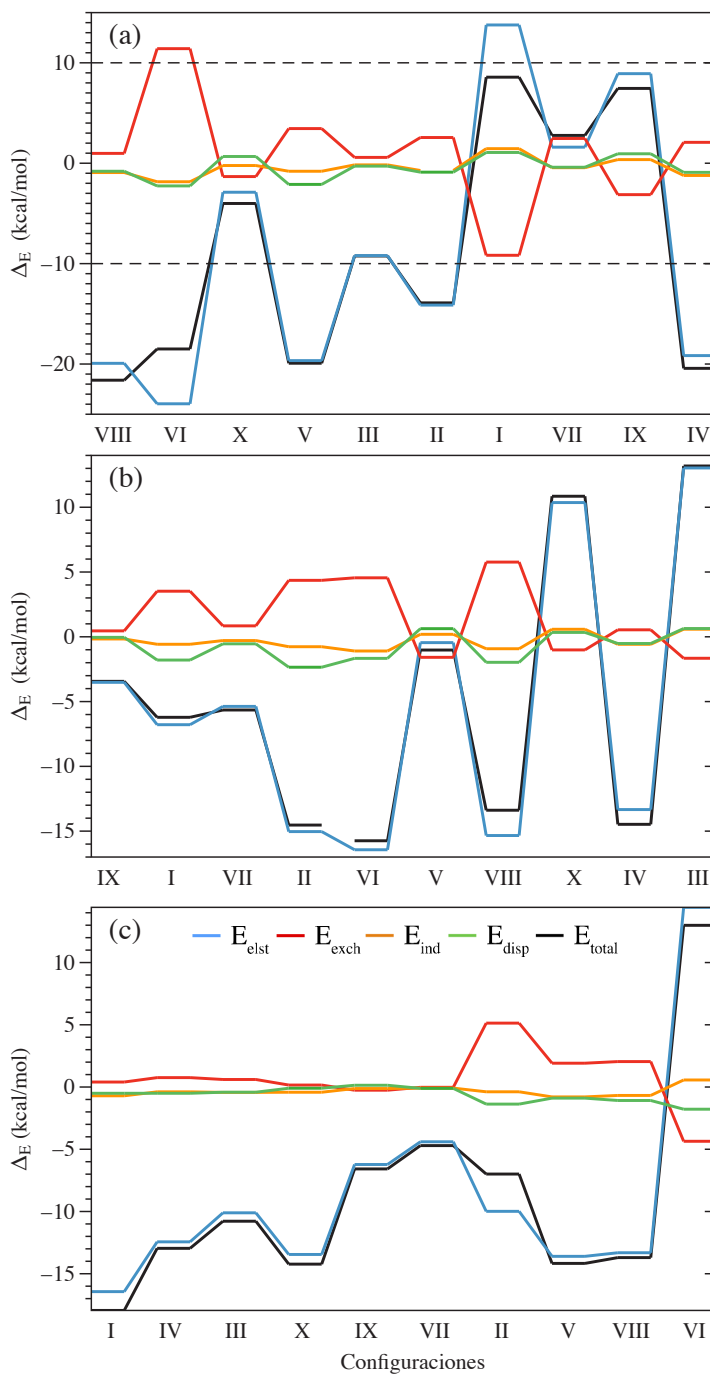


Figura 4.23: Diferencias de las contribuciones energéticas entre los grupos funcionales **imd-a-so₂** y **imd-b-so₂** para (a) H_R , (b) H_{T1} y (c) H_{T2} . Las configuraciones se ordenaron de izquierda a derecha de acuerdo con la energía de interacción total de **imd-a-so₂**. Las líneas punteadas delimitan la región en la que aparecen la mayoría de los BHBs.

de una interacción atractiva, donde los valores de las diferencias en la energía total de la interacción fue menor a ± 10 kcal/mol. Para el donador H_{T1} , la configuración VI, la cual formo HBS, la diferencia en la energía total de la interacción fue 18.5 kcal/mol. Esto se debe a que las dobles interacciones se formaron en los mismos átomos de oxígeno de los grupos **a-so₂** y **b-so₂**.

Además, las diferencias entre cada componente de la energía de interacción en SAPT0 y SAPT2 se calcularon restando la energía SAPT2 de la energía SAPT0. La Tabla 4.7 muestra los valores del análisis estadístico sobre las diferencias entre las energías SAPT0 y SAPT2 para cada componente energético y tipo de donador. La tendencia en la energía electrostática fue similar en los dos niveles de SAPT.

Tabla 4.7: Análisis estadístico sobre la diferencia de componentes energéticos entre SAPT0 y SAPT2 por tipo de donador. Todos los componentes están en kcal/mol.

Donador	Componente	MAE ^a	D.E ^b	max ^c
H_R	elst	0.45	0.71	0.61
	exch	1.55	0.54	-0.57
	ind	0.61	0.16	0.91
	total	1.4	0.46	-0.59
H_{T1}	elst	0.84	0.58	2.22
	exch	0.73	0.31	-0.12
	ind	0.44	0.13	0.61
	total	0.54	0.6	2.04
H_{T2}	elst	0.88	0.56	2.04
	exch	0.73	0.31	-0.27
	ind	0.46	0.1	0.61
	total	0.61	0.5	1.56

^aError absoluto promedio

^bDesviación estándar

^cValor máximo de la diferencia

A partir de un análisis puramente estructural basado en pares interactuantes parece que es apropiado suponer que las principales interacciones para este IL implican interacciones como HBs. Sin embargo, cuando se aplica un análisis más profundo utilizando NCI y EDA no pareciera ser así. El análisis de las interacciones intermoleculares basadas en una fragmentación de los monómeros en grupos funcionales

para quedarse sólo con las mitades del donador y aceptor revela que sólo un pequeño número de los dímeros representativos muestran energías similares a la interacción inter-molecular total. Esto indica que la energía inter-molecular para un gran número de estos dímeros implica interacciones entre todos los fragmentos moleculares. Además, aunque las interacciones entre pares proporcionan un gran porcentaje de la interacción total, es bien sabido que las interacciones entre muchos cuerpos pueden tener contribuciones no despreciables para el total de las interacciones inter-moleculares [119–121](#).

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

5.1. Conclusiones

En este trabajo, se estudió el efecto de los puentes de hidrógeno del líquido iónico [bmim][Tf₂N] usando Dinámica Molecular en Equilibrio y Fuera del Equilibrio a 298.15K y 0.1 MPa. Los campos de fuerza todos los átomos (TA) y campo de fuerza híbrido (CFH) no mostraron una diferencia significativa; sin embargo, en el CFH se obtuvieron los cálculos en menor tiempo.

La estructura molecular del LI muestra que no hubo ordenamiento explícito de los iones en el LI, pero las interacciones moleculares generaron una red tridimensional en condiciones de equilibrio.

Los resultados de viscosidad a una tasa de corte cero están en concordancia con los valores obtenidos experimentalmente. El adelgazamiento viscoso en el LI se le puede atribuir a la reducción en número de las interacciones entre los iones; donde el comportamiento reológico mostró una tendencia casi lineal con el número de HBs. Este hecho es indicativo de que los HBs juegan un papel fundamental en el comportamiento viscoso de los LIs.

El análisis de la energía de interacción de los HBs se realizó utilizando dos metodologías: la primera fue usando el modelo CFH en Dinámica Molecular y la segunda fue utilizando DM y métodos basados en mecánica cuántica (QM) en un campo de fuerza TA. En DM el porcentaje de reducción de la energía está relacionado con el número de HBs y con el adelgazamiento viscoso en el sistema en volumen.

Los métodos QM junto con los criterios geométricos se utilizaron para identificar las energías de interacción de los pares iónicos que forman HBs, obtenidos de simulaciones en DM usando TA. Los resultados sugieren la presencia de HBs entre los donadores y los aceptores. El análisis del NCI muestra HBs fuertes en el donador H_R y en los pares iónicos donde aparecen puentes de hidrógeno bifurcados (BHBs). En general, H_{T1} y H_{T2} muestran interacciones débiles. EDA mostró que el término electrostático tiene la mayor contribución en la energía de interacción total usando SAPT2. Para H_R se obtuvieron, en promedio, valores de energía electrostática mayores que en H_{T1} y H_{T2} . Además, los resultados de interpolación muestran las zonas en las que pueden aparecer los HBs más fuertes.

El análisis del FSAPT de las interacciones entre los fragmentos **imd-a-so₂** y **imd-b-so₂** del LI reveló energías inesperadas que ciertamente están ligadas a las interacciones inter-moleculares de la cadena alquílica del catión, el grupo metilo y el grupo trifluorometil del anión. En el 77% de todas las configuraciones, estos fragmentos tienen una importancia significativa en la interacción catión-anión.

5.2. Trabajo futuro

Como trabajo futuro, se pretende analizar la viscosidad, considerando esta vez los sitios activos de la cadena alquílica del catión, el grupo metilo y el grupo trifluorometil del anión usando un campo de fuerza TA. Además, es conveniente realizar una descomposición energética FSAPT de todos los fragmentos, con el fin de incrementar el entendimiento de las interacciones inter-moleculares entre iones.

Bibliografía

- [1] C. Reichardt. *Handbook of Solvents*. Number 1–9. ChemTec Publishing, Oxford, second edition, 2014.
- [2] R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin. Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical Reviews*, 115(13):6357–6426, 2015.
- [3] J. Earle and K. R. Seddon. Ionic liquids: Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7):1391–1398, 2000.
- [4] F. J. Hernández Fernández A. Larrosa-Guerrero A. Ginestá S. Sánchez Segado L. J. Lozano C. Godínez E. G. Bernal, A. P. de los Ríos. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *En IV Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT*, (4):66–68, 2011.
- [5] L. Chen, M. Sharifzadeh, N. Mac Dowell, T. Welton, N. Shah, and J. P. Hallett. Inexpensive ionic liquids:[H₂SO₄]-based solvent production at bulk scale. *Green Chemistry*, 16(6):3098–3106, 2014.
- [6] J. S. Wilkes, P. Wasserscheid and T. Welton. Introduction. *Ionic Liquids in Synthesis*. Second edition, 2008.
- [7] M. Deetlefs, M. Fanselow and K. R. Seddon. Ionic liquids: the view from mount improbable. *RSC Advances*, 6(6):4280–4288, 2016.
- [8] J. F. Wishart and Jr. E. W. Castner. The physical chemistry of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4639–4640, 2007.
- [9] E. J. Maginn. Atomistic simulation of the thermodynamic and transport properties of ionic liquids. *Accounts of Chemical Research*, 40(11):1200–1207, 2007.

- [10] A. Wandschneider, J. K. Lehmann and A. Heintz. Surface tension and density of pure ionic liquids and some binary mixtures with 1-propanol and 1-butanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(2):596–599, 2008.
- [11] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan and M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13):6103–6110, 2005.
- [12] M. Krummen, P. Wasserscheid and J. Gmehling. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in ionic liquids using the dilutor technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(6):1411–1417, 2002.
- [13] S. Carda-Broch, A. Berthod and D. W. Armstrong. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(2):191–199, 2003.
- [14] H. Chen, Y. He, J. Zhu, H. Alias, Y. Ding, P. Nancarrow, C. Hardacre, D. Rooney and C. Tan. Rheological and heat transfer behaviour of the ionic liquid, [c₄mim][ntf₂]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 29(1):149–155, 2008.
- [15] M. Abolala, K. Peyvandi, and F. Varaminian. Modeling the viscosity of pure imidazolium-based ionic liquids using SAFT-VR-Mie EoS. *Fluid Phase Equilibria*, 394:61–70, 2015.
- [16] A. Laesecke J. A. Widegren and J. W. Magee. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chemical Communications*, 12:1610–1612, 2005.
- [17] B. Wu, R. Reddy and R. Rogers. Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems. *Solar Engineering*, pages 445–452, 2001.
- [18] A. E. Visser, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, H. D. Willauer, J. G. Huddleston and R. D. Rogers. *Ionic Liquids*. American Chemical Society, 2002.
- [19] D. Line. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2002.

- [20] A. Kumar. Estimates of internal pressure and molar refraction of imidazolium based ionic liquids as a function of temperature. *Journal of Solution Chemistry*, 37(2):203–214, 2007.
- [21] Shabana R. Kurolikar. A. K. Nageshwar D. Khupse. Temperature dependent viscosity of mixtures of ionic liquids at different compositions. *Indian Journal of Chemistry*, 49:727–730, 2010.
- [22] R. Salinas, J. Pla-Franco, E. Lladosa, and J. B. Montón. Density, speed of sound, viscosity, and excess properties of binary mixtures formed by ethanol and bis(trifluorosulfonyl)imide-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(3):525–540, 2015.
- [23] C. Florianne. Líquidos iónicos: Métodos de síntesis y aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*, pages 52–56, 2015.
- [24] K. Dong, Y. Song, X. Liu, W. Cheng, X. Yao and S. Zhang. Understanding structures and hydrogen bonds of ionic liquids at the electronic level. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(3):1007–1017, 2012.
- [25] Takeshi Nagata, Dmitri G. Fedorov, Kazuya Ishimura, and Kazuo Kitaura. Analytic energy gradient for second-order møller-pleeset perturbation theory based on the fragment molecular orbital method. *The Journal of Chemical Physics*, 135(4):044110, 2011.
- [26] Bernd Doser, Daniel S. Lambrecht, and Christian Ochsenfeld. Tighter multipole-based integral estimates and parallel implementation of linear-scaling AO-MP2 theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:3335–3344, 2008.
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [28] Mickaël G. Delcey, Thomas Bondo Pedersen, Francesco Aquilante, and Roland Lindh. Analytical gradients of the state-average complete active space self-consistent field method with density fitting. *The Journal of Chemical Physics*, 143(4):044110, 2015.

- [29] Bogumil Jeziorski, Robert Moszynski, and Krzysztof Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. *Chemical Reviews*, 94(7):1887–1930, 1994.
- [30] Julia Contreras-García, Weitao Yang, and Erin R. Johnson. Analysis of hydrogen-bond interaction potentials from the electron density: Integration of noncovalent interaction regions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(45):12983–12990, 2011.
- [31] Patricia A. Hunt, Claire R. Ashworth, and Richard P. Matthews. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 44:1257–1288, 2015.
- [32] Samuel Y. S. Tan and Ekaterina I. Izgorodina. Comparison of the effective fragment potential method with symmetry-adapted perturbation theory in the calculation of intermolecular energies for ionic liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(6):2553–2568, 2016.
- [33] Ekaterina I. Izgorodina, Jason Rigby, and Douglas R. MacFarlane. Large-scale ab initio calculations of archetypical ionic liquids. *Chemical Communications*, 48:1493–1495, 2012.
- [34] Stefan Grimme, Waldemar Hujo, and Barbara Kirchner. Performance of dispersion-corrected density functional theory for the interactions in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:4875–4883, 2012.
- [35] Stefan Zahn, Frank Uhlig, Jens Thar, Christian Spickermann, and Barbara Kirchner. Intermolecular forces in an ionic liquid ([Mmim][Cl]) versus those in a typical salt (NaCl). *Angewandte Chemie International Edition*, 47(19):3639–3641, 2008.
- [36] S. Zahn, G. Bruns, J. Thar, and B. Kirchner. What keeps ionic liquids in flow? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:6921–6924, 2008.
- [37] Agílio H. A. Pádua. Resolving dispersion and induction components for polarizable molecular simulations of ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 146:204501, 2017.

- [38] Marco V. Velarde, Marco Gallo, P. A. Alonso, A. D. Miranda, and J. M. Dominguez. Dft study of the energetic and noncovalent interactions between imidazolium ionic liquids and hydrofluoric acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(15):5002–5009, 2015.
- [39] Chang Yun Son, Jesse G. McDaniel, J. R. Schmidt, Qiang Cui, and Arun Yethiraj. First-principles united atom force field for the ionic liquid bmim+bf4-: An alternative to charge scaling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(14):3560–3568, 2016.
- [40] Niklas Meine, Flavio Benedito, and Roberto Rinaldi. Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration. *Green Chem.*, 12:1711–1714, 2010.
- [41] N. V. Plechkova and K. R Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 1(37):123–150, 2007.
- [42] A. Kokorin. *Thermodynamic Properties of Ionic Liquids - Measurements and Predictions*. InTech, 2011.
- [43] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3):1263–1264, 1982.
- [44] C. J. Dymek Jr and J. J. P. Stewart. Calculation of hydrogen-bonding interactions between ions in room-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, 28(8):1472–1476, 1989.
- [45] J. J. P. Stewart. Mosol, MOPAC for solid-state physics. *Quantum Chemistry Program Exchange*, 5:65–63, 1985.
- [46] S. Takahashi, L. A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura and M. L. Sabounji. Molecular orbital calculations and raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates. *Inorganic Chemistry*, 34(11):2990–2993, 1995.

- [47] C. G. Hanke, S. L. Price and R. M. Lynden-Bell. Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts. *Molecular Physics*, 99(10):801–809, 2001.
- [48] C. G. Hanke, N. A. Atamas and R. M. Lynden-Bell. Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study. *Green Chemistry*, 4:107–111, 2002.
- [49] J. de Andrade, E. S. Böes and A. H. Stassen. A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(14):3546–3548, 2002.
- [50] J. de Andrade, E. S. Böes and A. H. Stassen. Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: force-field proposal and validation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(5):13344–13351, 2002.
- [51] J. K. Shah, J. F. Brennecke and E. J. Maginn. Thermodynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from monte carlo simulations. *Green Chemistry*, 4:112–118, 2002.
- [52] Z. Hu and C. J. Margulis. Room-temperature ionic liquids: Slow dynamics, viscosity, and the red edge effect. *Accounts of Chemical Research*, 40(11):1097–1105, 2007.
- [53] Z. Hu and A. C. J. Margulis. On the response of an ionic liquid to external perturbations and the calculation of shear viscosity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4705–4714, 2007.
- [54] J. A. Smith, G. B. Webber, G. G. Warr and R. Atkin. Rheology of protic ionic liquids and their mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(44):13930–13935, 2013.
- [55] M. S. Kelkar and A. E. J. Maginn. Effect of temperature and water content on the shear viscosity of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium

- bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as studied by atomistic simulation and applied chemistry simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4867–4876, 2007.
- [56] N. Van-Oanh, C. Houriez and B. Rousseau. Viscosity of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:930–936, 2010.
- [57] Roger Edberg, G. P. Morriss, and Denis J. Evans. Rheology of n-alkanes by nonequilibrium molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 86(8):4555–4570, 1987.
- [58] W. Zhao, F. Leroy, B. Heggen, S. Zahn, B. Kirchner, S. Balasubramanian and F. Müller-Plathe. Are there stable ion-pairs in room-temperature ionic liquids? molecular dynamics simulations of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43):15825–15833, 2009.
- [59] I. Skarmoutsos, D. Dellis, R. P. Matthews, T. Welton and P. A. Hunt. Hydrogen bonding in 1-butyl- and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(16):4921–4933, 2012.
- [60] E. Arunan, G.R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt. Definition of the hydrogen bond. *Pure and Applied Chemistry*, 83(8):1637–1641, 2011.
- [61] K. Shimizu, C. E. S. Bernardes and J. N. C. Lopes. Structure and aggregation in the 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid homologous series. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(2):567–576, 2014.
- [62] G. E. Logotheti, J. Ramos and I. G. Economou. Molecular modeling of imidazolium-based [Tf₂N] ionic liquids: Microscopic structure, thermodynamic

- and dynamic properties, and segmental dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(20):7211–7224, 2009.
- [63] X. Zhong, Z. Lui and D. Cao. Improved classical united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids: Tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, methylsulfate, trifluoromethylsulfonate, acetate, trifluoroacetate, and bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(33):10027–10040, 2011.
- [64] S. J. Wiener and P. Weiner. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 106(3):765–784, 1984.
- [65] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Chemical Reviews*, (6):1657–1666.
- [66] E. I. Izgorodina. Towards large-scale, fully *ab initio* calculations of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(10):4189–4207, 2011.
- [67] D. C. Rapaport. *Dynamical properties of simple fluids. The art of the molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press, second edition, 2004.
- [68] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, 1976.
- [69] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, second edition, 1986.
- [70] J. M. Haile. *Static Properties. Molecular Dynamics Simulations: Elementary Methods*. Wiley-Interscience, 1992.
- [71] O. Castrejón-González, J. Castillo-Tejas, O. Manero and J. F. J. Alvarado. Structure factor and rheology of chain molecules from molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 138(18), 2013.
- [72] M. Schoen, R. Vogelsang and C. Hoheisel. Computation and analysis of the dynamic structure factor $S(k, \omega)$ for small wave vectors: A molecular dynamics study for a lennard-jones liquid. *Molecular Physics*, 57(445–471), 1986.

- [73] I. Teraoka. *Polymer Solutions: An Introduction to physical properties*. Wiley Interscience, 2002.
- [74] P. Wasserscheid and W. Keim. Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 39(21):3772–3789, 2000.
- [75] G. R. Desiraju and T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and biology*. Oxford Science, 2001.
- [76] D. J. Evans and O. P. Morris. Non-newtonian molecular dynamics. *Computer Physics Reports*, 1(6):297–243, 1984.
- [77] D. J. Evans and O. P. Morris. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Cambridge University Press, second edition, 2014.
- [78] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [79] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1965–1967, 1985.
- [80] S. H. Lee. Shear viscosity of benzene, toluene, and *p*-xylene by non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25(2):321–324, 2004.
- [81] L. Zhang and M. L. Greenfield. Rotational relaxation times of individual compounds within simulations of molecular asphalt models. *Journal of Chemical Physics*, 132(18):184502, 2010.
- [82] J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran and P. T. Cummings. Transient rheology of a polyethylene melt under shear. *Physical Review E*, 60(6):6956–6959, 1999.
- [83] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117:1–19, 1995.
- [84] MedeA. *Materials Exploration and Design Analysis*. Version 2.15.9. Materials Design Inc, 2014.

- [85] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(3):1990–2001, 1992.
- [86] S. P. Lloyd. Least Squares Quantization in PCM. *IEEE Transactions on Information Theory*, 28:129–137, 1982.
- [87] Julia Contreras-García, Roberto A. Boto, Fernando Izquierdo-Ruiz, Igor Reva, Tatiana Woller, and Mercedes Alonso. A benchmark for the non-covalent interaction (nci) index or... is it really all in the geometry? *Theoretical Chemistry Accounts*, 135(10):242, 2016.
- [88] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [89] Justin M. Turney, Andrew C. Simmonett, Robert M. Parrish, Edward G. Hohenstein, Francesco A. Evangelista, Justin T. Fermann, Benjamin J. Mintz, Lori A. Burns, Jeremiah J. Wilke, Micah L. Abrams, Nicholas J. Russ, Matthew L. Leininger, Curtis L. Janssen, Edward T. Seidl, Wesley D. Allen, Henry F. Schaefer, Rollin A. King, Edward F. Valeev, C. David Sherrill, and T. Daniel Crawford. Psi4: an open-source ab initio electronic structure program. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(4):556–565, 2012.
- [90] Robert M. Parrish, Lori A. Burns, Daniel G. A. Smith, Andrew C. Simmonett, A. Eugene DePrince, Edward G. Hohenstein, Uğur Bozkaya, Alexander Yu. Sokolov, Roberto Di Remigio, Ryan M. Richard, Jérôme F. Gonthier, Andrew M. James, Harley R. McAlexander, Ashutosh Kumar, Masaaki Saitow, Xiao Wang, Benjamin P. Pritchard, Prakash Verma, Henry F. Schaefer, Konrad Patkowski, Rollin A. King, Edward F. Valeev, Francesco A. Evangelista, Justin M. Turney, T. Daniel Crawford, and C. David Sherrill. Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(7):3185–3197, 2017.
- [91] Robert M. Parrish, Trent M. Parker, and C. David Sherrill. Chemical assignment of symmetry-adapted perturbation theory interaction energy compo-

- ments: The functional-group sapt partition. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(10):4417–4431, 2014.
- [92] Robert M. Parrish and C. David Sherrill. Spatial assignment of symmetry adapted perturbation theory interaction energy components: The atomic sapt partition. *The Journal of Chemical Physics*, 141(4):044115, 2014.
- [93] R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, M. Jeziorska, B. Jeziorski, S. A. Kucharski, V. F. Lotrich, M. P. Metz, A. J. Misquitta, R. Moszyński, K. Patkowski, R. Podeszwa, F. Rob, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, R. J. Wheatley, P. E. S. Wormer, and P. S. Żuchowski. SAPT2016: An *ab initio* program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies. <http://www.physics.udel.edu/~szalewic/SAPT/SAPT.html>, 2016. (Se accedió en 22/06/2017).
- [94] Trent M. Parker, Lori A. Burns, Robert M. Parrish, Alden G. Ryno, and C. David Sherrill. Levels of symmetry adapted perturbation theory (sapt). I. efficiency and performance for interaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 140(9):094106, 2014.
- [95] Edward G. Hohenstein and C. David Sherrill. Density fitting and cholesky decomposition approximations in symmetry-adapted perturbation theory: Implementation and application to probe the nature of π - π interactions in linear acenes. *The Journal of Chemical Physics*, 132(18):184111, 2010.
- [96] Edward G. Hohenstein and C. David Sherrill. Wavefunction methods for noncovalent interactions. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(2):304–326, 2012.
- [97] RStudio Team. *RStudio: Integrated Development Environment for R*. RStudio, Inc., Boston, MA, 2015.
- [98] Amparo Cháfer, Javier de la Torre, Alicia Font, and Estela Lladosa. Liquid-liquid equilibria of water + ethanol + 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ternary system: Measurements and corre-

- lation at different temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(8):2426–2433, 2015.
- [99] R. Gomes de Azevedo, J.M.S.S. Esperança, J. Szydłowski, Z.P. Visak, P.F. Pires, H.J.R. Guedes, and L.P.N. Rebelo. Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][ntf2] and [hmim][ntf2]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(9):888–899, 2005.
- [100] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron and A. K. Soper. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*, 118(1):273–278, 2003.
- [101] K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyoshoin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Ishiguro and T. Takamuku. Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(14):4329–4336, 2008.
- [102] S. G. Raju and S. Balasubramanian. Role of cation symmetry in intermolecular structure and dynamics of room temperature ionic liquids: simulation studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(19):6455–6463, 2010.
- [103] K. Shimizu, C. E. S. Bernardes, A. Triolo and J. N. Canongia Lopes. Nanosegregation in ionic liquids: scorpions and vanishing chains. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 38(15):16256–16262, 2013.
- [104] G. D. Smith, O. Borodin, J. J. Magda, R. H. Boyd, Y. Wang, J.E. Bara, S. Miller, D. L. Gin and R. D. Noble. A comparison of fluoroalkyl-derivatized imidazolium:tfsi and alkyl-derivatized imidazolium:tfsi ionic liquids: a molecular dynamics simulation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(12):7064–7076, 2010.
- [105] H. Weber, O. Hollóczki, A. S. Pensado and B. Kirchner. Side chain fluorination and anion effect on the structure of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Journal of Chemical Physics*, 139(8):1–12, 2013.

- [106] R. Shi and Y. Wang. Dual ionic and organic nature of ionic liquids. *Scientific Reports*, 6:19644, 2016.
- [107] T. Steiner. Hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 41(1):48–76, 2002.
- [108] T. Steiner. Unrolling the hydrogen bond properties of C-H...O interactions. *Chemical Communications*, 8:727–734, 1997.
- [109] I. Skarmoutsos, T. Welton and P. A. Hunt. The importance of timescale for hydrogen bonding in imidazolium chloride ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8):675–685, 2014.
- [110] O. Borodin, G. D. Smith and H. Kim. Viscosity of a room temperature ionic liquid: Predictions from nonequilibrium and equilibrium molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(14):4771–4774, 2009.
- [111] C. W. Macosko. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. *Viscous Liquid*. WILEY-VCH, 1994.
- [112] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3(4):156–164, 2001.
- [113] V. L. Martins, B. G. Nicolau, S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro and R. M. Torres. Influence of the water content on the structure and physicochemical properties of an ionic liquid and its Li^+ mixture. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(29):8782–8792, 2013.
- [114] M. F. Costa Gomes, J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Padua. Thermodynamics and micro heterogeneity of ionic liquids. *Topics in Current Chemistry*, 290:161–183, 2009.
- [115] E. G. Kratz. Non-covalent index plots in molecular systems. <https://www.github.com/kratman/nciplot.html>, 2016. (Se accedió en 10/07/2017).

-
- [116] Stefan Zahn, Frank Uhlig, Jens Thar, Christian Spickermann, and Barbara Kirchner. Intermolecular forces in an ionic liquid ([Mmim][Cl]) versus those in a typical salt (NaCl). *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(19):3639–3641, 2008.
- [117] S. Zahn, G. Bruns, J. Thar, and B. Kirchner. What keeps ionic liquids in flow? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(46):6921–6924, 2008.
- [118] Stefan Zahn and Barbara Kirchner. Uncovering molecular secrets of ionic liquids. *Chemical Modelling*, 9:1–24, 2012.
- [119] Gregory R. Medders, Volodymyr Babin, and Francesco Paesani. Development of a "first-principles"water potential with flexible monomers. iii. liquid phase properties. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(8):2906–2910, 2014.
- [120] Volodymyr Babin, Gregory R. Medders, and Francesco Paesani. Development of a "first principles"water potential with flexible monomers. ii: Trimer potential energy surface, third virial coefficient, and small clusters. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(4):1599–1607, 2014.
- [121] Volodymyr Babin, Claude Leforestier, and Francesco Paesani. Development of a "first principles"water potential with flexible monomers: Dimer potential energy surface, vrt spectrum, and second virial coefficient. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(12):5395–5403, 2013.

Apéndices

Apéndice A

Códigos de Matlab[®] y procedimiento para obtener los HBs

A.1. Código de Matlab[®] para determinar el número de HBs en TA

En las primeras líneas (1-14) del código de Matlab se lee el archivo `record.dat`. Este archivo contiene las posiciones (x, y, z) de los sitios en un tiempo establecido. También se establecen los nombres de las columnas para identificar los valores de `id`, `molecules`, `type` y `positions`. De la línea 15 a la 48 se obtienen las distancias de H···O. De la línea 49 a la 64 se extraen sólo las distancias que cumplan con el criterio de distancia límite por el primer mínimo en la curva de la FDR. De la línea 65 a la 137 se obtienen las distancias de C-H. De la línea 138 a la 212 se obtienen las distancias de C···O. De la línea 214 a la 218 se imprimen las distancias para H···O, C-H y C···O en archivos `.txt`. De la línea 219 a la 231 se obtienen los ángulos de C-H···O. De la línea 232 a 255 se obtienen el número de HBs. Además se obtienen los datos de distancias y ángulos para realizar el análisis de clusters. Y finalmente, de la línea 256 a la 270 se obtienen los valores promedio por cada 1.0×10^4 pasos de un total de 1.0×10^6 pasos, de la distancia, ángulo, desviaciones estándar.

```
1 clear all
2 record=xlsread('record');
3 nh= record(3,1); % number of atoms
4 k=1;
5 nh8=nh+8;
6 q=9;
7 for o = 1:101
8     p=q:nh8;
9     cap(:,1)=record(p,1); % id
10    cap(:,2)=record(p,2); % molecules
11    cap(:,3)=record(p,3); % type
12    cap(:,4)=record(p,4); % position x
13    cap(:,5)=record(p,5); % position y
14    cap(:,6)=record(p,6); % position z
15    ca=1;
16    for a=1:nh
17        if cap(a,3)==16
18            cat_an(ca,:)=cap(a,:);
19            ca=ca+1;
20        elseif cap(a,3)==22
21            cat_an(ca,:)=cap(a,:);
22            ca=ca+1;
23        end
24    end
25    b=length(cat_an);
26    dca=ppdist([cat_an(:,4),cat_an(:,5),cat_an(:,6)]);
27    c=length(dca);
28    d=1;
29    j=1;
30    f=1;
31    for a1 = 1:length(cat_an)-1
32        h=f+1;
33        for a = d:b-1
34            dcaho(j,1)=cat_an(f,1);
35            dcaho(j,2)=cat_an(f,2);
36            dcaho(j,3)=cat_an(f,3);
37            dcaho(j,4)=dca(1,a);
38            dcaho(j,5)=cat_an(h,3);
39            dcaho(j,6)=cat_an(h,2);
```

```
40     dcaho(j,7)=cat_an(h,1);
41     j=j+1;
42     h=h+1;
43 end
44 f=f+1;
45 d=a+1;
46 b=length(cat_an)+a-a1;
47 end
48 e=1;
49 for d= 1:length(dcaho)
50     if (dcaho(d,3) == 16) && (dcaho(d,5) == 22)
51         o_h(e,:)=dcaho(d,:);
52         e=e+1;
53     elseif (dcaho(d,3) == 22) && (dcaho(d,5) == 16)
54         o_h(e,:)=dcaho(d,:);
55         e=e+1;
56     end
57 end
58 u=1;
59 for g = 1: length(o_h)
60     if o_h(g,4) <= 3.6
61         H_Oca(u,:)= o_h(g,:);
62         u=u+1;
63     end
64 end
65 ca=1;
66 for a=1:nh
67     if cap(a,3)==3
68         cat_cat(ca,:)=cap(a,:);
69         ca=ca+1;
70     elseif cap(a,3)==16
71         cat_cat(ca,:)=cap(a,:);
72         ca=ca+1;
73     end
74 end
75 b=length(cat_cat);
76 dcc=pdist([cat_cat(:,4),cat_cat(:,5),cat_cat(:,6)]);
77 c=length(dcc);
78 d=1;
```

```
79 j=1;
80 f=1;
81 for a1 = 1:length(cat_cat)-1
82     h=f+1;
83     for a = d:b-1
84         dcch(j,1)=cat_cat(f,1);
85         dcch(j,2)=cat_cat(f,2);
86         dcch(j,3)=cat_cat(f,3);
87         dcch(j,4)=dcc(1,a);
88         dcch(j,5)=cat_cat(h,3);
89         dcch(j,6)=cat_cat(h,2);
90         dcch(j,7)=cat_cat(h,1);
91         j=j+1;
92         h=h+1;
93     end
94     f=f+1;
95     d=a+1;
96     b=length(cat_cat)+a-a1;
97 end
98 e=1;
99 tt=size(H_Oca);
100 for i = 1:tt(1,1)
101     for j = 1:length(dcch)
102         if (dcch(j,1) == H_Oca(i,1)) && (dcch(j,3) == 16)
103             if dcch(j,4) <= 1.1
104                 c_h(e,:) = dcch(j,:);
105                 e=e+1;
106             end
107         end
108         if (dcch(j,7) == H_Oca(i,7)) && (dcch(j,5) == 16)
109             if dcch(j,4) <= 1.1
110                 c_h(e,:) = dcch(j,:);
111                 e=e+1;
112             end
113         end
114     end
115 end
116 C_H=[0 0 0 0 0 0 0];
117 u=1;
```

```
118 h=1;
119 for g = 1: length(H_Oca)
120     if (c_h(h,1) == H_Oca(g,1)) && (c_h(h,3) == H_Oca(g,3))
121         C_H(g,:) = c_h(h,:);
122     elseif (c_h(h,7) == H_Oca(g,7)) && (c_h(h,5) == H_Oca(g,5))
123         C_H(g,:) = c_h(h,:);
124     else
125         C_H(g,:)=0;
126         h=h-1;
127     end
128     h=h+1;
129     t=size(c_h);
130     if h>t(1,1)
131         for i=g:length(H_Oca)
132             C_H(g,:)=0;
133             g=g+1;
134         end
135         break
136     end
137 end
138 ca=1;
139 for a=1:nh
140     if cap(a,3)==3
141         c_a(ca,:)=cap(a,:);
142         ca=ca+1;
143     elseif cap(a,3)==22
144         c_a(ca,:)=cap(a,:);
145         ca=ca+1;
146     end
147 end
148 b=length(c_a);
149 d_ca=pdist([c_a(:,4),c_a(:,5),c_a(:,6)]);
150 c=length(d_ca);
151 d=1;
152 j=1;
153 f=1;
154 for a1 = 1:length(c_a)-1
155     h=f+1;
156     for a = d:b-1
```

```
157     dco(j,1)=c_a(f,1);
158     dco(j,2)=c_a(f,2);
159     dco(j,3)=c_a(f,3);
160     dco(j,4)=d_ca(1,a);
161     dco(j,5)=c_a(h,3);
162     dco(j,6)=c_a(h,2);
163     dco(j,7)=c_a(h,1);
164     j=j+1;
165     h=h+1;
166     end
167     f=f+1;
168     d=a+1;
169     b=length(c_a)+a-a1;
170 end
171 C_O=[0 0 0 0 0 0 0];
172 e=1;
173 for i = 1:length(C_H)
174     for j = 1:length(dco)
175         if (dco(j,7) == C_H(i,1)) && (dco(j,1) == H_Oca(i,1))
176             C_O(e,:) = dco(j,:);
177             e=e+1;
178         end
179         if (dco(j,7) == C_H(i,7)) && (dco(j,1) == H_Oca(i,7))
180             C_O(e,:) = dco(j,:);
181             e=e+1;
182         end
183         if (dco(j,7) == C_H(i,1)) && (dco(j,1) == H_Oca(i,7))
184             C_O(e,:) = dco(j,:);
185             e=e+1;
186         end
187         if (dco(j,7) == C_H(i,7)) && (dco(j,1) == H_Oca(i,1))
188             C_O(e,:) = dco(j,:);
189             e=e+1;
190         end
191         if (dco(j,1) == C_H(i,1)) && (dco(j,7) == H_Oca(i,1))
192             C_O(e,:) = dco(j,:);
193             e=e+1;
194         end
195         if (dco(j,1) == C_H(i,7)) && (dco(j,7) == H_Oca(i,7))
```



```
196         C_O(e,:) = dco(j,:);
197         e=e+1;
198     end
199     if (dco(j,1) == C_H(i,1)) && (dco(j,7) == H_Oca(i,7))
200         C_O(e,:) = dco(j,:);
201         e=e+1;
202     end
203     if (dco(j,1) == C_H(i,7)) && (dco(j,7) == H_Oca(i,1))
204         C_O(e,:) = dco(j,:);
205         e=e+1;
206     end
207 end
208 if C_H(i,7) == 0
209     C_O(e,:) = 0;
210     e=e+1;
211 end
212 end
213 h_o = H_Oca;
214 dlmwrite('x_16-22_r.txt', h_o, '-append', 'delimiter', ' ', 'roffset', 2);
215 c_h = C_H;
216 dlmwrite('x_16-22_r.txt', c_h, '-append', 'delimiter', ' ', 'roffset', 2);
217 c_o = C_O;
218 dlmwrite('x_16-22_r.txt', c_o, '-append', 'delimiter', ' ', 'roffset', 2);
219 t = size(h_o);
220 m = 0;
221 for m = 1:t(1,1)
222     ang(m,1) = acosd( (((c_o(m,4))^2) - ((h_o(m,4))^2) - ((c_h(m,4))^2))
223                     / (-2*(c_h(m,4))*(h_o(m,4))));
224 end
225 angle = real(ang);
226 angle = angle(angle ~= 0);
227 nph = 0;
228 for r = 1:length(angle)
229     if angle(r,1) >= 90 && angle(r,1) ~= 180
230         nph = nph + 1;
231     end
232 end
233 clus = [0 0 0 0 0 0 0];
234 aa = size(h_o);
```

```
234 a=aa(1,1);
235 bb=1;
236 for uu=1:a
237     if c_h(uu,1)~=0
238         clus(bb,:)=h_o(uu,:);
239         bb=bb+1;
240     end
241 end
242 clust=[0 0 0 0 0 0 0];
243 ancl=0;
244 cc=size(clus);
245 cC=cc(1,1);
246 dd=1;
247 for vv = 1:cC
248     if angle(vv,1) >= 90
249         clust(dd,:)=clus(vv,:);
250         ancl(dd,1)=angle(vv,1);
251         dd=dd+1;
252     end
253 end
254 clust(:,8)=ancl(:,1);
255 dlmwrite('clus_ad_hr_r_r.txt',clust,'-append','delimiter',' ','roffset',0);
256 pds_dea(k,1)=mean(h_o(:,4));
257 pds_dea(k,2)=std(h_o(:,4));
258 pds_dea(k,3)=mean(angle);
259 pds_dea(k,4)=std(angle);
260 pds_dea(k,5)=nph;
261 pds_dea(k,6)=str-1;
262 pds_dea(k,7)=int-1;
263 pds_dea(k,8)=wea-1;
264 k=k+1;
265 q=nh8+10;
266 nh8=q+(nh-1);
267 p=q:nh8;
268 end
269 pds_dea;
270 dlmwrite('x_CAT-AN16-22_r.txt',pds_dea,'-append','delimiter',' ','roffset',2);
```

A.2. Procedimiento para determinar el número de HBs en CFH

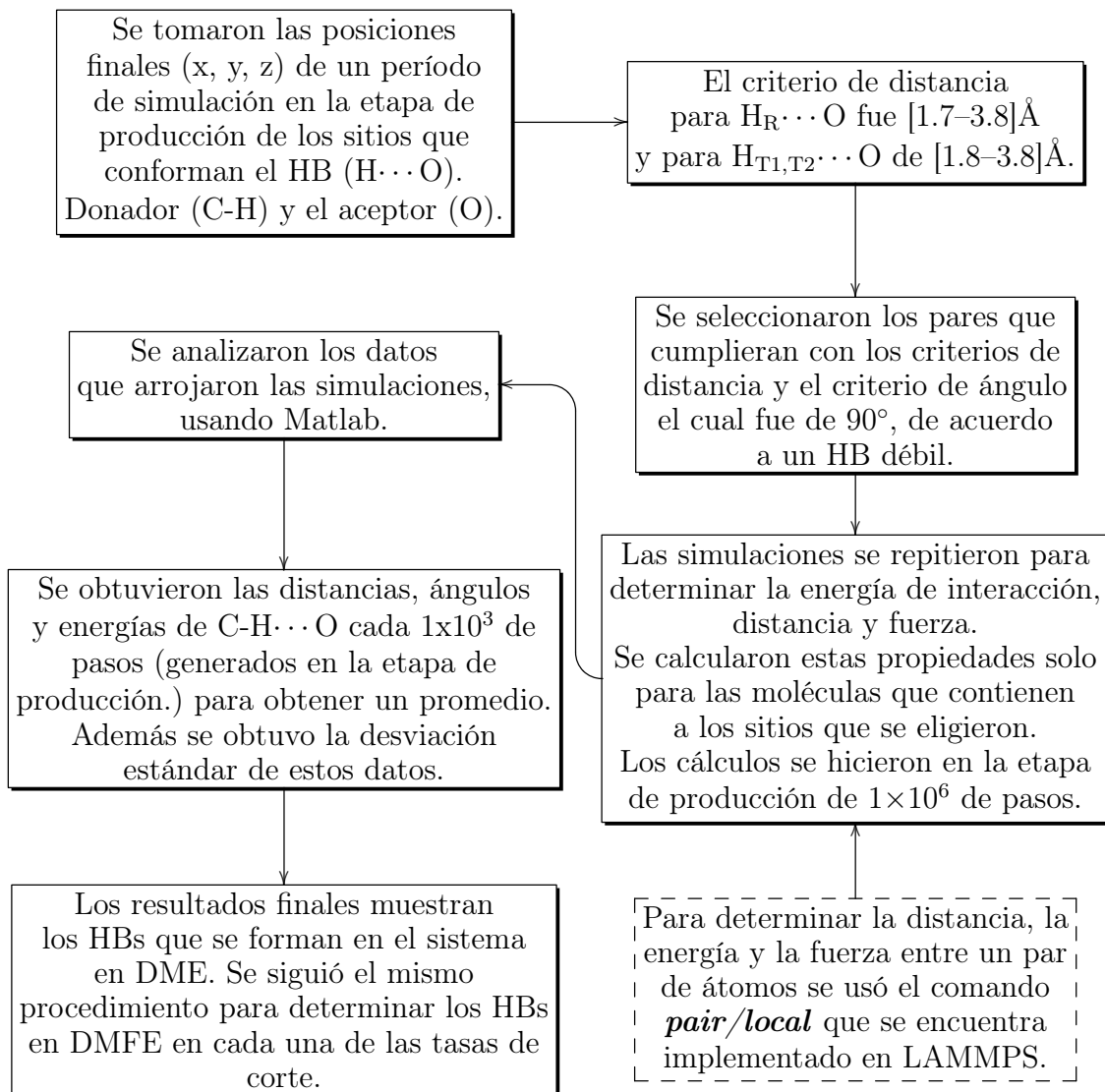


Figura A.1: Diagrama que representa el procedimiento para obtener el número de HBs usando Matlab[®].

La distancia de las interacciones entre pares no debe exceder el radio de corte. Para establecer el cálculo entre moléculas que contienen los sitios H y O, se utilizó el comando *group command* el cual está limitado a 32 grupos.

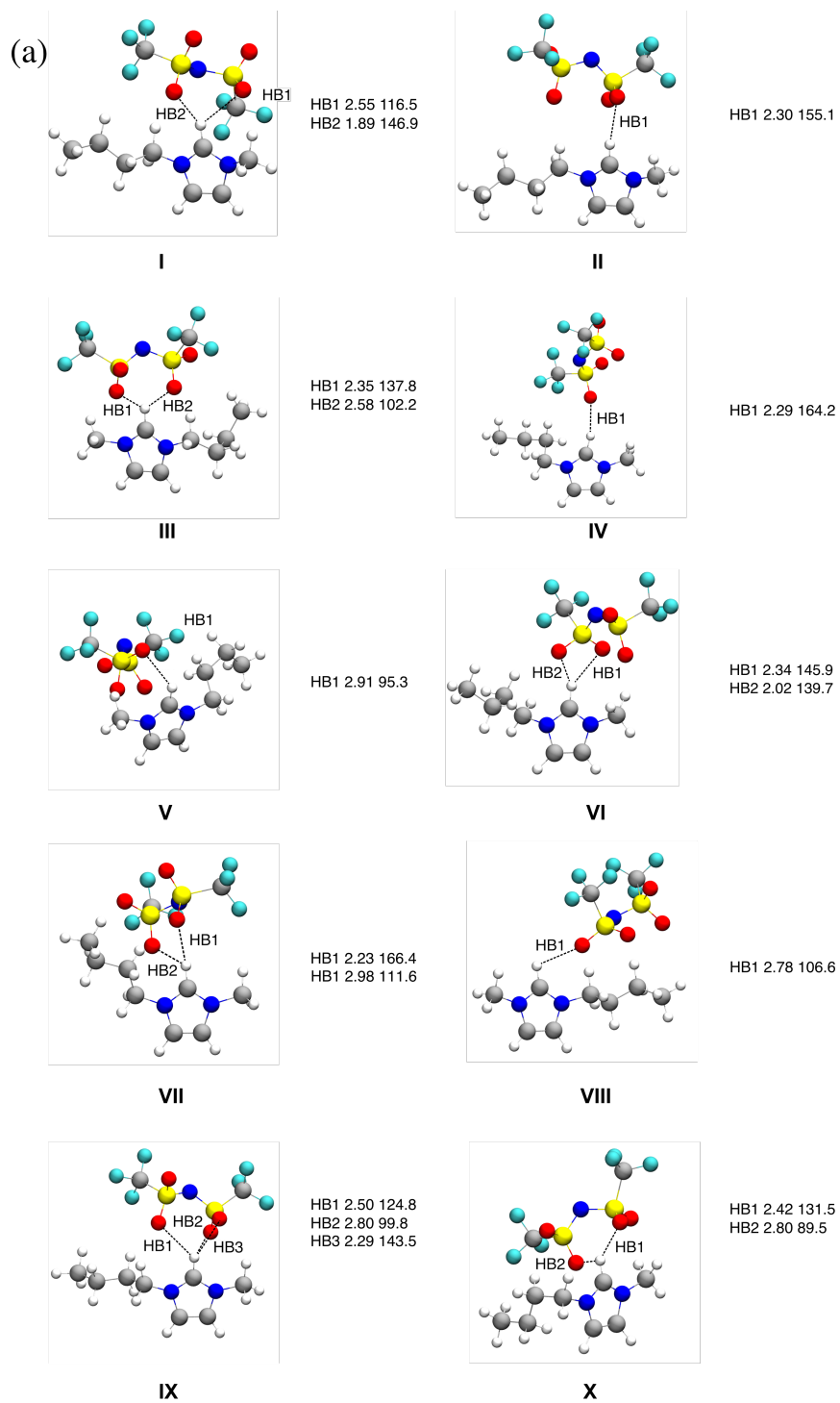
Apéndice B

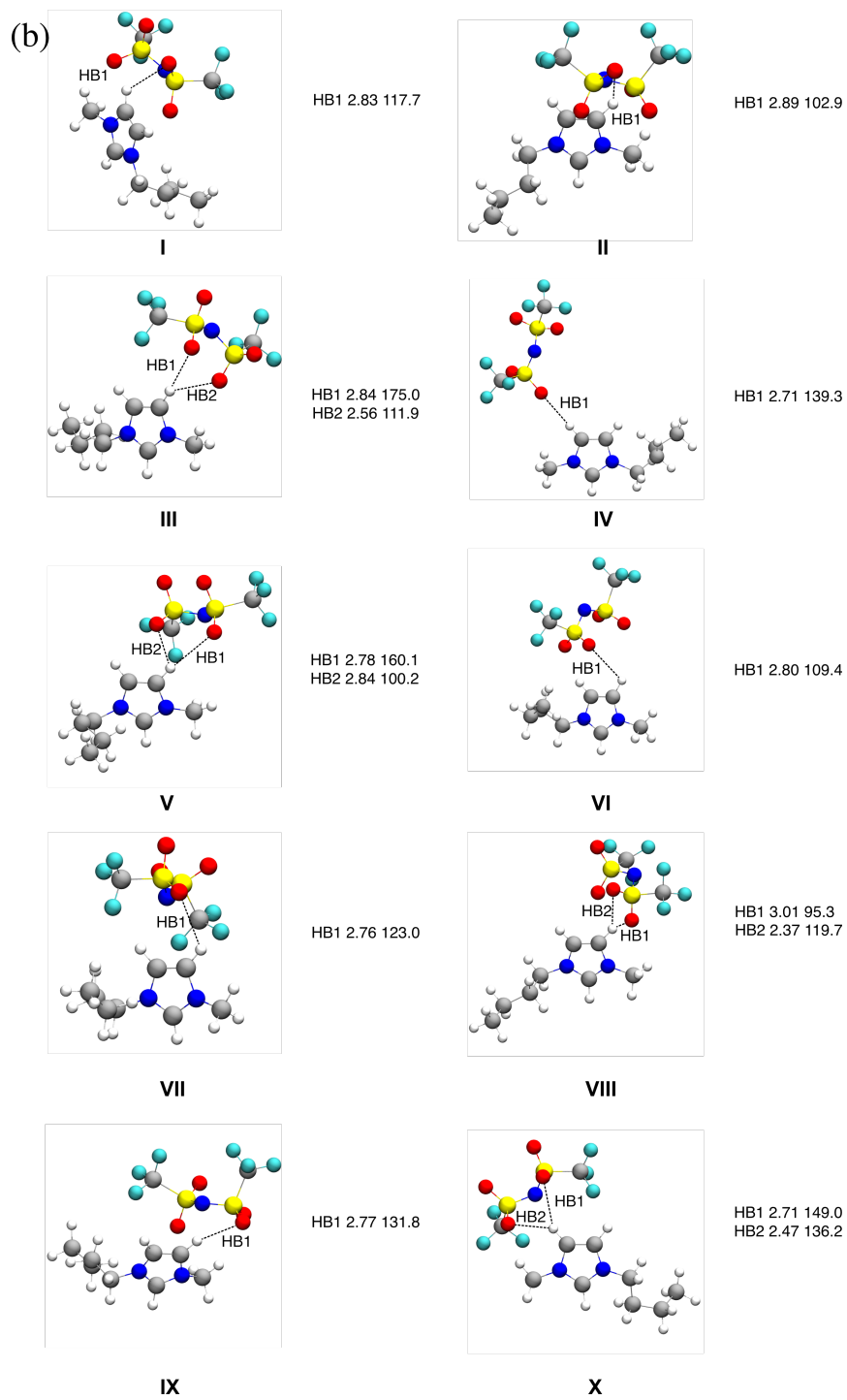
Información adicional de los resultados en los métodos QM

La Figura B.1 muestra los pares iónicos representativos, 10 por cada tipo de donador. La Figura B.2 y la Tabla B.1 muestran la interpolación de la energía electrostática en gráficos de contorno y los resultados de EDA para los 3 nuevos dímeros, respectivamente. El resto de las energías (intercambio, inducción y dispersión) se representan en la Figura B.3.

Tabla B.1: Resultados de EDA y los parámetros geométricos de los tres nuevos dímeros (H_R) obtenidos en SAPT2.

Distancia	Ángulo	elst	exch	ind	disp	total
2.72	94.7	-75.47	10.49	-9.02	-6.28	-80.29
2.65	99.4	-72.12	11.44	-7.41	-5.61	-73.7
2.6	110.8	-71.46	11.46	-7.49	-5.57	-73.06





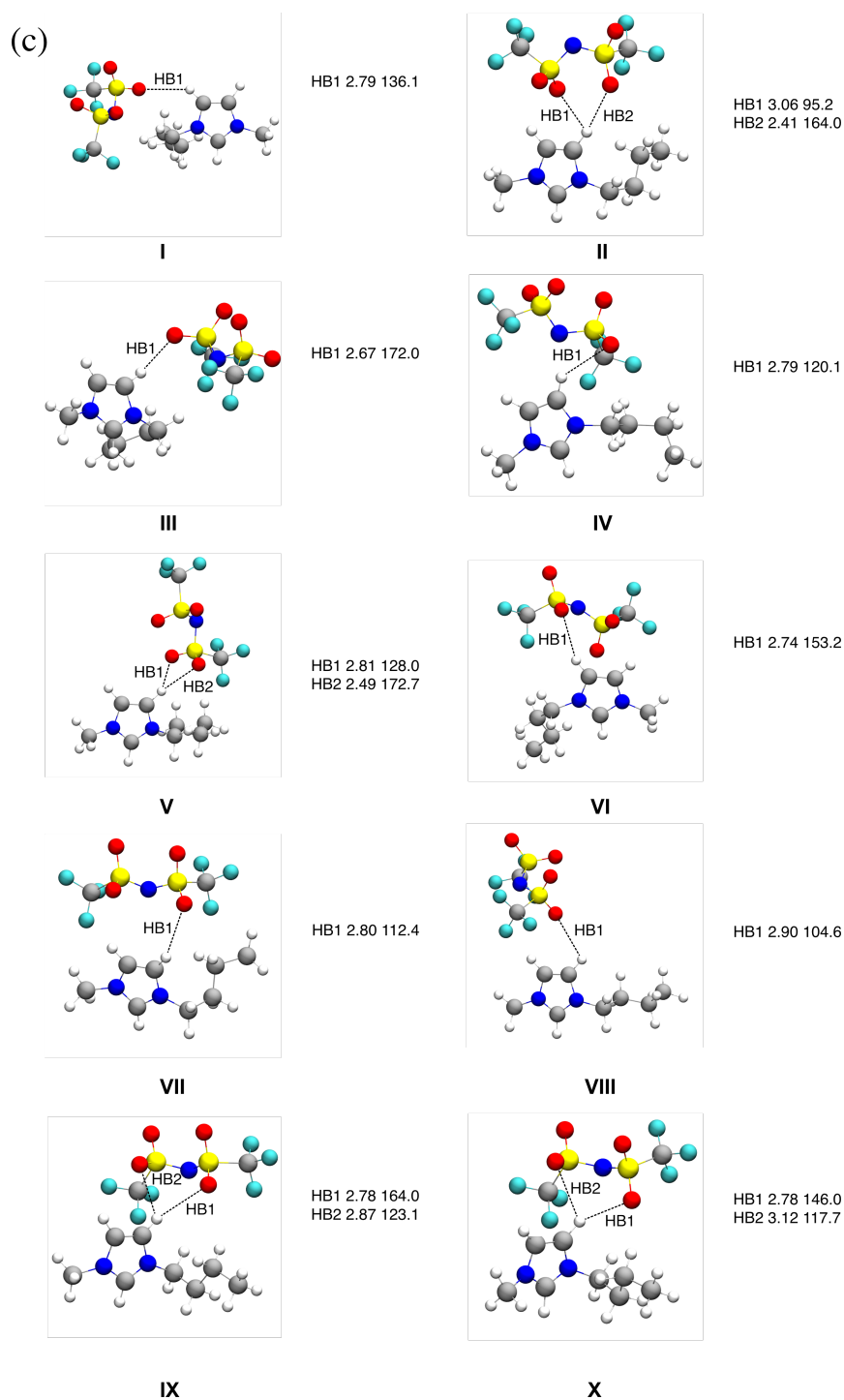


Figura B.1: Diferentes configuraciones de pares de iónicos para (a) H_R , (b) H_{T1} , y (c) H_{T2} . Las distancias están en Å y los ángulos en grados..

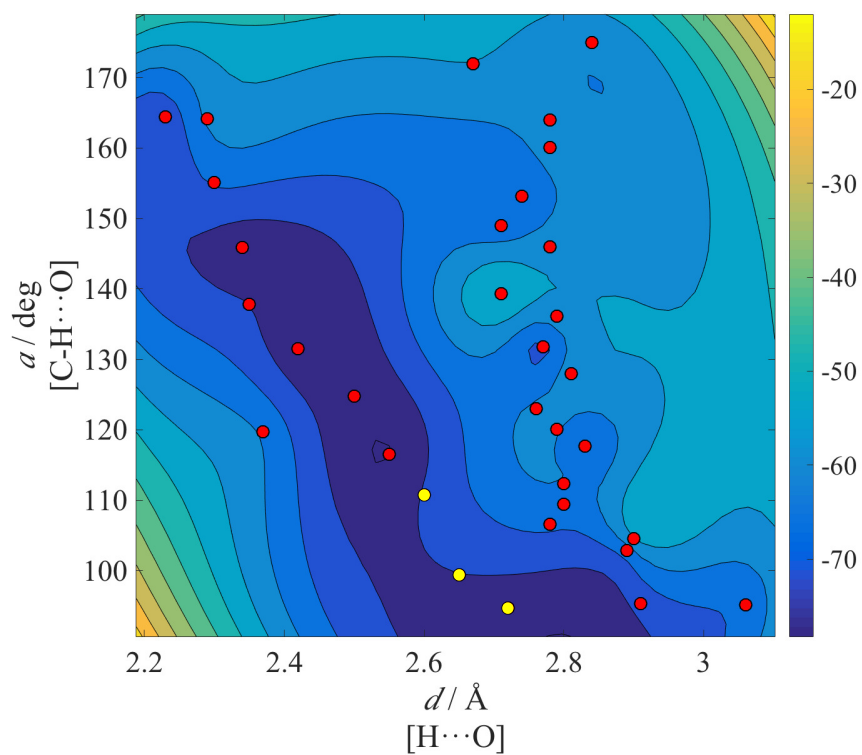


Figura B.2: Gráfico de contorno para las energías electrostáticas obtenidas con SAPT2. Los puntos rojos representan los parámetros geométricos de HBs. Los puntos amarillos representan los HBs de los nuevos dímeros. La barra de colores está de acuerdo con los valores de energía en kcal/mol.

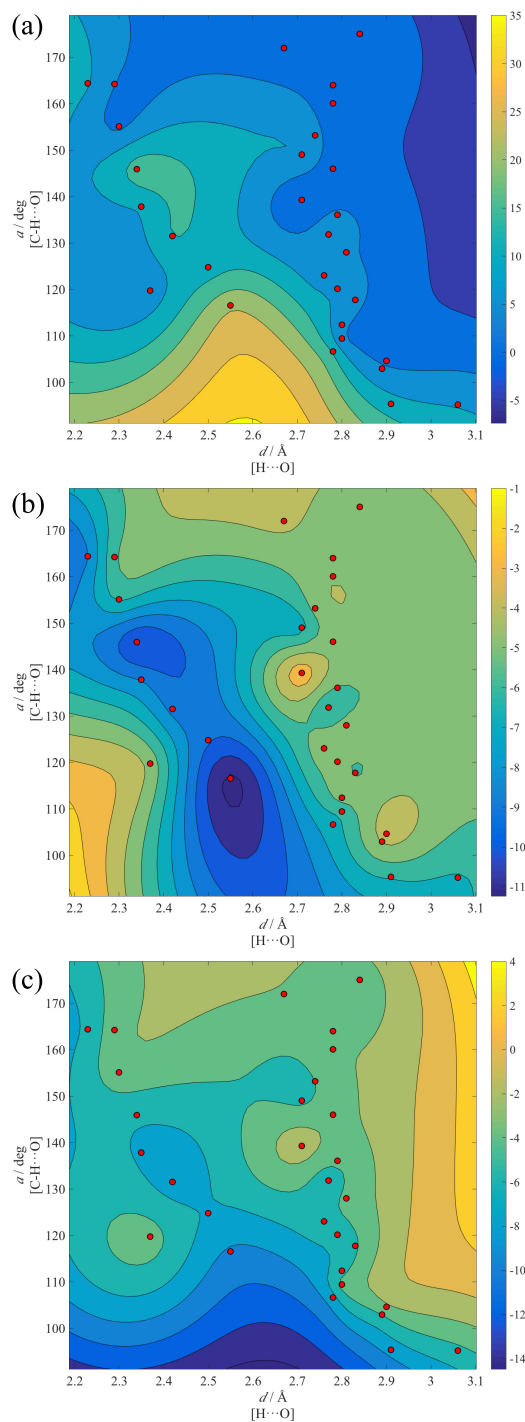


Figura B.3: Gráficos de contorno para las energías de (a) intercambio, (b) inducción y (c) dispersión para HBs obtenidas en SAPT2. Los puntos rojos representan los parámetros geométricos de HBs. Las barras de colores están de acuerdo con sus respectivos valores de energía en kcal/mol.