



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

**Estudio de una molécula tipo surfactante y su
interacción con agua por métodos de química
cuántica**

Saúl Alexander Córdova Márquez

Trabajo presentado como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física Aplicada)

Directora: Dra. Alexandra Deriabina
Director: Dr. Juan Francisco Rivas Silva

Puebla, México
Septiembre de 2025

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Dios, por ser mi guía y fortaleza durante todo este camino, brindándome la sabiduría y perseverancia para culminar este proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), ahora Secretaría de Educación, Ciencia, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo financiero que hizo posible mis estudios de posgrado y la ejecución de este proyecto.

A mis queridos padres, les agradezco profundamente por su apoyo incondicional, por sus sacrificios y por ser el pilar fundamental en mi vida. Este logro es tan suyo como mío.

*Mi gratitud a la **Dra. Alexandra Deriabina** y al **Dr. Juan Francisco Rivas Silva**, mis asesores, por su invaluable orientación, paciencia y conocimientos compartidos durante el desarrollo de esta investigación. Sus acertadas críticas y sugerencias fueron cruciales para la realización de este trabajo.*

A mi amigo Oscar, por su leal amistad y su constante motivación y a Uriel, por las enriquecedoras conversaciones que siempre aportaron una nueva perspectiva.

Por último, pero no menos importante, un agradecimiento muy especial para Karen, por su compañía y ánimo constante.

A todos, mil gracias.

Saúl Alexander Córdoba Márquez
Puebla, septiembre del 2025

Índice general

Índice de figuras	4
Índice de cuadros	6
1. Introducción	8
1.1. Estudio del Arte	8
1.1.1. Definición y Clasificación de los Surfactantes	8
1.1.2. Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)	9
1.1.3. Concentración Micelar Crítica (CMC)	9
1.1.4. Relevancia del SDS en Estudios Computacionales y Experimentales	9
1.2. Metas y Objetivos	10
1.2.1. Meta	10
2. Metodología	11
2.1. Dinámica Molecular	11
2.1.1. Annealing Simulado y Dinámica Molecular	11
2.2. Hartree-Fock	13
2.3. Density Functional Theory	14
2.3.1. Funcionales DFT	15
2.4. Configuration Interactions (CI)	17
2.5. PM6	18
2.6. Solvatación	19
2.6.1. The Polarizable Continuum Medium (PCM)	19
2.6.2. SMD	20
3. Resultados y Análisis	22
3.1. Ubicación del Ion Sodio en la Geometría Optimizada del Dodecilsulfato Sódico	22
3.1.1. Obtención de la geometría optimizada utilizando cálculos de Química Cuántica	22
3.1.2. Obtención de la geometría optimizada utilizando Annealing Simulado	29
3.2. Energías de optimización y geometrías optimizadas	30
3.3. Comparación estructural de los diferentes sistemas estudiados.	33
3.4. Estudio de las frecuencias de vibración por variación IR	34
3.4.1. Frecuencias	34
3.4.2. Estados excitados electrónicos del SDS	37

3.5. Efecto del solvente en las propiedades del SDS	44
3.5.1. Energía de Solvatación utilizando SMD	45
4. Conclusiones	50
A. Sobre la simulación de micelas y su formación en el sistema SDS-agua	51

Índice de figuras

2.1. Representación esquemática del modelo PCM.	20
2.2. Representación esquemática del modelo SMD.	21
3.1. Dodecilsulfato de Sodio	23
3.2. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio cerca del oxígeno 2.	24
3.3. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio cerca del oxígeno 4.	24
3.4. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio cerca del oxígeno 5.	25
3.5. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio entre el oxígeno O2 y el O4.	25
3.6. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio entre el oxígeno O2 y el O5.	26
3.7. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio entre el Oxígeno O4 y el O5.	26
3.8. Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio en el vertice de "la piramide".	27
3.9. Configuración final optimizada de la geometría con el Na entre los Oxígenos 2 y 4 con solvente implícito (pcm).	28
3.10. Configuración final optimizada de la geometría con el Na entre los Oxígenos 2 y 5 con solvente implícito (pcm).	28
3.11. Configuración final optimizada de la geometría con el Na entre los Oxígenos 4 y 5 con solvente implícito (pcm).	29
3.12. Geometría final del Annealing Simulado que muestra la mejor posición para el ion Na.	30
3.13. Geometría optimizada del sistema SDS con una molécula viva de agua. Método HF, base 6-311+g.	31
3.14. Geometría optimizada del sistema SDS con 10 moléculas vivas de agua. Método HF, base 6-311+g.	33
3.15. Espectro infrarrojo (IR) de las vibraciones naturales del dodecilsulfato de sodio (SDS) en su estado optimizado. El cálculo se realizó utilizando el comando freq en Gaussian, con el funcional B3LYP y la base 6-31+G, incorporando la corrección por dispersión empírica GD3.	36

3.16. Espectro infrarrojo (IR) de las vibraciones naturales del dodecilsulfato de sodio (SDS) con una molécula de agua. El cálculo se realizó utilizando el comando freq en Gaussian, con el funcional B3LYP y la base 6-31+G, incorporando la corrección por dispersión empírica GD3.	37
3.17. Orbital molecular número 74 del SDS.	38
3.18. Orbital molecular número 79 del SDS.	39
3.19. Orbital molecular número 80 del SDS con una molécula de agua.	40
3.20. Orbital molecular número 84 del SDS con una molécula de agua.	41
3.21. Espectro UV-Vis de la molécula SDS usando CIS/3-21g.	43
3.22. Espectro UV-Vis de la molécula SDS con una molécula de agua usando CIS/3-21g.	44
A.1. Optimización de dos moléculas de SDS y dos moléculas de agua utilizando el campo de fuerza UFF.	51

Índice de cuadros

3.1. Análisis Energético y Geométrico de las Configuraciones del Ion Sodio en SDS (B3LYP/3-21+g*)	23
3.2. Análisis energético y geométrico de las configuraciones del ion sodio en SDS con solvente implícito (B3LYP/3-21+G*)	27
3.3. Comparación de energías de optimización del SDS en vacío utilizando diferentes bases.	30
3.4. Comparación de energías de optimización del SDS en vacío y el SDS con una molécula de agua. Método DFT, funcional b3lyp y base 6-31+g(d).	31
3.5. Comparación de energías de optimización de los sistemas: SDS + 1 molécula de agua, SDS + 5 moléculas de agua y SDS + 10 moléculas de agua con el método HF, base 6-311+g.	31
3.6. Comparación de energías de optimización de los sistemas: SDS y SDS + 1 molécula de agua en solvente. Método B3LYP, 6-31+g(d) con dispersión empírica GD3.	31
3.7. Comparación de energías de optimización del sistema SDS con y sin solvente utilizando distintas bases y métodos.	32
3.8. Comparación de energías de optimización del sistema SDS con una molécula de agua, con y sin solvente, utilizando distintas bases y métodos.	32
3.9. Comparación de distancias de interés utilizando el método Hartree Fock con la base 6-311+g.	33
3.10. Comparación de distancia media entre Hidrogenos y Carbonos utilizando el método Hartree Fock con la base 6-311+g.	34
3.11. Comparación de distancia (Å) entre Oxigenos y Azufre utilizando el método Hartree Fock con la base 6-311+g.	34
3.12. Energías de excitación, longitudes de onda y factores de oscilador de los primeros estados excitados del SDS.	37
3.13. Energías de excitación, longitudes de onda y factores de oscilador de los primeros estados excitados de SDS con una molécula de agua.	42
3.14. Propiedades del sistema SDS sin solvente.	45
3.15. Propiedades del sistema SDS con solvente agua.	45
3.16. Propiedades del sistema SDS con solvente metanol.	46
3.17. Propiedades del sistema SDS con solvente cloroformo.	46
3.18. Propiedades del sistema SDS con solvente acetona.	46
3.19. Aproximación de energía de solvatación del SDS en diferentes solventes.	47
3.20. Parámetros de Hansen de los solventes analizados.	47
3.21. Comparación de los parámetros de Hansen con la energía de solvatación.	48

3.22. Energía de solvatación de diversas sustancias comunes en agua. 48

Capítulo 1

Introducción

Estudio del Arte

1.1.1. Definición y Clasificación de los Surfactantes

Los surfactantes son compuestos químicos que tienen la capacidad de disminuir la tensión superficial de los líquidos. Su estructura molecular se caracteriza por poseer una porción hidrofóbica, generalmente una cadena de hidrocarburos, y una porción hidrofílica que interactúa con el agua u otros solventes. Gracias a esta dualidad, los surfactantes desempeñan un papel esencial en numerosas aplicaciones industriales, desde detergentes y productos de limpieza hasta la formulación de medicamentos y cosméticos [2, 3].

El comportamiento de los surfactantes en solución depende tanto de la naturaleza de su cabeza polar como de la longitud de su cadena hidrofóbica. En términos generales, los surfactantes se clasifican en cuatro categorías principales [4]:

- **Surfactantes aniónicos:** Contienen grupos funcionales con carga negativa, como sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. Son ampliamente utilizados en productos de limpieza debido a su alta capacidad de solubilización y formación de espuma. Ejemplos incluyen el dodecil sulfato de sodio (SDS) y el lauril éter sulfato de sodio (SLES).
- **Surfactantes catiónicos:** Poseen grupos funcionales con carga positiva, como sales de amonio cuaternario. Se emplean en productos de higiene personal y desinfectantes debido a su capacidad antimicrobiana.
- **Surfactantes no iónicos:** No poseen carga neta en su estructura y dependen de interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno para su solubilización. Son menos irritantes y se utilizan en cosméticos y formulaciones farmacéuticas.
- **Surfactantes anfóteros:** Contienen grupos funcionales tanto con carga positiva como negativa, dependiendo del pH de la solución. Se emplean en productos de cuidado personal debido a su menor agresividad para la piel y el cabello.

En este trabajo, se ha decidido enfocar el estudio en el surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS), conocido por su uso generalizado en productos de limpieza y cosméticos debido a su capacidad para formar micelas y emulsificar grasas [5].

1.1.2. Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)

El dodecil sulfato de sodio (SDS) es uno de los surfactantes aniónicos más comunes y estudiados. Su estructura consiste en una cadena de 12 carbonos (dodecil) unida a un grupo sulfato con carga negativa (SO_4^-), equilibrado por un ion sodio (Na^+) [2, 4]. Debido a esta estructura, el SDS es capaz de interactuar eficazmente con moléculas de agua y aceites, lo que lo convierte en un agente ideal para la emulsificación y solubilización de compuestos no polares [6].

En solución acuosa, el SDS se disuelve y tiende a migrar a la interfaz aire-agua, donde sus colas hidrofóbicas se orientan hacia el aire y sus cabezas hidrofílicas se alinean hacia el agua. Este fenómeno resulta en una disminución de la tensión superficial, facilitando la formación de emulsiones estables.

Importancia del SDS en Productos Industriales y Biotecnológicos

El SDS es un ingrediente clave en detergentes y productos de limpieza debido a su alta capacidad para disolver grasas y aceites [2]. Además, su uso se extiende a aplicaciones farmacéuticas y cosméticas, donde actúa como agente espumante y emulsionante, contribuyendo a la estabilidad y la eficacia de diversas formulaciones [6].

En el ámbito biotecnológico, el SDS es fundamental en la técnica SDS-PAGE (Electroforesis en gel de poliacrilamida con SDS), la cual permite la separación de proteínas en función de su tamaño molecular. En este proceso, el SDS desnaturaliza las proteínas y les confiere una carga negativa uniforme, facilitando su migración a través del gel bajo la influencia de un campo eléctrico.

Las investigaciones cinéticas sobre el SDS buscan comprender los tiempos de adsorción y la formación de micelas, aspectos clave para optimizar su uso en aplicaciones industriales. Estos estudios son especialmente relevantes para procesos que requieren una rápida reducción de la tensión superficial, mejorando la eficiencia en sistemas de limpieza y estabilización de emulsiones [4].

1.1.3. Concentración Micelar Crítica (CMC)

Cuando se incrementa la concentración de SDS en una solución, se alcanza un punto en el que la superficie se satura con moléculas de surfactante. Este umbral, conocido como Concentración Micelar Crítica (CMC), marca el inicio de la formación de micelas. Las micelas son estructuras en las que las colas hidrofóbicas del surfactante se agrupan en el centro, mientras que las cabezas hidrofílicas permanecen expuestas al agua, permitiendo la solubilización de compuestos apolares [2, 4].

El valor de la CMC depende de factores como la temperatura, la fuerza iónica del medio y la presencia de otros aditivos en la solución. Un conocimiento preciso de la CMC es crucial en aplicaciones industriales, ya que permite optimizar la cantidad de surfactante utilizada en formulaciones para lograr el efecto deseado sin desperdicio innecesario [3].

1.1.4. Relevancia del SDS en Estudios Computacionales y Experimentales

El SDS ha sido ampliamente estudiado mediante métodos experimentales y computacionales para comprender sus propiedades interfaciales y su comportamiento en solución. A nivel computacional, se han utilizado métodos de Dinámica Molecular (MD) y Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para modelar su estructura electrónica y las interacciones con solventes [5].

Los estudios de modelado han permitido analizar la organización de las micelas, la interacción del SDS con otros compuestos y su respuesta a variaciones en la temperatura y concentración. La combinación de experimentos y simulaciones computacionales ha proporcionado una visión detallada sobre la estabilidad de las micelas y la formación de agregados supramoleculares [4].

Estos avances en la comprensión del SDS han llevado a su optimización en aplicaciones industriales, permitiendo el diseño de formulaciones más eficientes y ambientalmente sostenibles. Con el desarrollo de nuevas técnicas computacionales, el estudio del SDS continúa evolucionando, proporcionando información clave para su aplicación en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

En particular, que todo lo que se aprenda permitirá el estudio de otro tipo de surfactantes que pudieran ser de relevancia para otros campos, tales como la biomedicina [7].

Metas y Objetivos

1.2.1. Meta

Analizar el comportamiento estructural y energético de la molécula de dodecilsulfato de sodio (SDS) en diferentes entornos acuosos, utilizando métodos de modelado molecular como PM6, PCM y Hartree-Fock, con el fin de comprender sus propiedades a nivel molecular y su interacción con el agua, tanto en condiciones aisladas como en presencia de solvente.

Objetivos

- Optimizar las geometrías de las moléculas de SDS en sistemas con diferente número de moléculas de agua (1, 5, y 10), utilizando los métodos PM6, PCM y Hartree-Fock, para estudiar cómo varían las interacciones intermoleculares en cada caso.
- Comparar las propiedades energéticas de los sistemas de SDS en diferentes condiciones (con y sin solvente) mediante cálculos de solvatación PCM, evaluando el impacto del medio acuoso sobre la estabilidad de la molécula.
- Evaluar el efecto del número de moléculas de agua y la presencia de solvente sobre las propiedades electrónicas y vibracionales del SDS.

Capítulo 2

Metodología

Dinámica Molecular

2.1.1. Annealing Simulado y Dinámica Molecular

El annealing simulado (Simulated Annealing, SA) es un método de optimización estocástica inspirado en el proceso físico de recocido térmico, donde un material se calienta hasta una temperatura elevada y luego se enfría lentamente. Este procedimiento permite que los átomos o partículas del sistema exploren una variedad de configuraciones energéticas y se establezcan en un estado de menor energía. Es particularmente efectivo para superar barreras energéticas y evitar quedar atrapados en mínimos locales [8, 10].

Por otro lado, la dinámica molecular (Molecular Dynamics, MD) permite simular el comportamiento de un sistema a nivel atómico o molecular bajo condiciones específicas de temperatura, presión y tiempo. Este método utiliza campos de fuerza para calcular iterativamente las trayectorias de las partículas en función de las interacciones entre ellas y las fuerzas externas aplicadas [11]. Además, evalúa propiedades dinámicas del sistema, como la estabilidad estructural y la energía total en función del tiempo.

Uso del Campo de Fuerza UFF

Para describir las interacciones interatómicas en la simulación de dinámica molecular, se empleó el campo de fuerza Universal Force Field (UFF) [9]. La elección de UFF se fundamentó en su aplicabilidad a una amplia variedad de elementos en la tabla periódica, lo que permitió modelar el sistema sin restricciones en la parametrización de átomos específicos. Este aspecto fue crucial, dado que otros campos de fuerza más especializados, como AMBER y Dreiding, no pudieron ser utilizados debido a limitaciones técnicas en la implementación dentro del software, lo que impidió la correcta asignación de parámetros a todos los átomos del sistema.

En particular, AMBER, diseñado principalmente para biomoléculas como proteínas y ácidos nucleicos, presentó dificultades al tratar de parametrizar la estructura del SDS, ya que no dispone de términos optimizados para este tipo de moléculas. Por otro lado, Dreiding, si bien es un campo de fuerza genérico, no pudo ser compilado correctamente, lo que imposibilitó su uso en los cálculos de dinámica molecular. Estas limitaciones hicieron que UFF se consolidara como la única opción

viable, al proporcionar parámetros para cualquier elemento de la tabla periódica y permitir una descripción adecuada de la evolución temporal del sistema.

La expresión general de la energía potencial en UFF está dada por:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valencia}} + E_{\text{no enlazado}}, \quad (2.1)$$

donde la contribución de valencia incluye términos de estiramiento de enlaces, ángulos de flexión y torsión:

$$E_{\text{valencia}} = E_{\text{enlace}} + E_{\text{ángulo}} + E_{\text{torsión}}, \quad (2.2)$$

con

$$E_{\text{enlace}} = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right)^2, \quad (2.3)$$

$$E_{\text{ángulo}} = \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2, \quad (2.4)$$

$$E_{\text{torsión}} = V_n [1 + \cos(n\phi - \gamma)]. \quad (2.5)$$

Por otro lado, las interacciones no enlazadas incluyen contribuciones de Van der Waals y electrostáticas:

$$E_{\text{vdW}} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (2.6)$$

$$E_{\text{electroestática}} = \frac{q_i q_j}{4\pi \varepsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.7)$$

Donde:

- D_e es la energía de disociación del enlace.
- α es un parámetro relacionado con la rigidez del enlace.
- r_0 es la distancia de equilibrio del enlace.
- k_θ es la constante de fuerza para el ángulo.
- θ_0 es el ángulo de equilibrio.
- V_n y n son parámetros de barrera de torsión.
- γ es el desfase de la torsión.
- ε y r_0 son los parámetros de la interacción de Van der Waals.
- q_i y q_j son las cargas parciales de los átomos i y j .
- ε_0 es la permitividad del vacío.
- r_{ij} es la distancia interatómica.

Estos términos permiten describir con precisión la evolución temporal del sistema y determinar su estabilidad energética bajo diferentes condiciones.

Hartree-Fock

El método Hartree-Fock es un método utilizado en la química cuántica para el modelado de moléculas y átomos; se trata de un método que utiliza el principio variacional para minimizar la energía total del sistema y así obtener la geometría del estado base y otras propiedades electrostáticas [16].

Se comienza tomando el hamiltoniano para una molécula de N_N núcleos y con n_e electrones (2.8). Este hamiltoniano se utiliza para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.9), en la cual, la premisa es que la función de onda del sistema está dada por $\Psi = \Psi(r_i, R_j)$, con $i = 1, 2, \dots, n_e$, $j = 1, 2, \dots, N_N$, R_j es la posición del j -ésimo núcleo y r_i es la posición del i -ésimo electrón.

$$\hat{H} = \sum_{j \neq k} \sum_{k=1}^{N_N} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|} + \sum_{i \neq k} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{1}{|r_k - r_i|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j=1}^{N_N} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{m_{N_j}} \nabla_j^2 \quad (2.8)$$

En la ecuación (2.8), de izquierda a derecha, los términos del lado derecho de la igualdad representan: la energía potencial entre núcleos, la energía potencial entre electrones, la energía potencial entre núcleos y electrones, la energía cinética de los electrones y la energía cinética de los núcleos. Con m_{N_j} y Z_j la masa y carga del j -ésimo núcleo, respectivamente. Cabe aclarar que se están utilizando unidades atómicas, en las cuales la constante de Planck, la masa y carga del electrón son iguales a 1, por lo cual se omite su escritura explícita en las ecuaciones del presente trabajo.

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_j) = E\Psi(r_i, R_j) \quad (2.9)$$

Subsecuentemente, se utiliza la aproximación Born-Oppenheimer para separar las variables de la ecuación, en dicha aproximación, se aprovecha el hecho de que los electrones tienen mucha menos masa que los núcleos y una velocidad relativa muy alta respecto a los mismos, para obtener dos ecuaciones, una dependiente de la posición de los núcleos y otra dependiente de la posición de los electrones, esta última utilizando como parámetro fijo la posición de los núcleos (2.10).

$$\Psi(r_i, R_j) = \psi_e(r_i; R_j) \psi_N(R_j) \Rightarrow \hat{H}_e \psi_e(r_i; R_j) = \varepsilon(R_j) \psi_e(r_i; R_j) \quad (2.10)$$

Donde \hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico, que contiene la energía potencial entre electrones, la energía potencial entre núcleos y electrones y la energía cinética de los electrones, ψ_e es la función de onda electrónica, que estará dada por el determinante de Slater (2.11).

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \cdots & \phi_{1n_e} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \cdots & \phi_{2n_e} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{n_e 1} & \phi_{n_e 2} & \cdots & \phi_{n_e n_e} \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Esto para que se cumpla el principio de antisimetría de los electrones. Ahora, empleando el principio variacional para minimizar la energía electrónica (ε) en función de los orbitales ϕ_{ik} , que se lee como el electrón i -ésimo ocupando el k -ésimo orbital atómico, se obtienen las llamadas ecuaciones de Fock (2.12).

$$\left(V_i^{HF} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j=1}^{N_N} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} - \nabla_i^2 \right) \phi_{ik} = \varepsilon_{ik} \phi_{ik} \quad (2.12)$$

Donde V_i^{HF} es llamado operador de Fock y es consecuencia del principio variacional, contiene la información de las interacciones electrostáticas entre electrones. A continuación, se detalla la expresión completa del operador de Fock, el cual tiene dos términos principales: el término de Coulomb (repulsión) y el término de intercambio. La expresión completa del operador de Fock es la siguiente:

$$\hat{V}_i^{HF} \phi_{ik} = \sum_{j=1}^{n_e} \left[\frac{1}{|r_i - r_j|} - \int \frac{\phi_{kj}^*(r) \phi_{kj}(r')}{|r - r'|} dr' \right] \phi_{ik} \quad (2.13)$$

Aunque no está explícitamente incluido en la expresión final del operador de Fock, la energía cinética de los electrones y la interacción entre electrones y núcleos también influyen en el cálculo final de la energía total del sistema. Estos efectos se suman en la ecuación de Fock cuando se realiza la solución iterativa.

El operador de Fock es esencial para obtener las funciones de onda de los electrones de manera autoconsistente en el método Hartree-Fock. A través de un proceso iterativo, se resuelven las ecuaciones de Fock hasta que las soluciones convergen, obteniendo así las mejores aproximaciones de las funciones de onda electrónicas que minimizan la energía total del sistema.

Density Functional Theory

La Teoría del Funcional de la densidad es una metodología que, a partir de la aproximación Born-Oppenheimer, propone que la energía es un funcional de la densidad electrónica del sistema $E(\rho)$, así, en vez de depender de $3n$ variables, depende sólo de tres [13].

La energía total del sistema se escribe como la suma de la energía cinética de los electrones, la energía potencial núcleos-electrones y la energía electrón-electrón, los tres como funcionales de la densidad, pero, al no conocer la naturaleza matemática del comportamiento electrónico debido a los núcleos, la energía cinética electrónica se separa en la energía de los electrones libres más una energía de interacción. Esta energía se aproxima mediante el funcional de intercambio-correlación, el cual, dependiendo de cual se decida usar (de una amplia biblioteca disponible), completa el modelo.

$$E(\rho) = K_s(\rho) + V_c(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.14)$$

En la ecuación (2.14) podemos visualizar esta estructura, en la cual $K_s(\rho)$ es la energía cinética de los electrones no interactuantes, $V_c(\rho)$ son las interacciones coulombianas y $E_{xc}(\rho)$ es el funcional de intercambio-correlación. Se utiliza de nueva cuenta el principio variacional para minimizar la energía total en función de la densidad electrónica. Y se llega a las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham (2.15), las cuales se basan en la idea de que la densidad electrónica del sistema puede ser representada por un conjunto de orbitales no interactuantes.

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

donde $\phi_i(\mathbf{r})$ son los orbitales de Kohn-Sham y $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo, dado por:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r})$$

donde $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ es el potencial externo, que suele ser el potencial de los núcleos atómicos, la segunda parte es el potencial de Coulomb (o de Hartree) que describe la repulsión entre electrones y $V_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación.

Las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham proporcionan los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ y las energías ϵ_i , que se usan para calcular la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

2.3.1. Funcionales DFT

Los funcionales en la DFT constituyen la base fundamental de la teoría. Como se mencionó previamente, se busca que dependan únicamente de la densidad electrónica. La energía total del sistema se divide en varios componentes, entre ellos, la energía cinética de los electrones no interaccionantes, el potencial coulombiano y, de particular importancia, el potencial de intercambio y correlación. Este último representa el mayor desafío en la teoría, ya que no es conocido de manera exacta y debe ser aproximado.

Dependiendo del tipo de sistema que se estudia, existen diversos funcionales aproximados que se han desarrollado hasta la fecha. Entre ellos se encuentran la Aproximación de Densidad Local (LDA) y la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Cada uno ofrece un enfoque diferente: mientras que LDA proporciona una buena descripción de sólidos con una distribución de densidad relativamente homogénea, GGA mejora la representación de las interacciones moleculares y otros sistemas donde la densidad electrónica varía significativamente.

Aproximación de Densidad Local (LDA):

En la aproximación LDA, se asume que la densidad local en cada punto es constante, es decir, la densidad en cada punto de la molécula o sólido es igual a la densidad promedio del sistema. El funcional de energía total en LDA se puede escribir como:

$$E_{\text{total}}^{\text{LDA}} = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho]$$

Donde:

- $T_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes en función de la densidad ρ ,
- $E_{\text{ext}}[\rho]$ es la energía de interacción con el potencial externo (generalmente el potencial de los núcleos),
- $E_{\text{H}}[\rho]$ es la energía de Coulomb (auto-interacción de la densidad electrónica),
- $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho]$ es el funcional de intercambio-correlación en la aproximación LDA, que depende solo de la densidad local.

El funcional de intercambio-correlación $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ en LDA se aproxima como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Donde $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en una densidad ρ , la cual es una función empírica que se obtiene de cálculos exactos para sistemas de referencia.

Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA):

La aproximación GGA mejora la LDA al incluir dependencias adicionales en el gradiente de la densidad. Esto permite una mejor descripción de los sistemas con densidades electrónicas no homogéneas. El funcional de energía total en GGA es similar al de LDA, pero el término de intercambio y correlación depende no solo de la densidad en un punto, sino también de su gradiente:

$$E_{total}^{GGA} = T_s[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho]$$

Donde el término de intercambio-correlación $E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho]$ depende de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Esta dependencia adicional mejora la descripción de la correlación y el intercambio en regiones donde la densidad cambia abruptamente.

El término E_{XC}^{GGA} se puede escribir como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Aquí, $\varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$ es el funcional de intercambio y correlación generalizado, que depende tanto de la densidad como del gradiente de la densidad.

Ambas aproximaciones, LDA y GGA, son ampliamente utilizadas en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), y cada una ofrece ventajas y limitaciones según el tipo de sistema que se esté modelando. La LDA es más adecuada para sólidos o sistemas con densidades electrónicas homogéneas, mientras que la GGA es preferible para moléculas y sistemas con densidades electrónicas más heterogéneas, donde el gradiente de la densidad juega un papel crucial.

Además, existen los llamados funcionales híbridos, los cuales combinan aspectos de la teoría de Hartree-Fock (HF) con los funcionales de DFT. Este enfoque híbrido permite mejorar la precisión de los cálculos, especialmente en lo que respecta a las interacciones electrónicas y propiedades químicas. El funcional híbrido combina el intercambio de Hartree-Fock con el intercambio-correlación de DFT, lo que permite una descripción más precisa de las interacciones electrónicas.

Funcionales Híbridos:

Un funcional híbrido general se puede expresar como una combinación lineal del funcional de intercambio de Hartree-Fock y el funcional de intercambio-correlación de DFT, en la siguiente forma:

$$E_{total}^{híbrido} = T_s[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_H[\rho] + (\alpha E_{HF}[\rho] + (1 - \alpha) E_{XC}[\rho])$$

Donde:

- $E_{\text{HF}}[\rho]$ es el término de intercambio de Hartree-Fock, que se refiere al intercambio exacto entre electrones.
- $E_{\text{XC}}[\rho]$ es el término de intercambio-correlación de DFT, que es generalmente aproximado por métodos como LDA o GGA.
- α es un parámetro que controla la mezcla entre el intercambio de Hartree-Fock y el intercambio-correlación de DFT.

Este tipo de funcional mejora la precisión de las interacciones electrónicas, especialmente para sistemas donde las interacciones de corto alcance entre electrones son críticas.

B3LYP:

Uno de los funcionales híbridos más utilizados es el B3LYP (Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr), que combina intercambio exacto de Hartree-Fock con correcciones por gradiente en el marco de la DFT. Su expresión para la energía de intercambio-correlación es:

$$E_{\text{xc}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LDA}} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{Becke}} + (1 - c)E_c^{\text{VWN}} + c\Delta E_c^{\text{LYP}}$$

donde:

- E_x^{LDA} : energía de intercambio local (Vosko-Wilk-Nusair),
- E_x^{HF} : energía de intercambio exacto de Hartree-Fock,
- $\Delta E_x^{\text{Becke}}$: corrección por gradiente de Becke para el intercambio,
- E_c^{VWN} : energía de correlación local (VWN),
- ΔE_c^{LYP} : corrección por gradiente de Lee-Yang-Parr para la correlación.

Los funcionales híbridos, como el B3LYP, son muy populares debido a su capacidad para proporcionar resultados precisos y eficientes para una amplia variedad de sistemas, equilibrando la precisión del intercambio de Hartree-Fock con la eficiencia de los funcionales de DFT. Sin embargo, hay muchos otros funcionales híbridos disponibles, cada uno con enfoques y aproximaciones únicas, optimizados para diferentes tipos de sistemas y propiedades [14, 15].

Configuration Interactions (CI)

El método de Interacción de Configuración (CI) es una técnica post-Hartree-Fock que se utiliza para incluir efectos de excitación electrónica en la descripción de sistemas moleculares. A diferencia de los métodos Hartree-Fock, que solo describen el estado fundamental del sistema, el CI tiene en cuenta una combinación lineal de múltiples configuraciones electrónicas, lo que permite una descripción más precisa de los estados excitados. La función de onda total de un sistema se representa como una superposición de determinantes de Slater, cada uno correspondiente a una configuración electrónica diferente, lo que mejora la precisión al incluir correlaciones electrónicas más allá de la aproximación de Hartree-Fock.

Matemáticamente, la función de onda del sistema en el contexto de CI se expresa como una suma de determinantes de Slater Ψ_{CI} , que se da por:

$$\Psi_{\text{CI}} = \sum_i c_i \Phi_i \quad (2.16)$$

donde Φ_i son los determinantes de Slater que corresponden a diferentes configuraciones electrónicas, y c_i son los coeficientes que se determinan al resolver el sistema de ecuaciones que surge de la minimización de la energía total del sistema. Este enfoque permite que las excitaciones electrónicas (como las excitaciones simples o dobles) se describan explícitamente.

El CI incluye los efectos de la relajación electrónica, que se refiere al proceso por el cual los electrones en un sistema pasan de una configuración de alta energía a una más baja, ajustándose para reflejar de manera más precisa la distribución de la densidad electrónica en los estados excitados. Esto es particularmente útil en el estudio de la absorción y emisión de energía de las moléculas, ya que permite calcular los espectros de absorción y emisión con mayor exactitud que los métodos basados únicamente en el estado fundamental.

El CI es ampliamente utilizado en el campo de la Química Cuántica debido a su capacidad para tratar las interacciones electrónicas en sistemas moleculares de manera más realista. Sin embargo, este método puede ser computacionalmente costoso, especialmente cuando se incluyen muchas configuraciones, lo que limita su aplicabilidad a sistemas más grandes o a cálculos de alta precisión. A pesar de sus costos computacionales, el CI es un método crucial en la investigación de las propiedades electrónicas y espectroscópicas de moléculas, especialmente cuando se busca una descripción detallada de los estados excitados y las transiciones electrónicas [16].

PM6

Un modelo semiempírico es una aproximación computacional que utiliza parámetros ajustados a partir de resultados experimentales para realizar cálculos moleculares. Estos modelos se han desarrollado con el fin de ofrecer una descripción razonablemente precisa de las propiedades moleculares, mientras reducen el costo computacional en comparación con métodos de primera-principios, como Hartree-Fock (HF) o la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que son considerablemente más costosos. Los métodos semiempíricos no resuelven completamente las ecuaciones de la mecánica cuántica, sino que incorporan aproximaciones o simplificaciones que permiten realizar cálculos más rápidos, aunque a costa de perder algo de precisión.

Aunque los métodos semiempíricos no son exactos, pueden ser útiles para obtener una comprensión general de las propiedades moleculares de sistemas más complejos, como las interacciones entre átomos o moléculas, la energía de enlace, la geometría molecular, y la reactividad química.

En particular, el método PM6 (Parametrización Modificada 6) es un método semiempírico que tiene como base el modelo de Hartree-Fock. Este método utiliza una serie de parámetros ajustados para mejorar la precisión de los cálculos, especialmente en moléculas orgánicas, al mismo tiempo que mantiene una eficiencia computacional superior. El PM6 se basa en un conjunto de aproximaciones que incluyen la parametrización de la energía de interacción entre electrones, así como la energía de correlación electrónica, que se ajusta mediante parámetros empíricos determinados a partir de datos experimentales. Matemáticamente, el cálculo de la energía total en el marco de

PM6 se expresa como una combinación de términos de energía cinética, energía de intercambio y correlación, y la interacción entre electrones y núcleos, con coeficientes que se ajustan de acuerdo a datos experimentales.

El método PM6 es particularmente útil en estudios donde se requieren cálculos rápidos pero razonablemente precisos de sistemas grandes, y se utiliza ampliamente en el estudio de la estructura electrónica y la reactividad de moléculas complejas [17, 18].

Solvatación

2.6.1. The Polarizable Continuum Medium (PCM)

El Medio Continuo Polarizable (PCM, por sus siglas en inglés), es un modelo de solvatación en el cual, un continuo infinito rodea a la molécula de estudio para simular las interacciones con algún solvente. Este enfoque se basa en la idea de que, en lugar de modelar explícitamente todas las moléculas del solvente, se puede representar al solvente como un medio continuo con una constante dieléctrica ϵ que interactúa con la molécula en estudio. El sistema se modela dentro de una cavidad, cuyo contorno es determinado por el espacio ocupado por la molécula, y cuya constante dieléctrica es la propiedad principal que caracteriza la interacción del soluto con el solvente. La aproximación se lleva a cabo mediante un proceso llamado "Self Consistent Reaction Field" (SCRF), en el cual se calcula de manera iterativa el efecto del solvente sobre la molécula y luego el efecto de la molécula sobre el solvente, hasta que el proceso converge a una solución que minimiza la energía total del sistema solvente-soluto. Formalmente, el Hamiltoniano total del sistema se puede escribir como la suma del Hamiltoniano de la molécula ($\hat{H}_{\text{molécula}}$) y el Hamiltoniano que representa el efecto del solvente sobre la molécula ($\hat{H}_{\text{solvente}}$):

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{molécula}} + \hat{H}_{\text{solvente}} \quad (2.17)$$

En el modelo PCM, el término $\hat{H}_{\text{solvente}}$ describe la interacción de la carga inducida en el soluto por el campo eléctrico del solvente. Esta interacción puede ser expresada a través del operador de reacción de campo polarizable, que depende de la constante dieléctrica del solvente y de la distribución de cargas inducidas en la cavidad del soluto.

La necesidad de modelos de solvatación como el PCM surge debido a la dificultad computacional de simular un número de moléculas de solvente, que aumenta de manera prohibitiva con el tamaño del sistema. En lugar de calcular las interacciones soluto-solvente de manera explícita para cada molécula de solvente, el PCM permite una aproximación más eficiente al tratar el solvente como un medio continuo caracterizado solo por su constante dieléctrica, lo que reduce significativamente los costos computacionales [20].

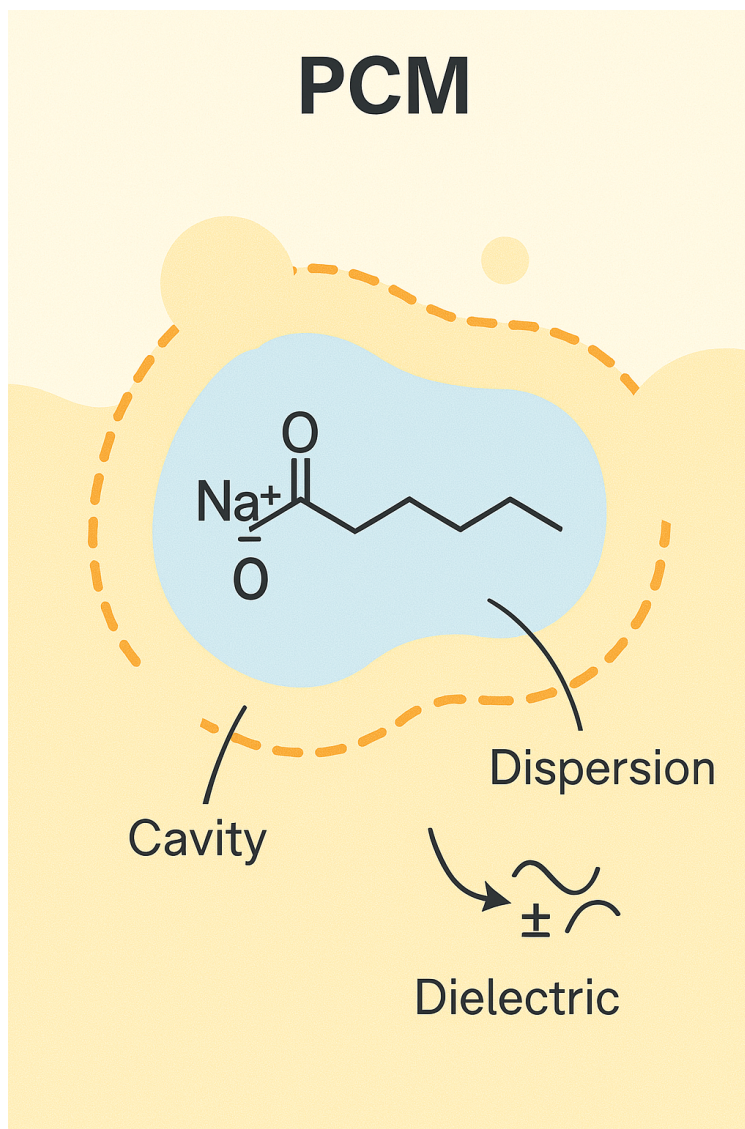


Figura 2.1: Representación esquemática del modelo PCM.

2.6.2. SMD

El modelo de solvatación SMD (Solvent Model Density) es un enfoque implícito utilizado para representar efectos de solvatación en sistemas químicos. Basado en la densidad electrónica del soluto y las propiedades macroscópicas del solvente, combina contribuciones electrostáticas, de cavitación, dispersión y repulsión.

El modelo SMD calcula la energía libre de solvatación (ΔG_{solv}) como:

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{rep}$$

- ΔG_{elec} : Contribución electrostática, derivada de la solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann o Generalized Born.
- ΔG_{cav} : Energía de cavitación, proporcional al área accesible al solvente (SASA).

- ΔG_{disp} : Contribución de dispersión, basada en propiedades empíricas del solvente como la polarizabilidad.
- ΔG_{rep} : Interacciones repulsivas entre soluto y solvente.

El soluto se modela mediante su densidad electrónica, mientras que el solvente se representa como un medio continuo con propiedades como constante dieléctrica y tensión superficial. La interfaz soluto-solvente se define mediante una superficie de Van der Waals.

El modelo SMD permite incorporar propiedades macroscópicas del solvente y evaluar interacciones no electrostáticas con alta eficiencia computacional. Es compatible con métodos de estructura electrónica como Hartree-Fock y DFT, siendo ampliamente aplicado en estudios de reacciones químicas y sistemas biomoleculares en medios heterogéneos [21].

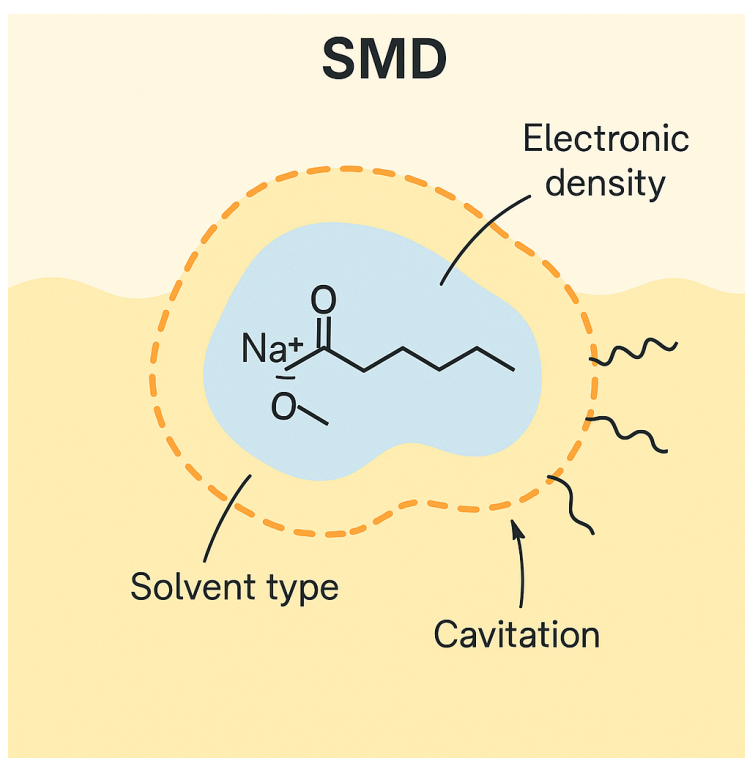


Figura 2.2: Representación esquemática del modelo SMD.

Capítulo 3

Resultados y Análisis

Ubicación del Ion Sodio en la Geometría Optimizada del Dodecilsulfato Sódico

Una de las interrogantes principales relacionadas con la geometría optimizada del dodecilsulfato sódico (SDS) es determinar la ubicación del ion sodio dentro de la estructura y sus interacciones. Para abordar esta cuestión, se emplearon dos metodologías. La primera consistió en la realización de cálculos de química cuántica, variando sistemáticamente la posición inicial del ion sodio con el objetivo de identificar y/o descartar posibles mínimos locales. La segunda es via mecánica molecular utilizando la metodología del Annealing Simulado.

3.1.1. Obtención de la geometría optimizada utilizando cálculos de Química Cuántica

En esta metodología, las posiciones iniciales del ion sodio se seleccionaron en función de su proximidad a los átomos de oxígeno presentes en la molécula, cuya estructura es tomada de la literatura [1] para iniciar (Figura 3.1). Para sondear distintas estructuras en diferentes cálculos, el sodio se colocó:

- Cercano a cada uno de los oxígenos individualmente.
- En posiciones intermedias entre los oxígenos.
- En el vértice de una "pirámide" definida por los tres oxígenos libres y el ion sodio.

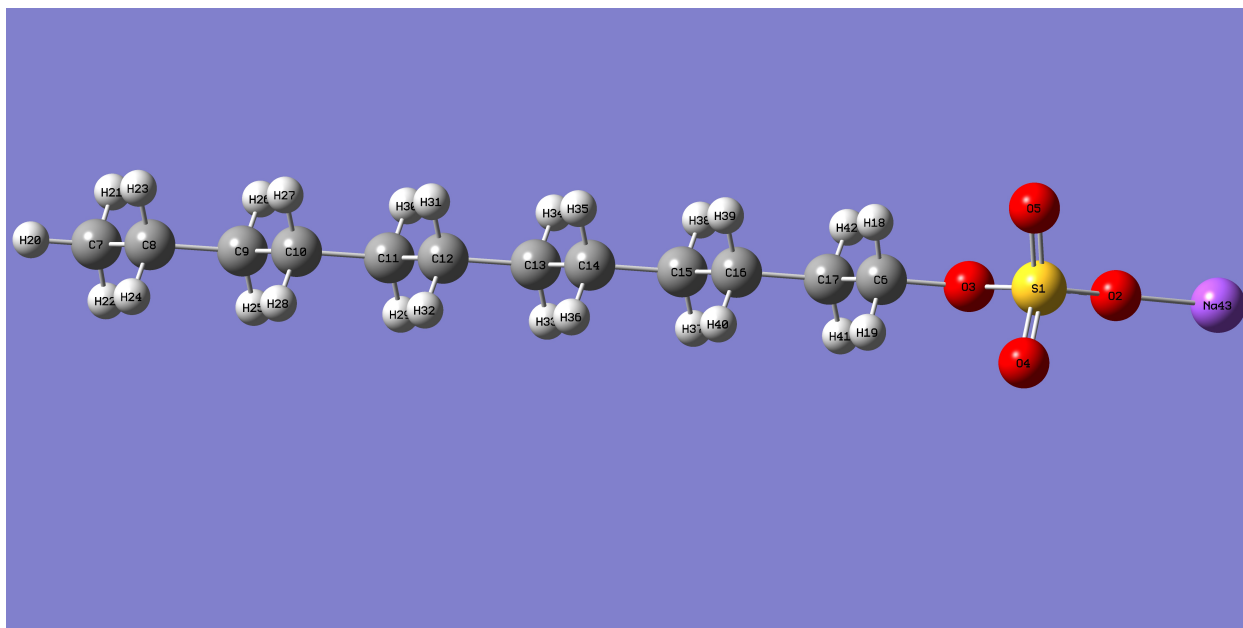


Figura 3.1: Dodecilsulfato de Sodio

A continuación, se presentan los resultados obtenidos (Cuadro 3.11), los cuales permiten analizar la estabilidad y las interacciones del ion sodio en los diferentes mínimos locales identificados.

Configuración inicial	Energía de optimización (u.a.)	Energía relativa (Kcal/mol)
Cerca de O2	-1326.86326672	1.40
Cerca de O4	-1326.85996970	1.66
Cerca de O5	-1326.85997352	1.66
Entre O2-O4	-1326.87986576	0.38
Entre O2-O5	-1326.87995570	0.37
Entre O4-O5	-1326.88579780	0.00
Vértice de la pirámide	-1326.87996960	0.38

Cuadro 3.1: Análisis Energético y Geométrico de las Configuraciones del Ion Sodio en SDS (B3LYP/3-21+g*)

En las Figuras 3.2,3.3,3.4,3.5,3.6,3.7,3.8 se muestran las configuraciones finales de cada cálculo.

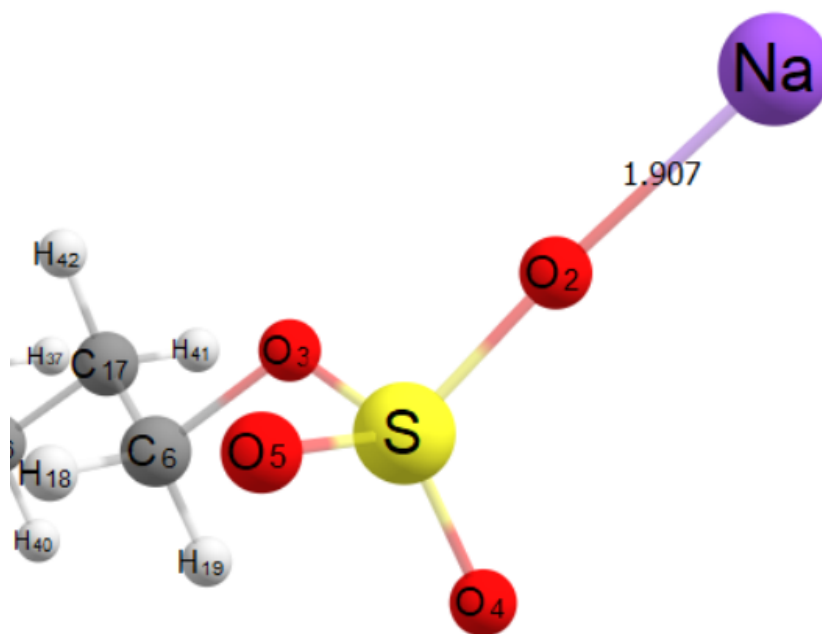


Figura 3.2: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio cerca del oxígeno 2.

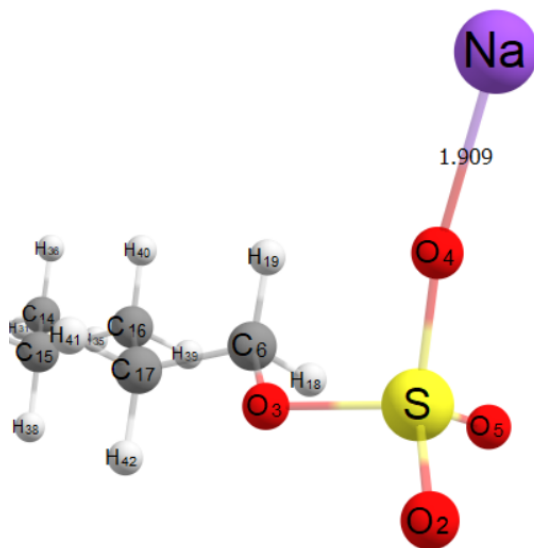


Figura 3.3: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio cerca del oxígeno 4.

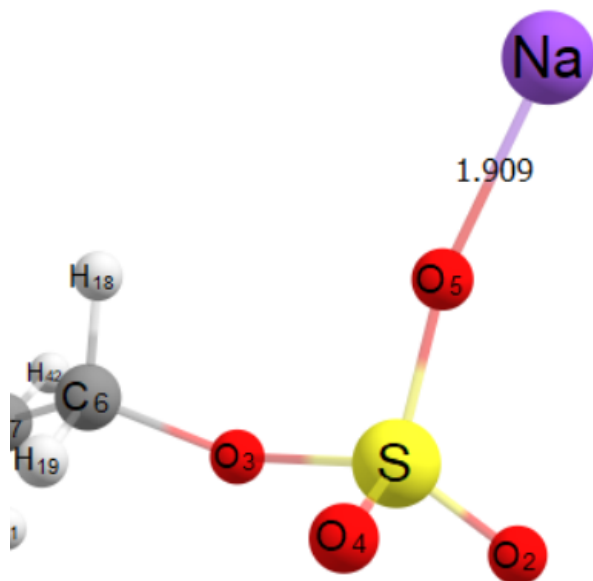


Figura 3.4: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio cerca del oxígeno 5.

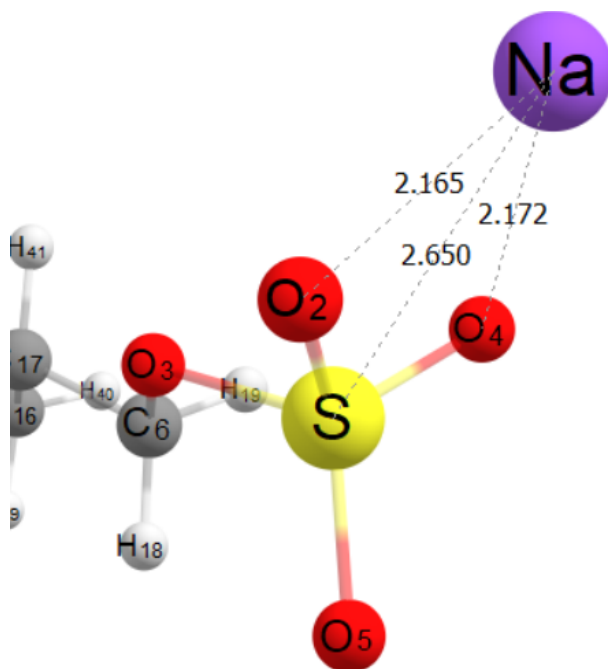


Figura 3.5: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio entre el oxígeno O2 y el O4.

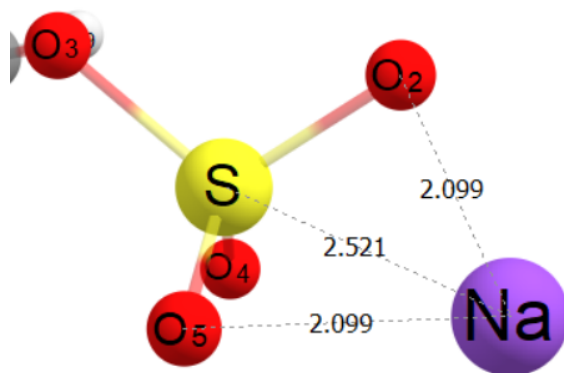


Figura 3.6: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio entre el oxígeno O2 y el O5.

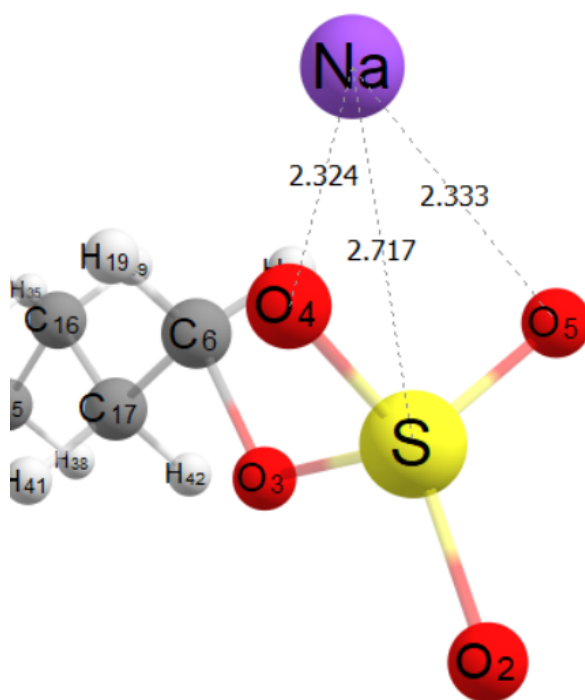


Figura 3.7: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio entre el Oxígeno O4 y el O5.

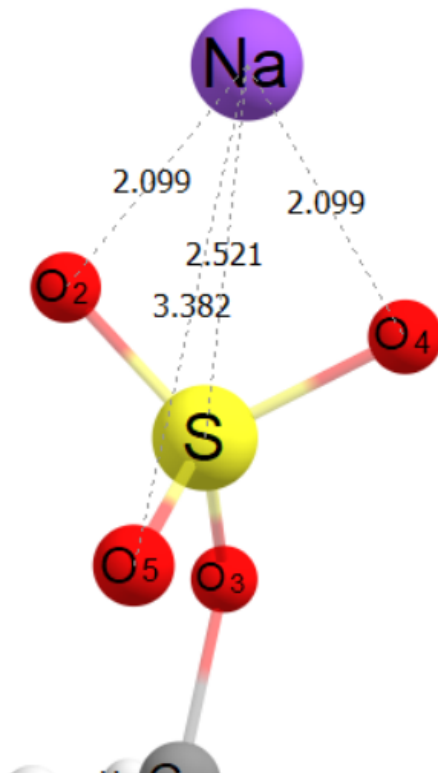


Figura 3.8: Geometría optimizada del sistema tras el cálculo DFT, con configuración inicial del ion sodio en el vértice de "la pirámide".

Posteriormente, se seleccionaron los sistemas con menor energía de optimización y, con el fin de introducir el efecto de un solvente sobre el sistema para obtener sus posibles cambios se realizaron cálculos de optimización con solvente implícito (PCM), utilizando la misma base y funcional para determinar cuál es la mejor geometría del SDS en el agua. En el cuadro 3.2 se muestran las energías de optimización y relativas de estos 3 sistemas.

Aquí se presenta la tabla con las energías de optimización y las energías relativas recalculadas:

Configuración Inicial	Energía de Optimización (u.a.)	Energía Relativa (kcal/mol)
Entre O2 y O4	-1326.935854	7.941
Entre O2 y O5	-1326.935808	7.969
Entre O4 y O5	-1326.948508	0.000

Cuadro 3.2: Análisis energético y geométrico de las configuraciones del ion sodio en SDS con solvente implícito (B3LYP/3-21+G*)

La configuración Entre O4 y O5 muestra la menor energía relativa, lo que indica que, en términos computacionales, es la estructura más estable.

Las figuras 3.9, 3.10, 3.11 muestran las configuraciones finales de estos cálculos.

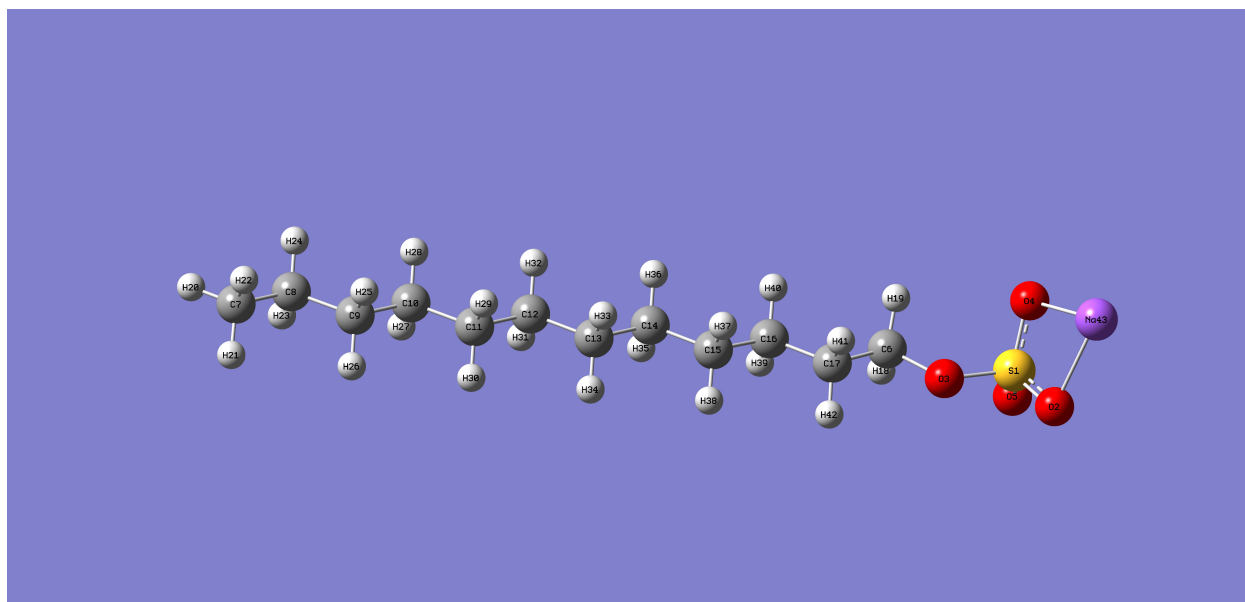


Figura 3.9: Configuración final optimizada de la geometría con el Na entre los Oxigenos 2 y 4 con solvente implícito (pcm).

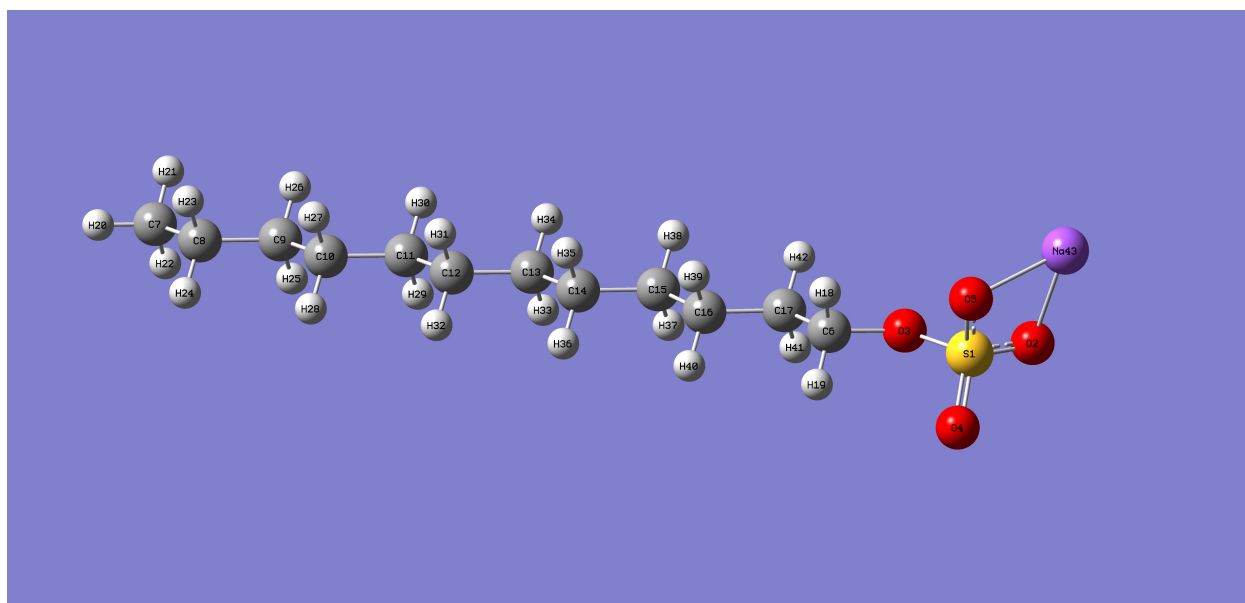


Figura 3.10: Configuración final optimizada de la geometría con el Na entre los Oxigenos 2 y 5 con solvente implícito (pcm).

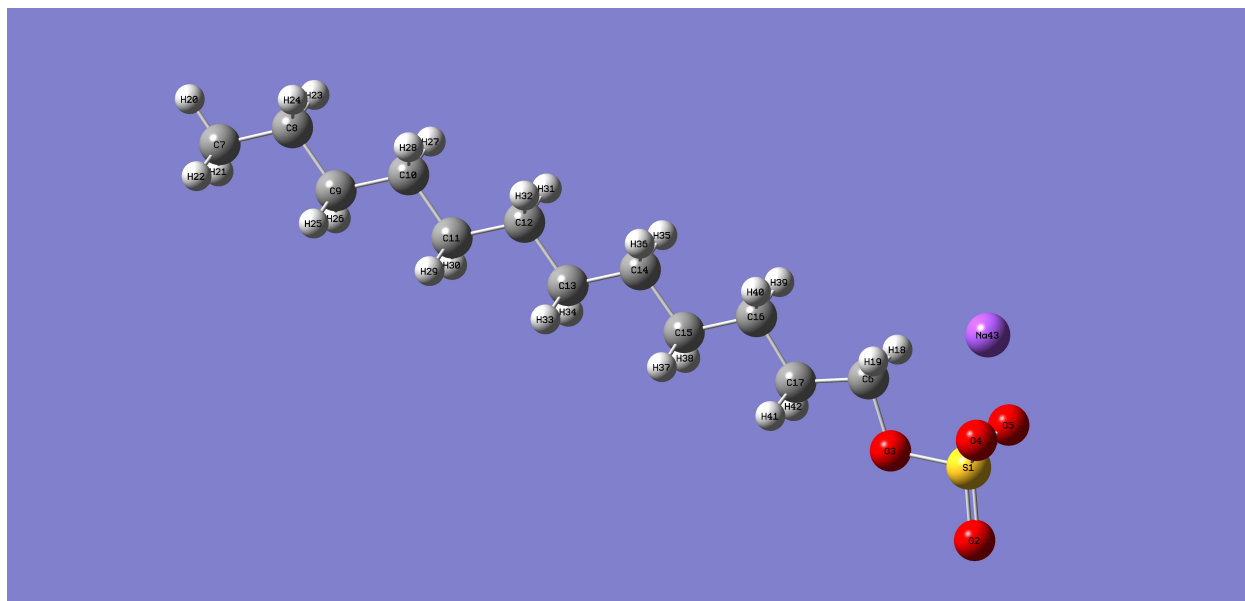


Figura 3.11: Configuración final optimizada de la geometría con el Na entre los Oxigenos 4 y 5 con solvente implícito (pcm).

3.1.2. Obtención de la geometría optimizada utilizando Annealing Simulado

Como parte de la segunda metodología utilizada y con el fin de confirmar los datos de la optimización de geometría que provee la QC con Gaussian, se realizó un cálculo basado en el campo de fuerzas Universal Force Field (UFF), implementado en el software Material Studio mediante el módulo Forcite. Para la optimización de la estructura, se empleó el algoritmo Anneal, que permitió obtener una geometría en la que la posición del ion sodio (Na) se estabilizó de manera similar a la obtenida en el cálculo previo. Los resultados mostraron una coincidencia en la geometría, lo que facilitó la identificación de la posición más favorable para el ion Na. Esta consistencia entre los resultados obtenidos mediante UFF y los cálculos anteriores valida la elección de la configuración final, confirmando que la ubicación del ion sodio en la estructura optimizada es coherente en ambos enfoques computacionales. De este modo, el uso del algoritmo Anneal refuerza la fiabilidad del modelo y la precisión de la geometría obtenida.

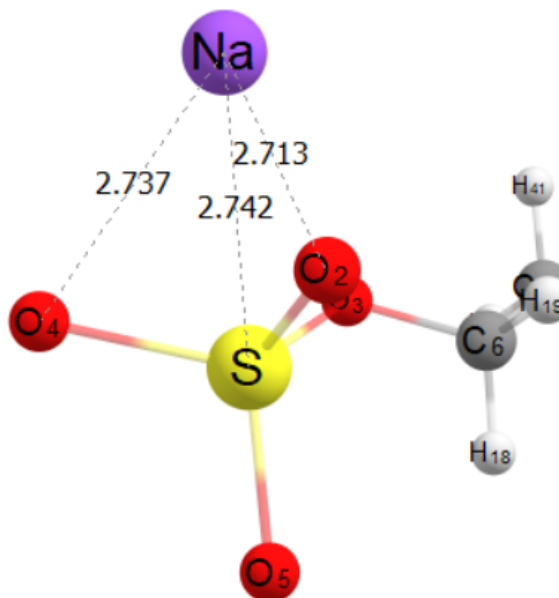


Figura 3.12: Geometría final del Annealing Simulado que muestra la mejor posición para el ion Na.

Energías de optimización y geometrías optimizadas

Se obtuvieron las geometrías optimizadas de diferentes sistemas (en vacío) , los cuales fueron analizados en función de sus energías optimizadas. Los sistemas estudiados incluyen:

- SDS.
- SDS + 1 molécula de agua.
- SDS + 5 moléculas de agua.
- SDS + 10 moléculas de agua.

Posteriormente, se compararon las energías optimizadas (Cuadros 3.3,3.4,3.5) de los diferentes sistemas con el fin de evaluar el efecto de las moléculas de agua sobre la estructura y propiedades de la molécula de SDS.

Método/Base	Energía de optimización
B3lyp/6-31+g(d)	-1333.78228082 u.a.
B3lyp/3-21+g*	-1326.881107 u.a.

Cuadro 3.3: Comparación de energías de optimización del SDS en vacío utilizando diferentes bases.

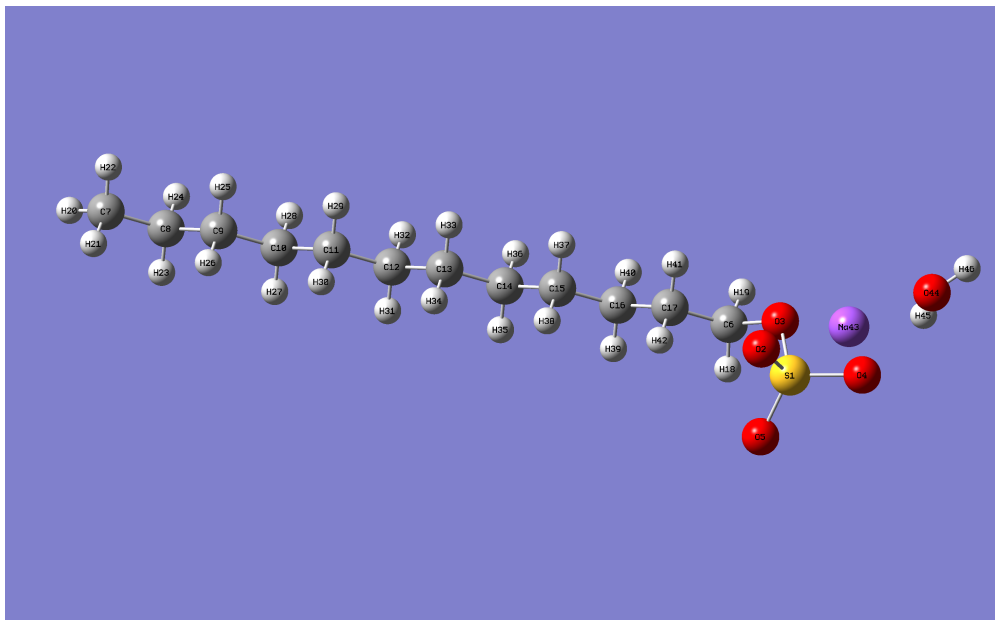


Figura 3.13: Geometría optimizada del sistema SDS con una molécula viva de agua. Método HF, base 6-311+g.

Sistema	Energía de optimización
SDS	-1333.78228082 u.a.
SDS + 1 molécula de agua	-1410.23315626 u.a.

Cuadro 3.4: Comparación de energías de optimización del SDS en vacío y el SDS con una molécula de agua. Método DFT, funcional b3lyp y base 6-31+g(d).

Sistema	Energía de optimización
SDS + 1 molécula de agua	-1403.51923788 u.a.
SDS + 5 moléculas de agua	-1707.679927 u.a.
SDS + 10 moléculas de agua	-2087.88543246 u.a.

Cuadro 3.5: Comparación de energías de optimización de los sistemas: SDS + 1 molécula de agua, SDS + 5 moléculas de agua y SDS + 10 moléculas de agua con el método HF, base 6-311+g.

Sistema	Energía de optimización
SDS + 1 molécula de agua	-1410.32874274 u.a.
SDS	-1333.88190365 u.a.

Cuadro 3.6: Comparación de energías de optimización de los sistemas: SDS y SDS + 1 molécula de agua en solvente. Método B3LYP, 6-31+g(d) con dispersión empírica GD3.

Descripción del método	Energía de optimización
B3LYP/3-21+g*	-1326.87986513 u.a.
B3LYP/6-31+g(d)	-1333.78228082 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) GD3	-1333.81996692 u.a.
B3LYP/3-21+g* PCM	-1326.93585680 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) PCM	-1333.84289179 u.a.
B3LYP/3-21+g* PCM GD3	-1326.97346264 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) PCM GD3	-1333.88190365 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) SMD GD3	-1333.85742199 u.a.

Cuadro 3.7: Comparación de energías de optimización del sistema SDS con y sin solvente utilizando distintas bases y métodos.

Descripción del método	Energía de optimización
B3LYP/3-21+g*	-1402.96876009 u.a.
B3LYP/6-31+g(d)	-1410.23315626 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) GD3	-1410.27484927 u.a.
B3LYP/3-21+g* PCM	-1403.01299305 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) PCM	-1410.28650616 u.a.
B3LYP/3-21+g* PCM GD3	-1403.05741855 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) PCM GD3	-1410.32874274 u.a.
B3LYP/6-31+g(d) SMD GD3	-1410.31346959 u.a.

Cuadro 3.8: Comparación de energías de optimización del sistema SDS con una molécula de agua, con y sin solvente, utilizando distintas bases y métodos.

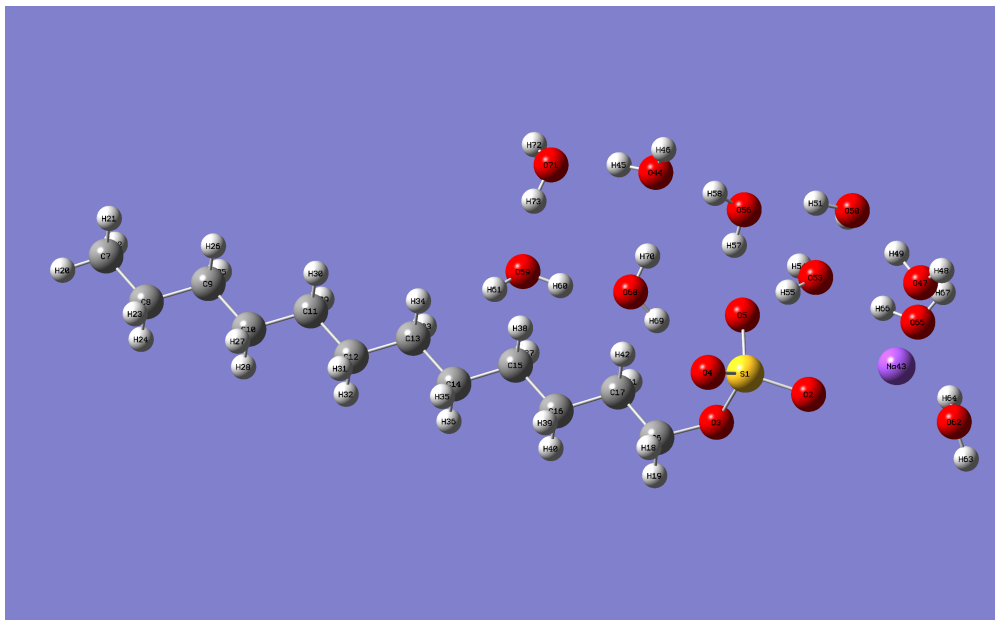


Figura 3.14: Geometría optimizada del sistema SDS con 10 moléculas vivas de agua. Método HF, base 6-311+g.

Del análisis se destaca que el uso de diferentes bases dentro del mismo método nos da resultados similares, por lo cual se decidió continuar con los cálculos utilizando una base única con el método DFT.

Comparación estructural de los diferentes sistemas estudiados.

Es importante la comparación estructural de los diferentes sistemas para esclarecer el efecto de la interacción del agua con la cabeza polar del SDS. Para el análisis geométrico se utilizó la base 6-311+g con el método Hartree-Fock, debido a su menor costo computacional respecto a usar DFT. Se destaca el uso de esta base, ya que es la que dio mejor relación costo-resultados en esta investigación.

Sistema	Distancia S-Na (Å)	Distancia Na-Agua más cercana (O) (Å)
SDS	2.86708 u.a.	n/a
SDS + 1 agua	2.96055	2.20564
SDS + 5 aguas	3.43187	2.20754
SDS + 10 aguas	3.60012	2.24503

Cuadro 3.9: Comparación de distancias de interés utilizando el método Hartree Fock con la base 6-311+g.

Se destaca el aumento de la distancia entre el sodio y el grupo sulfato, lo que coincide con las predicciones empíricas de la disociación del ion de Sodio cuando la molécula de SDS se encuentra en solución con el agua (u otros solventes polares).

Sistema	Distancia media H-C ((Å))
SDS	1.08
SDS + 1 agua	1.08
SDS + 5 aguas	1.08
SDS + 10 aguas	1.08

Cuadro 3.10: Comparación de distancia media entre Hidrogenos y Carbonos utilizando el método Hartree Fock con la base 6-311+g.

Nótese como las distancias entre Carbonos y Oxígenos se mantienen en el mismo rango independientemente de la presencia de moléculas de agua. Se destaca que la distancia disminuye del orden de 0,01 *u.a.* para los Hidrógenos que están más cerca del grupo sulfato. Se presume debido a la distribución de carga.

Sistema	D O_2	D O_3	D O_4	D O_5
SDS	1.62832	1.68451	1.63512	1.61109
SDS + 1 agua	1.62742	1.68745	1.61894	1.60914
SDS + 5 aguas	1.59922	1.68108	1.60622	1.61435
SDS + 10 aguas	1.59286	1.68326	1.60284	1.60980

Cuadro 3.11: Comparación de distancia (Å) entre Oxígenos y Azufre utilizando el método Hartree Fock con la base 6-311+g.

Se nota una reducción en la distancia $O_2 - S$, esto debido a la interacción que se va perdiendo con el ion *Na*. El resto de los oxígenos mantiene una distribución similar a la original, con pequeñas variaciones debido al sistema de aguas. La interacción con el agua no influye drásticamente en la configuración individual de los átomos, sino en las interacciones moleculares.

Estudio de las frecuencias de vibración por variación IR

3.4.1. Frecuencias

Para el estudio de las frecuencias, se utilizó el comando `freq` disponible en Gaussian. Este comando se aplicó a las geometrías optimizadas descritas anteriormente con el objetivo de obtener información sobre las vibraciones naturales del sistema con agua (Figura 3.15) y sin agua (3.16).

En la Figura 3.16, se observa que las líneas cercanas a los 1500 cm^{-1} corresponden a las vibraciones naturales del agua, mientras que el resto de las vibraciones presentan una reducción con respecto a la Figura 3.15, lo que sugiere una modificación inducida por la presencia de la molécula del agua.

Análisis Comparativo de las Propiedades Termodinámicas y Vibracionales

A temperaturas vibracionales en el rango de 15.99 a 5522.08 K corresponden las diferentes frecuencias de vibración de la molécula de SDS, donde se observa un aumento significativo en las frecuencias con el aumento de la temperatura. Este comportamiento sugiere una distribución

energética que sigue la ley de distribución de Bose-Einstein en la cual las vibraciones de mayor energía están asociadas con frecuencias más altas.

Las contribuciones a la energía total en la forma de energía vibracional son evaluadas, con un valor total de 262.703 Kcal/mol. La entropía asociada a las vibraciones es 185.713 cal/mol·K, lo que indica una alta desorganización molecular a nivel vibracional.

Correcciones Térmicas

Las correcciones térmicas son los aportes de energía debidos al movimiento molecular (translación, rotación, vibración) a una temperatura dada, calculados mediante mecánica estadística. Se añaden a la energía electrónica para obtener valores termodinámicos realistas como la Energía Libre de Gibbs, que es esencial para predecir el comportamiento de las reacciones químicas. Siempre se obtienen de un cálculo de frecuencias vibracionales.

Estas contribuciones se combinan para dar lugar a las propiedades termodinámicas:

- Corrección Térmica a la Energía (E): $E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$
- Corrección Térmica a la Entalpía (H): $E_{thermal} + RT$ (porque $H = E + PV$, y $PV=RT$ para 1 mol de gas ideal)
- Corrección Térmica a la Energía Libre de Gibbs (G): $H_{thermal} - T * S$ (Esta es la más importante para equilibrios químicos)

Correcciones térmicas a la energía, entalpía y energía libre de Gibbs (por sistema molecular):

$$E_{Total} = -1409,878932 \text{ Hartree,}$$

$$H_{Total} = -1409,852428 \text{ Hartree,}$$

$$G_{Total} = -1409,940666 \text{ Hartree.}$$

Estas correcciones incluyen tanto el término de corrección de energía como el de entalpía, lo que refleja la contribución adicional de los efectos térmicos sobre la estabilidad y las propiedades termodinámicas del sistema. Se observa que la corrección a la energía libre de Gibbs es negativa, lo que sugiere que el sistema es termodinámicamente estable bajo las condiciones especificadas.

Análisis de las Contribuciones Energéticas

Las contribuciones a la energía total incluyen las siguientes:

- **Energía electrónica:** No se reportan contribuciones significativas, ya que la energía electrónica se encuentra en cero, lo que indica que el sistema está en su estado fundamental.
- **Contribución translacional:** La contribución translacional es relativamente baja en términos de energía, con un valor de 0.889 Kcal/mol. Esto refleja la contribución energética de los movimientos de traslación de la molécula en el espacio.
- **Contribución rotacional:** Similar a la contribución translacional, la energía rotacional es de 0.889 Kcal/mol, lo que corresponde a las rotaciones moleculares alrededor de su eje.

- **Contribución vibracional:** La mayor contribución energética proviene de las vibraciones, con un valor de 262.703 Kcal/mol, lo que implica que las vibraciones dominan el comportamiento térmico de la molécula.

Análisis de la Función de Partición

Finalmente, el análisis de la función de partición (Q) muestra los valores correspondientes a las contribuciones vibracionales y térmicas:

$$Q_{\text{Total Bot}} = 0,193502 \times 10^{-153},$$

$$Q_{\text{Total V=0}} = 0,248752 \times 10^{29}.$$

Estas funciones de partición son cruciales para el cálculo de las propiedades termodinámicas, ya que indican cómo las diferentes contribuciones (vibracional, translacional, etc.) afectan la distribución estadística de la molécula a diferentes temperaturas. El aumento de la función de partición con la vibración de los modos indica una mayor probabilidad de ocupación de los estados energéticos más altos con el aumento de la temperatura.

En conclusión, el análisis comparativo de los dos sistemas muestra que las vibraciones son la principal contribución energética en este sistema, mientras que las correcciones térmicas y las contribuciones electrónicas, translacionales y rotacionales juegan un papel menor en la determinación de las propiedades termodinámicas globales. La estabilidad del sistema está indicada por las bajas correcciones a la energía libre de Gibbs y la función de partición, que es un factor clave en el análisis de las propiedades térmicas.

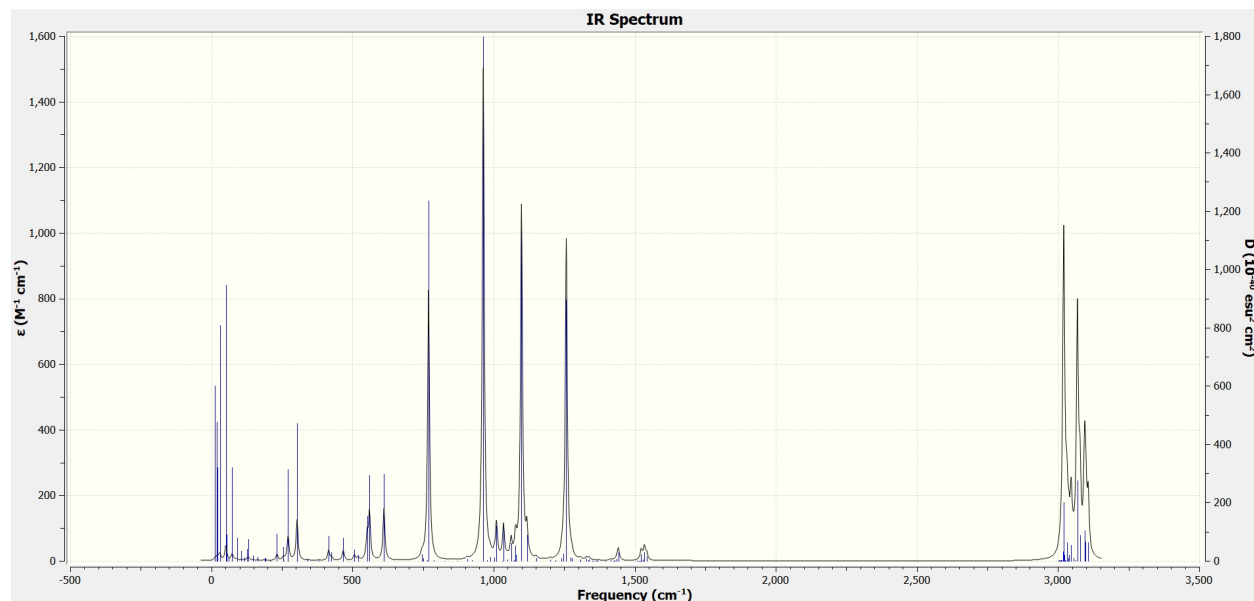


Figura 3.15: Espectro infrarrojo (IR) de las vibraciones naturales del dodecilsulfato de sodio (SDS) en su estado optimizado. El cálculo se realizó utilizando el comando `freq` en Gaussian, con el funcional B3LYP y la base 6-31+G, incorporando la corrección por dispersión empírica GD3.

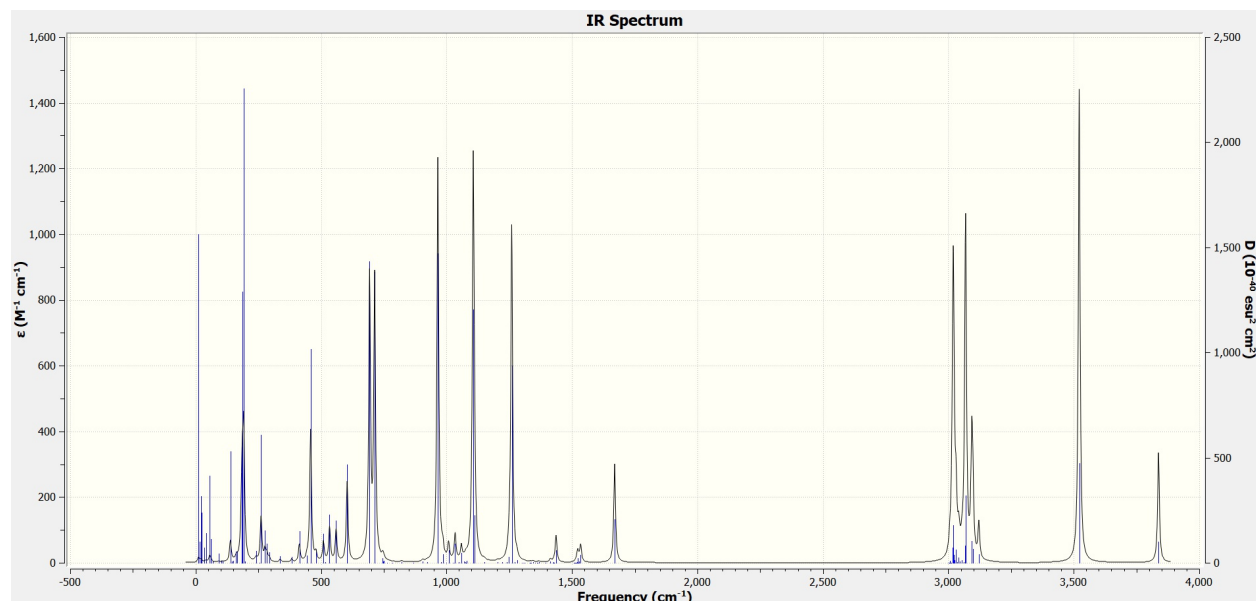


Figura 3.16: Espectro infrarrojo (IR) de las vibraciones naturales del dodecilsulfato de sodio (SDS) con una molécula de agua. El cálculo se realizó utilizando el comando `freq` en Gaussian, con el funcional B3LYP y la base 6-31+G, incorporando la corrección por dispersión empírica GD3.

3.4.2. Estados excitados electrónicos del SDS

Para el estudio de los estados excitados del SDS, se realizaron cálculos utilizando el método CIS disponible en Gaussian. Se analizaron las transiciones electrónicas desde el estado fundamental hacia los primeros estados excitados, obteniendo las energías de excitación, longitudes de onda y factores de oscilador.

Resultados de los estados excitados del SDS solo.

Los principales estados excitados identificados en los cálculos se resumen en la Tabla 3.12. Se presentan los valores de energía de excitación (E_{ex}), la longitud de onda correspondiente (λ) y la intensidad del oscilador (f), los cuales permiten evaluar la probabilidad de transición entre el estado fundamental y los estados excitados.

Cuadro 3.12: Energías de excitación, longitudes de onda y factores de oscilador de los primeros estados excitados del SDS.

Transición	E_{ex} (eV)	λ (nm)	f
1 (Triplete)	7.5465	164.29	0.0000
2 (Singlete)	7.7661	159.65	0.0008
3 (Triplete)	7.7717	159.53	0.0000
4 (Singlete)	7.9839	155.29	0.0056
5 (Triplete)	8.0092	154.80	0.0000
6 (Singlete)	8.3338	148.77	0.0216

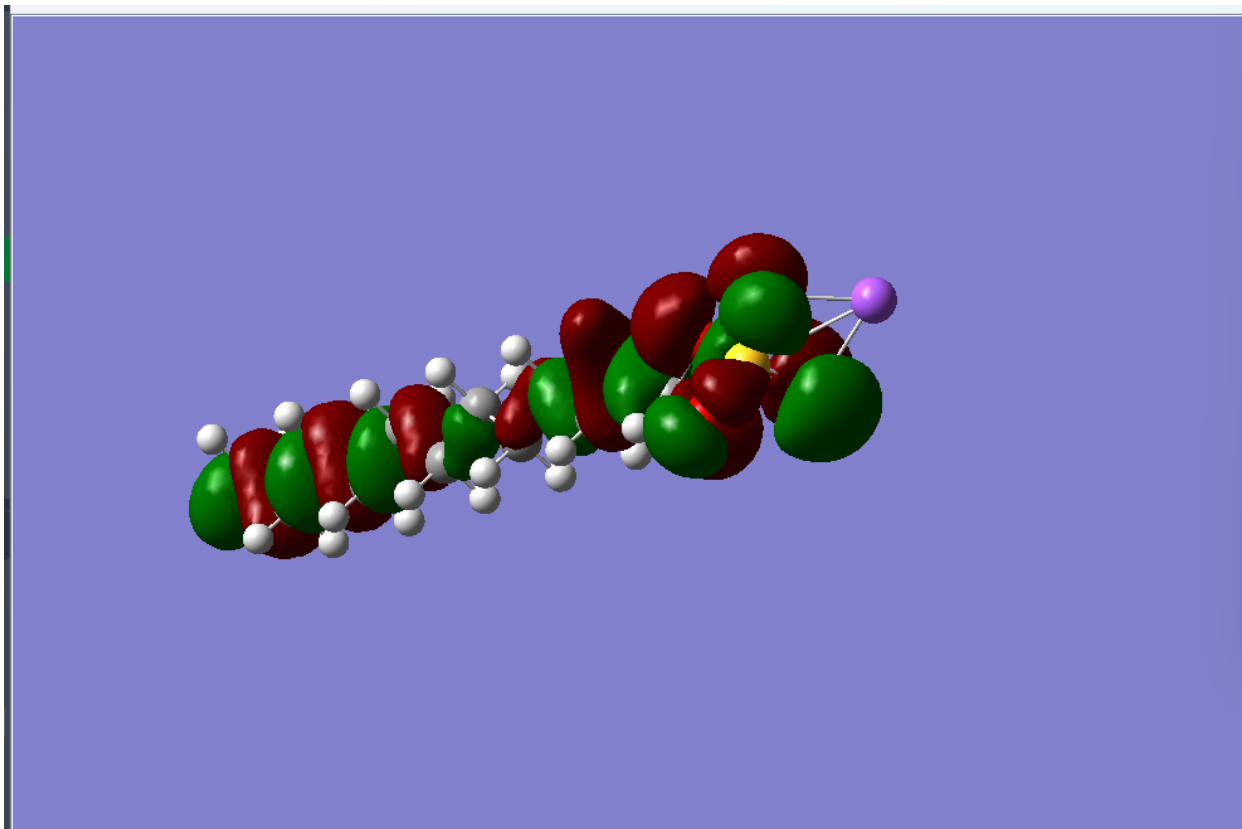


Figura 3.17: Orbital molecular número 74 del SDS.

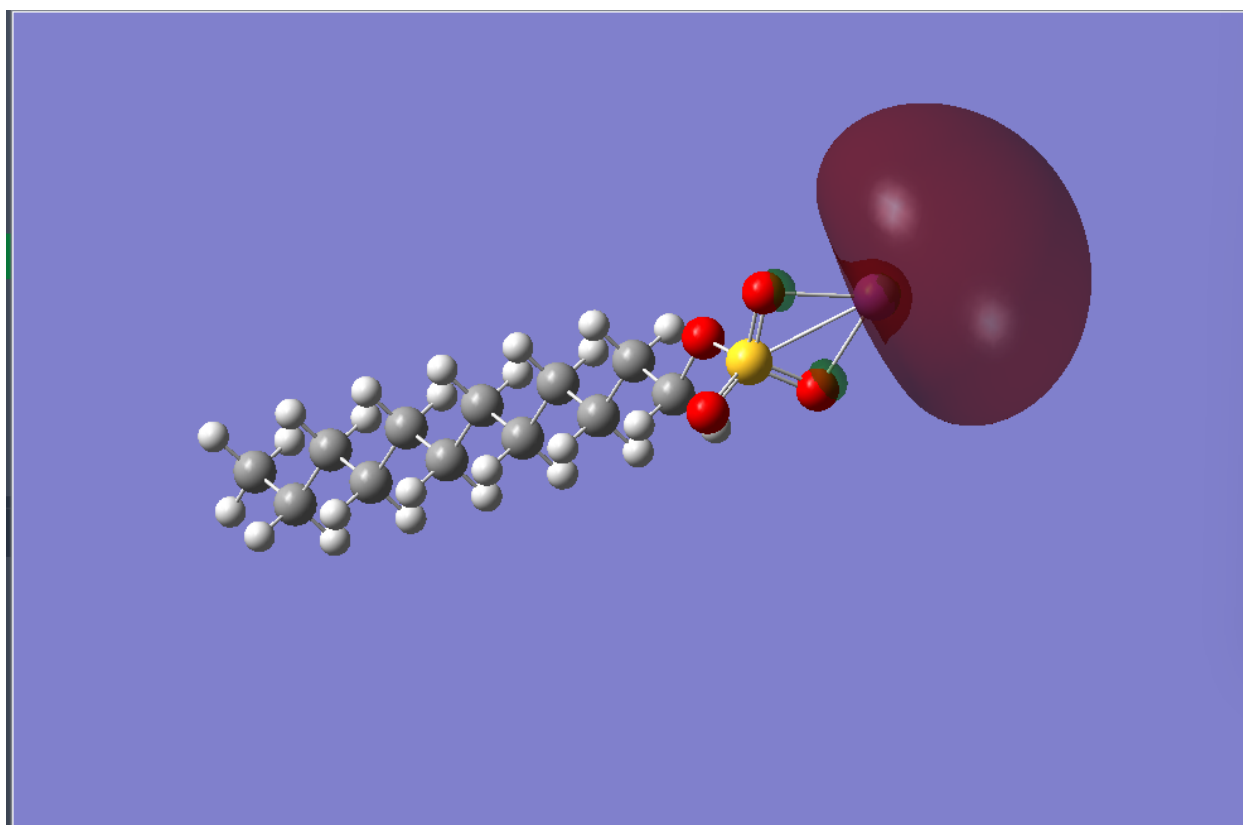


Figura 3.18: Orbital molecular número 79 del SDS.

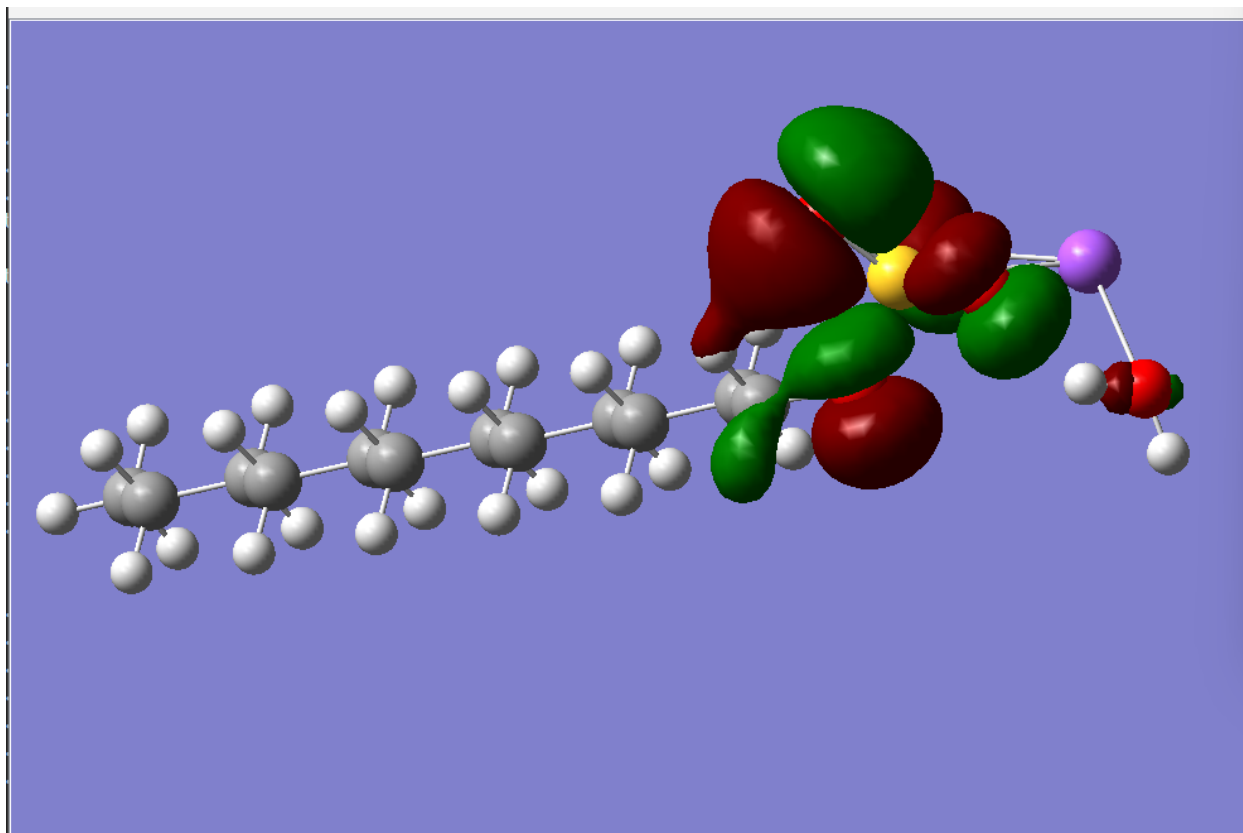


Figura 3.19: Orbital molecular número 80 del SDS con una molécula de agua.

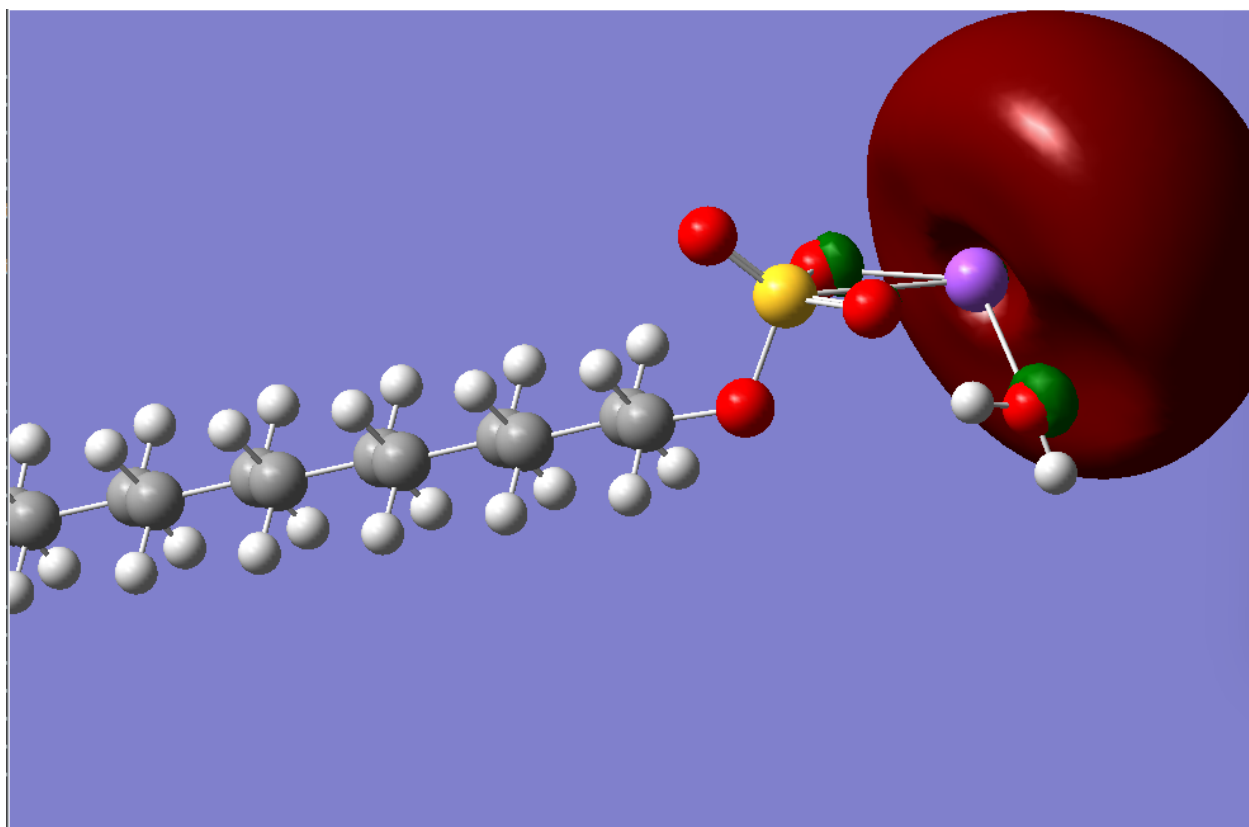


Figura 3.20: Orbital molecular número 84 del SDS con una molécula de agua.

Los estados excitados calculados indican que los estados 2, 4 y 6 corresponden a transiciones de tipo singlete, mientras que los estados 1, 3 y 5 son transiciones de triplete. De acuerdo con la teoría de selección de espín, las transiciones singlete-singlete son permitidas, mientras que las transiciones singlete-triplete son prohibidas o de muy baja intensidad. Esto se refleja en los valores de los factores de oscilador (f), donde los estados de triplete tienen valores prácticamente nulos.

El estado con mayor intensidad de oscilador es el estado 6 ($f = 0,0216$), lo que indica que esta transición es la más probable de observar en un espectro de absorción. El estado 4 presenta una contribución menor pero significativa ($f = 0,0056$), mientras que el estado 2 tiene una intensidad muy baja ($f = 0,0008$), lo que sugiere una transición poco probable.

El análisis de los coeficientes de configuración revela que las transiciones están dominadas por la excitación de electrones desde orbitales ocupados hacia orbitales desocupados cercanos al HOMO-LUMO. En particular:

- El estado excitado 6 involucra transiciones desde los orbitales 64, 70, 74 y 76 hacia el orbital 79 (dominada por el ion de Na) y superiores, lo que indica una mezcla de configuraciones con una mayor probabilidad de transición. En particular, la transición del orbital 74 (dominada por el oxígeno O3) al orbital 79 es la más probable.
- El estado 4 está dominado por la transición $75 \rightarrow 79$, lo que sugiere una excitación bien definida.
- Los estados de triplete muestran distribuciones similares pero con menor probabilidad de transición, reflejando la prohibición de espín.

Resultados de los estados excitados del SDS con una molécula de agua.

Los principales estados excitados identificados en los cálculos de SDS con una molécula de agua se resumen en la Tabla 3.13. Se presentan los valores de energía de excitación (E_{ex}), la longitud de onda correspondiente (λ) y la intensidad del oscilador (f), que permiten evaluar la probabilidad de transición entre el estado fundamental y los estados excitados.

Cuadro 3.13: Energías de excitación, longitudes de onda y factores de oscilador de los primeros estados excitados de SDS con una molécula de agua.

Transición	E_{ex} (eV)	λ (nm)	f
1	8.5290	145.37	0.0039
2	8.6440	143.43	0.0118
3	9.1798	135.06	0.0277

Los estados excitados calculados indican que los tres primeros estados presentan energías de excitación en el rango de 8.5 eV a 9.18 eV (Fig. 3.22). Las transiciones correspondientes a estos estados tienen las siguientes características:

- El **estado 1** tiene una energía de excitación de 8.5290 eV (145.37 nm) y un factor de oscilador de $f = 0,0039$, lo que indica una transición de baja intensidad.

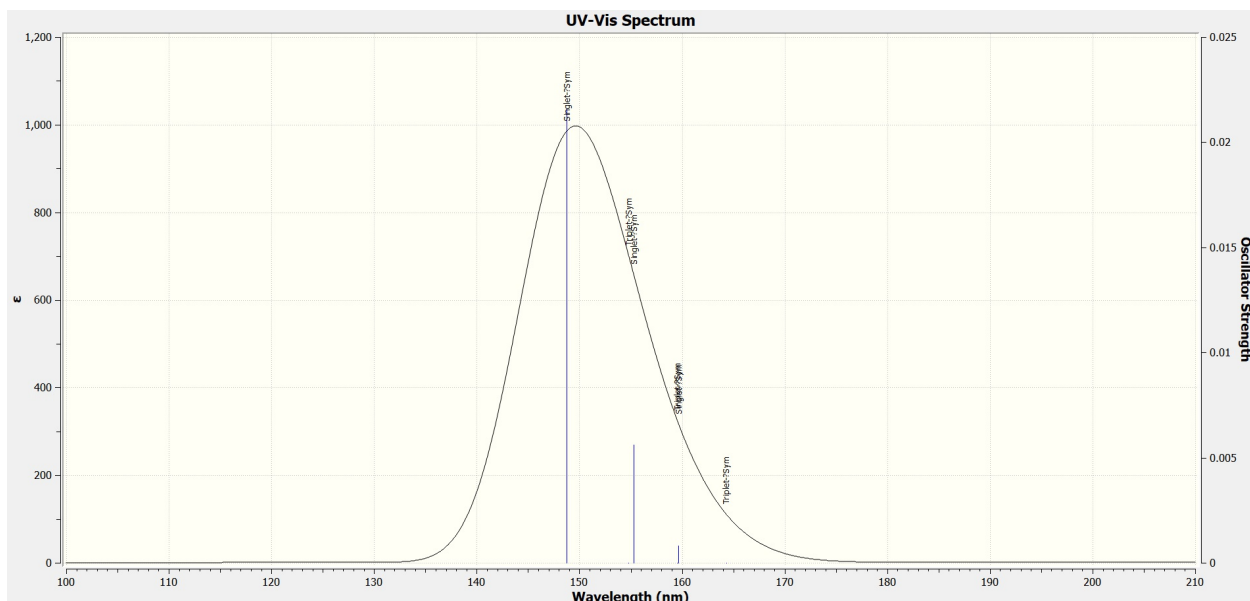


Figura 3.21: Espectro UV-Vis de la molécula SDS usando CIS/3-21g.

- El **estado 2** tiene una energía de excitación de 8.6440 eV (143.43 nm) y un factor de oscilador de $f = 0,0118$, lo que sugiere una transición moderadamente probable.
- El **estado 3** tiene una energía de excitación de 9.1798 eV (135.06 nm) y un factor de oscilador de $f = 0,0277$, lo que indica que esta transición es la más probable entre los tres primeros estados excitados.

En este caso, el estado 3, con el mayor valor de f , es la transición más probable, seguida del estado 2. En particular:

- El **estado 3** involucra transiciones desde los orbitales cercanos al HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) hacia orbitales LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), lo que resulta en una transición con alta probabilidad de ocurrir. En particular involucra un salto de un electron del Oxígeno O5 al ion de Na.
- El **estado 2** muestra una transición moderada, con electrones excitados desde orbitales ocupados hacia orbitales cercanos al LUMO.
- El **estado 1** tiene una transición con baja intensidad, lo que refleja una menor probabilidad de transición comparado con los otros estados.

La naturaleza de estas transiciones se mantiene respecto a las del sistema sin molécula de agua (Fig 3.21), cambiando ligeramente su probabilidad (más probable) cuando se tiene una molécula de agua y la energía necesaria para la transición.

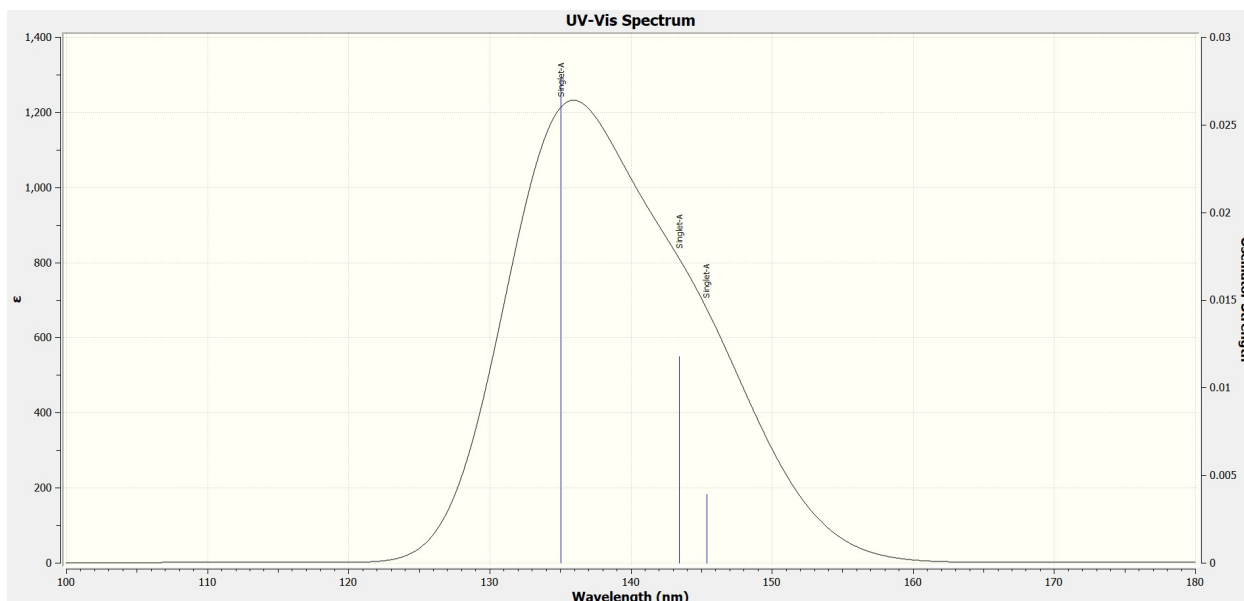


Figura 3.22: Espectro UV-Vis de la molécula SDS con una molécula de agua usando CIS/3-21g.

Efecto del solvente en las propiedades del SDS

Para simular el efecto del solvente, se utilizó el modelo PCM en algunos de los sistemas estudiados. Posteriormente, se empleó el modelo SMD para calcular el valor de la energía de solvatación, utilizando la energía libre de Gibbs. Los resultados de las optimizaciones energéticas se resumen en las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8, estas tablas permiten extraer las siguientes conclusiones:

- **Influencia del solvente:** La Tabla 3.6 muestra que la incorporación de una molécula de agua al sistema SDS conduce a una energía de optimización más negativa (más estable) en comparación con el SDS en vacío. Esto se evidencia al comparar los valores de -1410.33 u.a. (SDS + 1 agua) con -1333.88 u.a. (SDS).
- **Comparación entre métodos y bases:** Las Tablas 3.7 y 3.8 presentan un estudio comparativo utilizando diferentes bases y la inclusión de efectos de solvente mediante PCM y SMD, así como correcciones por dispersión (GD3).
 - En el caso del SDS en vacío, la combinación B3LYP/6-31+g(d) PCM GD3 obtiene una energía de optimización de -1333.88190365 u.a., que es ligeramente más negativa que la obtenida sin solvente.
 - Para el sistema SDS + 1 molécula de agua, se observa una tendencia similar; la energía se vuelve más negativa al incluir solvente. La diferencia entre los métodos PCM GD3 y SMD GD3 es mínima, lo que sugiere que ambos modelos de solvente ofrecen resultados comparables en este caso.

3.5.1. Energía de Solvatación utilizando SMD

Para evaluar el efecto del solvente sobre el SDS, se realizaron cálculos de frecuencia tanto en vacío como en presencia del solvente utilizando el modelo SMD (Método B3lyp con la base 6-31+g agregando correcciones por dispersión GD3). A partir de estos cálculos se extrajeron las correcciones térmicas y electrónicas, y se calcularon las energías totales en ambos casos. A continuación, se presentan los resultados para el sistema con y sin solvente.

Sistema sin SMD

Propiedad	Valor (Hartree)
Corrección de punto cero	0.371353
Corrección térmica a la energía	0.393959
Corrección térmica a la entalpía	0.394903
Corrección térmica a la energía libre de Gibbs	0.314024
Suma de la energía electrónica y punto cero	-1333.448614
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía	-1333.426008
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la entalpía	-1333.425064
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía libre de Gibbs	-1333.505943

Cuadro 3.14: Propiedades del sistema SDS sin solvente.

Sistema con SMD

Propiedad	Valor (Hartree)
Corrección de punto cero	0.369615
Corrección térmica a la energía	0.392471
Corrección térmica a la entalpía	0.393415
Corrección térmica a la energía libre de Gibbs	0.312738
Suma de la energía electrónica y punto cero	-1333.487807
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía	-1333.464951
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la entalpía	-1333.464007
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía libre de Gibbs	-1333.544684

Cuadro 3.15: Propiedades del sistema SDS con solvente agua.

Propiedad	Valor (Hartree)
Corrección de punto cero	0.369745
Corrección térmica a la energía	0.392468
Corrección térmica a la entalpía	0.393412
Corrección térmica a la energía libre de Gibbs	0.313521
Suma de la energía electrónica y punto cero	-1333.494388
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía	-1333.471665
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la entalpía	-1333.470721
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía libre de Gibbs	-1333.550612

Cuadro 3.16: Propiedades del sistema SDS con solvente metanol.

Propiedad	Valor (Hartree)
Corrección de punto cero	0.370075
Corrección térmica a la energía	0.392871
Corrección térmica a la entalpía	0.393815
Corrección térmica a la energía libre de Gibbs	0.312504
Suma de la energía electrónica y punto cero	-1333.485293
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía	-1333.462496
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la entalpía	-1333.461552
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía libre de Gibbs	-1333.542863

Cuadro 3.17: Propiedades del sistema SDS con solvente cloroformo.

Propiedad	Valor (Hartree)
Corrección de punto cero	0.369572
Corrección térmica a la energía	0.392408
Corrección térmica a la entalpía	0.393352
Corrección térmica a la energía libre de Gibbs	0.312025
Suma de la energía electrónica y punto cero	-1333.492058
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía	-1333.469222
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la entalpía	-1333.468278
Suma de la energía electrónica y corrección térmica a la energía libre de Gibbs	-1333.549605

Cuadro 3.18: Propiedades del sistema SDS con solvente acetona.

Análisis de la Energía de Solvatación

A partir de los valores de energía total para los distintos solventes, se comparó la energía libre de Gibbs en cada sistema para determinar la energía de solvatación. La energía de solvatación se calcula como:

$$\Delta G_{\text{solv}} = G_{\text{con solvente}} - G_{\text{sin solvente}}$$

Los valores de ΔG_{solv} para cada solvente se resumen en la siguiente tabla:

Solvente	ΔG_{solv} (kcal/mol)
Agua	-24.3
Metanol	-28.0
Acetona	-27.4
Cloroformo	-23.1

Cuadro 3.19: Aproximación de energía de solvatación del SDS en diferentes solventes.

Estos resultados indican que el SDS es más soluble en metanol y acetona, seguidos de agua y finalmente cloroformo, lo que sugiere que la interacción con solventes polares es más favorable. Esto concuerda con los parámetros de Hansen, donde la solubilidad del SDS está dominada por la contribución de la polaridad y las interacciones dipolo-dipolo. Los solventes con mayores parámetros de dispersión y polaridad facilitan la solvatación del SDS y la formación de micelas.

Parámetros de Hansen de los Solventes

Los parámetros de Hansen se componen de tres componentes principales que describen diferentes tipos de interacciones intermoleculares:

- δ_d (Dispersión): Representa la interacción de tipo van der Waals.
- δ_p (Polaridad): Refleja las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-inducido.
- δ_h (Hidrógenos): Este parámetro es relevante en solventes capaces de formar enlaces de hidrógeno.

A continuación, se presentan los valores de los parámetros de Hansen para los solventes analizados:

Solvente	δ_d (Dispersión)	δ_p (Polaridad)	δ_h (Hidrógenos)
Agua	15.5	19.0	42.0
Metanol	14.5	20.0	23.0
Acetona	16.5	19.5	9.0
Cloroformo	17.0	3.1	0.0

Cuadro 3.20: Parámetros de Hansen de los solventes analizados.

Comparación de los Parámetros de Hansen con la Energía de Solvatación

A continuación, se presenta una tabla comparativa que relaciona los valores de los parámetros de Hansen con la energía de solvatación para cada solvente.

Solvente	δ_d	δ_p	δ_h	ΔG_{solv} (kcal/mol)
Agua	15.5	19.0	42.0	-24.3
Metanol	14.5	20.0	23.0	-28.0
Acetona	16.5	19.5	9.0	-27.4
Cloroformo	17.0	3.1	0.0	-23.1

Cuadro 3.21: Comparación de los parámetros de Hansen con la energía de solvatación.

Análisis

- **Metanol:** Su valor relativamente alto en polaridad ($\delta_p = 20,0$) y su capacidad moderada para formar enlaces de hidrógeno ($\delta_h = 23,0$) favorecen la solvatación del SDS, lo que se refleja en su energía de solvatación más negativa.
- **Acetona:** Aunque la acetona tiene un valor moderado de δ_h , su δ_d es el más alto entre los solventes, lo que la hace eficaz en la solvatación. Sin embargo, su δ_p no es tan alto como el del metanol, lo que se refleja en una ΔG_{solv} ligeramente mayor que la del metanol.
- **Agua:** Aunque el agua tiene un excelente parámetro de δ_h , lo que le permite formar fuertes enlaces de hidrógeno con el SDS, su naturaleza ordenada y la capacidad de formar una red extensa de interacciones intermoleculares hacen que la solvatación sea menos eficiente que en metanol y acetona. A pesar de esto, sigue siendo un buen solvente para el SDS debido a la interacción hidrógeno-grupo sulfonato.
- **Cloroformo:** Con valores bajos en polaridad y capacidad de formar enlaces de hidrógeno, el cloroformo es el solvente menos eficaz para solvatación del SDS, como lo indica su ΔG_{solv} más alto.

Sustancia	Energía de Solvatación (kcal/mol)
Cloruro de sodio (<i>NaCl</i>)	3.87
Cloruro de hidrógeno (<i>HCl</i>)	74.84
Nitrato de amonio (<i>NH₄NO₃</i>)	25.69
Amoníaco (<i>NH₃</i>)	30.50
Hidróxido de potasio (<i>KOH</i>)	57.61
Hidróxido de cesio (<i>CsOH</i>)	71.55
Ácido acético (<i>CH₃COOH</i>)	1.96
Hidróxido de sodio (<i>NaOH</i>)	44.51

Cuadro 3.22: Energía de solvatación de diversas sustancias comunes en agua.

Los resultados obtenidos para la energía de solvatación del dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua ($-24,3$ kcal/mol) muestran que el proceso de solvatación es energéticamente favorable y comparable con el de otras moléculas polares. Sin embargo, presenta características intermedias entre solutos de baja polaridad, como el metanol ($-5,1$ kcal/mol) y sustancias altamente iónicas, como el NaCl ($-86,6$ kcal/mol).

El valor obtenido refleja el carácter anfifílico del SDS. Su grupo sulfato altamente polar establece interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno, como se pudo ver en los cálculos cuánticos, con las moléculas de agua, lo que favorece la solvatación. Sin embargo, la presencia de su larga cadena hidrocarbonada limita la afinidad total con el solvente, generando un equilibrio entre las interacciones hidrofóbicas y las fuerzas atractivas.

En comparación con otras moléculas polares, el SDS muestra una solvatación más fuerte que la urea ($-8,2$ kcal/mol) y el etanol ($-5,2$ kcal/mol), lo que sugiere que su solubilización en agua es más espontánea. Sin embargo, la magnitud de su energía de solvatación es significativamente menor que la de electrolitos fuertes, como la sal de mesa, lo que confirma su naturaleza como surfactante en lugar de un soluto completamente soluble.

Este resultado es consistente con la formación de micelas en solución acuosa, donde el SDS tiende a autoensamblarse para minimizar la exposición de su cadena hidrofóbica al agua. La comparación con otras sustancias confirma que su solvatación es impulsada principalmente por la polaridad del grupo sulfato y la capacidad del agua para estabilizar su estructura, lo que concuerda con modelos teóricos y parámetros de Hansen.

Estimación de los parámetros de Hansen del SDS

Con base en las energías de solvatación obtenidas mediante el modelo SMD para diferentes solventes, se estimaron los parámetros de solubilidad de Hansen del SDS mediante un ajuste no lineal que minimiza el error cuadrático entre los valores obtenidos. Se utilizó la distancia de Hansen [22]:

$$R_a^2 = 4(\delta_d - \delta_d^s)^2 + (\delta_p - \delta_p^s)^2 + (\delta_h - \delta_h^s)^2$$

donde δ_d^s , δ_p^s , δ_h^s son los parámetros de dispersión, polaridad y enlaces de hidrógeno del SDS, respectivamente.

Los valores ajustados obtenidos fueron:

- $\delta_d^s = 16,47$
- $\delta_p^s = 20,45$
- $\delta_h^s = 19,36$

Esto coincide con el análisis hecho para los cálculos de la energía de solvatación comparada con los parámetros de Hansen de cada solvente.

Capítulo 4

Conclusiones

- El efecto del solvente tiene una influencia significativa en las propiedades energéticas y geométricas del SDS, destacando el aumento en la distancia del contra ion de sodio al grupo sulfato.
- El Annealing Simulado ha mostrado ser una herramienta útil para la elección inicial de la geometría, ayudando a obtener la mejor posición inicial del ion de sodio para los cálculos ab-initio.
- El uso de diferentes bases en los métodos HF y DFT no influye significativamente en los resultados de la estructura geométrica y electrónica del SDS.
- La presencia del solvente provoca una estabilización significativa del SDS, este resultado es consistente con la expectativa de que el solvente favorezca la estabilización de la estructura molecular del SDS, ayudando a disminuir la energía del sistema.
- El modelo SMD es adecuado para capturar los efectos de solvatación en sistemas como el SDS, proporcionando una herramienta valiosa para simular las interacciones soluto-solvente en entornos acuosos.
- Se resalta la relevancia de considerar el entorno solvente en estudios computacionales de sistemas moleculares y su potencial impacto en aplicaciones en química de superficies, biofísica y nanotecnología.
- La interacción entre SDS y una molécula de agua no cambia significativamente la naturaleza de las transiciones electrónicas, pero la presencia del agua afecta ligeramente la probabilidad de las transiciones al modificar las intensidades de oscilador.

Apéndice A

Sobre la simulación de micelas y su formación en el sistema SDS-agua

Se realizó un cálculo de optimización mediante el campo de fuerza UFF (Universal Force Field), utilizando el método de mecánica molecular (MM) en el programa *Gaussian*. El sistema consistió en dos moléculas de SDS, cada una acompañada de una molécula de agua.

La configuración inicial fue completamente paralela, es decir, una réplica exacta de un sistema SDS-agua dispuesta simétricamente respecto a la otra, gracias a las herramientas de construcción de estructuras de *GaussView*. El resultado geométrico de la optimización es interesante: las moléculas adoptan una disposición antiparalela, en la cual las cabezas polares se repelen entre sí, mientras que las colas hidrofóbicas tienden a agruparse.

Este comportamiento sugiere que, al aumentar la cantidad de moléculas de SDS en un medio acuoso, las cabezas polares permanecerán en contacto con las moléculas de agua, mientras que las colas hidrofóbicas se agruparán para evitar dicha interacción con el solvente. Además, la repulsión entre las cabezas polares se ve atenuada por el apantallamiento generado por las moléculas de agua, lo que favorece la autoorganización en estructuras tipo micela.

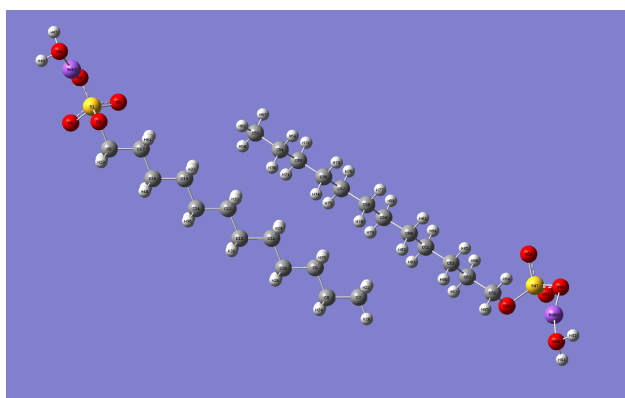


Figura A.1: Optimización de dos moléculas de SDS y dos moléculas de agua utilizando el campo de fuerza UFF.

Bibliografía

- [1] Hernández Teniza, A. Estudio de moléculas orgánicas tipo surfactante interactuando con agua mediante modelos atómicos. 2022. *Tesis de Maestría IFUAP*
- [2] Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Wiley-Interscience.
- [3] Kunieda, H., & Yoshioka, T. (1999). *Surfactants: Fundamentals and Applications*. Springer.
- [4] Lindman, B., & Holmberg, K. (2010). *Surfactants: Chemistry, Applications, and Trends*. Wiley-VCH.
- [5] Gonçalves, M. S. T., & Batalha, I. L. (2006). Anionic surfactants: SDS. In *Surfactants in Cosmetics* (pp. 110-125). CRC Press.
- [6] Kronberg, B., & Holmberg, K. (2014). *Surfactants: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH.
- [7] Boltri, L., Cocceani, N., Curto, D. D., Dobetti, L., & Esposito, P. (1997). Enhancement and modification of etoposide release from crospovidone particles loaded with oil-surfactant blends. *pharmaceutical development and technology*, 2(4), 373-381.
- [8] Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598), 671-680.
- [9] Rappé, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A., & Skiff, W. M. (1992). UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25), 10024-10035.
- [10] Szu, H., & Hartley, R. (1987). Fast simulated annealing. *Physics Letters A*, 122(3), 157-162.
- [11] Potoff, J. J., & Panagiotopoulos, A. Z. (2003). Molecular dynamics simulations of the liquid-vapor equilibrium of the simple Lennard-Jones fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 118(13), 6349-6358.
- [12] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Physical Review, **140**, A1133-A1138 (1965).

- [14] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters, **77**, 3865-3868 (1996).
- [15] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, The Journal of Chemical Physics, **98**, 5648-5652 (1993).
- [16] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, (1996).
- [17] M. J. S. Dewar, W. J. Healy, and J. J. Pople, "The PM6 method for calculating molecular properties," *The Journal of Chemical Physics*, **82**, 5031–5036 (1985).
- [18] J. J. Stewart, *PM6: A Semiempirical Molecular Orbital Method, 1. The Method and Application to the Geometry of Small Molecules*, Journal of Molecular Modeling **13**, 1173–1183 (2007).
- [19] Y. Liu, J. Gao, *ONIOM: A Multilayered Method for Molecular Simulations*, International Journal of Quantum Chemistry **81**, 1–5 (2001).
- [20] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*, Chemical Reviews **105**, 2999-3094 (2005).
- [21] M. A. Marques, A. M. S. Silva, *Solvent Models in DFT*, Computational Chemistry Reviews **107**, 3449-3474 (2006).
- [22] Hansen, C. M. (2007). Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC press.
- [23] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136(3B), B864–B871.
- [24] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. The Journal of Chemical Physics, 132(15), 154104.
- [25] Mennucci, B. (2012). Polarizable continuum model: A quantum mechanical method to study solute-solvent interactions. WIREs Computational Molecular Science, 2(3), 386-404.
- [26] Parrinello, M., & Rahman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. Journal of Applied Physics, 52(12), 7182–7190.
- [27] Senn, H. M., & Thiel, W. (2009). QM/MM methods for biomolecular systems. Angewandte Chemie International Edition, 48(7), 1198-1229.
- [28] Tarek, M., Tobias, D. J., & Klein, M. L. (1995). Molecular dynamics investigation of the surface tension of water. The Journal of Chemical Physics, 103(24), 10684–10695.
- [29] Jorgensen, W. L., & Tirado-Rives, J. (2005). Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102(19), 6665–6670.

- [30] Eastoe, J., & Dalton, J. S. (2000). Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2-3), 103-144.
- [31] Saaka, Y., Allen, D. T., Luangwitchajaroen, Y., Shao, Y., Campbell, R. A., Lorenz, C. D., & Lawrence, M. J. (2018). Towards optimised drug delivery: structure and composition of testosterone enanthate in sodium dodecyl sulfate monolayers. *Soft Matter*, 14(16), 3135-3150.
- [32] Zhao, Z., Wang, T., Yue, J., Fan, Y., & Wang, Y. (2024). Highly efficient oil-fouling and foam removal achieved by surfactant mixed systems. *RSC Applied Interfaces*, 1(1), 173-182.
- [33] Jiang, Y., Wang, M., Wei, J., Fan, Y., & Wang, Y. (2022). Spherical-micelle-driven deposition of high-speed impacting water droplets on superhydrophobic surfaces. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(43), 23175-23184.
- [34] Huibers, P. D. (1999). Quantum-chemical calculations of the charge distribution in ionic surfactants. *Langmuir*, 15(22), 7546-7550.
- [35] Chen, M., Wang, Z., Wang, H., Zhang, G., & Tao, F. (2007). Investigation of adsorption of surfactant at the air-water interface with quantum chemistry method. *Chinese Science Bulletin*, 52(11), 1451-1455.