

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I

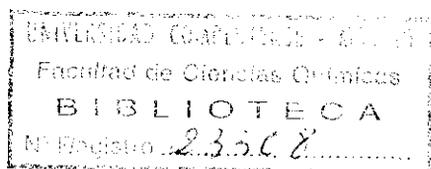


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310313745

SIMULACION DE LIQUIDOS MOLECULARES FLEXIBLES



Noé García Almarza

Madrid, 1993

Colección Tesis Doctorales. N.º 142/93

© Noé García Almarza

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1993.
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-12337-1993



La Tesis Doctoral de D. ... NOE GARCIA ALMARZA

.....
Titulada "SIMULACION DE LIQUIDOS MOLECULARES
FLEXIBLES"
.....

Director Dr. D. ... EDUARDO ENCISO RODRIGUEZ

fue leida en la Facultad de ... CIENCIAS QUIMICAS ...
de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 10 ...
de ... SEPTIEMBRE de 19 91., ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. JUAN JOSE FREIRE GOMEZ

VOCAL D. MANUEL LOMBARDERO DIAZ

VOCAL D. JUAN COLMENERO DE LEON

VOCAL D. MIGUEL RUBI CAPACETTI

SECRETARIO D^a PAZ PADILLA GOMEZ-GUILLAMON

.....
habiendo recibido la calificación de *Apto*

con la nota de unanimidad

Madrid, a 10 de septiembre de 19 91

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

SIMULACION DE LIQUIDOS MOLECULARES FLEXIBLES

MEMORIA

QUE PARA OPTAR AL GRADO
DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

NOE GARCIA ALMARZA

DIRECTOR

DR. EDUARDO ENCISO RODRIGUEZ

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MADRID, JUNIO DE 1991

[Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. D. Eduardo Enciso Rodríguez, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su constante apoyo.

Mucha ha sido la gente que, con sus sugerencias y experiencia en diversos campos de la ciencia, ha contribuido al desarrollo de este trabajo; quiero, por ello, citar aquí las interesantes discusiones mantenidas con las siguientes personas: Dr. David Brown, Dr. Marvin Bishop, Dr. Jean-Paul Ryckaert, Dr. Carlos Vega, Dr. Julian H.R. Clarke, Dra. Paz Padilla, Dr Jörn Ilja Siepmann, Dr. Jesús Alonso, Dr. Javier Bermejo y Dra. Marta Alvarez.

Deseo agradecer las facilidades recibidas para la realización de este trabajo por parte de diversos centros de cálculo: Centro de Proceso de Datos de la Universidad Complutense, Sistema Informático de Ciencias de la Universidad Complutense, Centro de Cálculo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y University of Manchester Computing Centre. Para un buen aprovechamiento de los recursos informáticos de los citados centros tuve la fortuna de contar con la valiosa ayuda de las siguientes personas: Dr. Enrique Lomba, Dr. Claudio Martín, Dr. José Luis Fernández Abascal, Dr. David Brown y Dr. Steve Liem; a los cuales deseo expresar mi agradecimiento.

También quiero expresar mi agradecimiento al Departamento de Química Física I por las facilidades y el apoyo recibidos para la realización de este trabajo.

Agradezco a los compañeros del Departamento, a mi familia y a mis amigos su constante apoyo, especialmente durante el proceso de escritura de esta memoria.

Finalmente, agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una beca correspondiente al Programa de Formación y Perfeccionamiento de investigadores en la utilización de la radiación de sincrotron y de los haces de neutrones, así como a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica por sus ayudas PBB6-0617-C02-02 y PB89-0037-C03-03.

INDICE

1. INTRODUCCION	5
1.1. MECANICA ESTADISTICA CLASICA	11
1.2. COORDENADAS INTERNAS	21
2. MODELOS DE POTENCIAL	27
2.1 MODELO SIMPLIFICADO PARA N-ALCANOS	31
2.2 MODELO SIMPLIFICADO PARA 1,2-DICLOROETANO	35
2.3 MODELO <i>REALISTA</i> DE N-BUTANO	39
3. TECNICAS DE SIMULACION	45
3.1 METODOS DE MONTE CARLO	51
3.1.1 ALGORITMOS DE TIPO METROPOLIS	59
3.2 DINAMICA MOLECULAR	73
3.2.1 SISTEMAS CON LIGADURAS	77
3.3 ANALISIS DE CONFIGURACIONES, TECNICAS <i>UMBRELLA</i>	89
3.4 ESTIMACION DE ERRORES	95

4. SIMULACION POR MONTE-CARLO DE MOLECULAS FLEXIBLES	101
4.1 SIMULACION EFICIENTE DE N-BUTANO	101
4.2 METODOS DE REPTACION	133
4.2.1 ANALISIS DE EFICIENCIA EN REPTACION	139
5. RESULTADOS	149
5.1 N-BUTANO LIQUIDO (MODELO SIMPLIFICADO)	149
5.1.1 EFECTO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES	157
5.2 SIMULACION DE 1,2-DICLOROETANO	161
5.3 SIMULACION DE N-ALCANOS	169
5.3.1 SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR	193
5.3.2 REFINAMIENTO DE PARAMETROS DE POTENCIAL	209
5.4 N-BUTANO LIQUIDO (MODELO DETALLADO)	229
6. CONCLUSIONES	243

7. ANEXOS	245
A. DERIVACION DE FUERZAS INTRAMOLECULARES EN SISTEMAS CON LIGADURAS RIGIDAS	245
B. CALCULO DE PRESION	251
C. TRANSFORMACION DE LA INTEGRAL DE CONFIGURACION	257
D. TRANSFORMACIONES DE COORDENADAS	269
E. DINAMICA DE SISTEMAS CON LIGADURAS	279
F. MUESTREO DE ORIENTACIONES MOLECULARES	287
H. CALCULO DEL TENSOR METRICO PARA CADENAS CON LIGADURAS RIGIDAS	291
8. REFERENCIAS	299

1. INTRODUCCION

El estudio de sistemas constituidos por moléculas flexibles constituye un campo de investigación de creciente desarrollo en los últimos años. La característica más diferenciadora de estas moléculas respecto a otros tipos de compuestos es su posibilidad de sufrir cambios conformacionales¹, estos cambios pueden lugar a comportamientos muy variados desde el punto de vista físico-químico².

La estructura molecular y las propiedades dinámicas de las proteínas son determinantes para su función, tales propiedades dependen de modo fundamental de la conformación molecular, que puede cambiar notablemente con las características del medio. La conformación molecular juega, por tanto, un papel muy importante en procesos bioquímicos (reacciones enzimáticas, desnaturalización de proteínas, etc).

La flexibilidad molecular determina, así mismo, las propiedades de moléculas orgánicas flexibles, así como de los sistemas poliméricos. La capacidad que tienen las macromoléculas de adoptar distintas conformaciones da lugar a la diversidad de propiedades físicas y aplicaciones tecnológicas de estos materiales.

En el estudio de este tipo de sistemas se emplean diversos modelos para representar las moléculas^{3,4}. Para tratar aspectos

fundamentalmente teóricos de la física de polímeros se utilizan frecuentemente modelos simplificados^{1,4,5}, que hacen abstracción del carácter químico de los monómeros que constituyen una determinada macromolécula. Estos modelos permiten estudiar propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas de los sistemas en función del tamaño del polímero (*leyes de escala*), de la naturaleza de las interacciones intermoleculares, de las interacciones con un disolvente. En el estudio de moléculas flexibles de *bajo peso molecular* es posible utilizar modelos más *realistas*; en este caso los átomos o los grupos de átomos que definen desde un punto de vista *químico* la molécula son tenidos en cuenta explícitamente al definir los potenciales de interacción, facilitándose de este modo la comparación de los resultados obtenidos a partir del modelo con resultados experimentales *sensibles* a la identidad molecular.

Las técnicas de Simulación^{4,6} por ordenador constituyen hoy en día uno de los instrumentos más fructíferos en diversidad de campos de la ciencia. La física de las fases desordenadas de alta densidad, y en particular la física del estado líquido, es uno de los campos de la investigación científica donde la introducción de las técnicas de simulación ha sido fundamental para los desarrollos producidos en los últimos años. Este hecho se debe a las dificultades de tipo matemático que surgen en los tratamientos teóricos de estos sistemas, y que conducen inevitablemente a la necesidad de formular teorías aproximadas⁷ sobre modelos que

1. INTRODUCCION

tienen en cuenta los elementos físicos básicos de la fenomenología que se desea estudiar. Ante esta situación la simulación por ordenador puede aportar resultados muy valiosos, tanto para contrastar la validez de las aproximaciones teóricas, como para obtener resultados con carácter predictivo de propiedades físicas experimentales. Esta segunda aplicación de las técnicas de simulación es cada día mas importante por la constante mejora de prestaciones y precios de los ordenadores.

Las técnicas de simulación se utilizan también en la interpretación de resultados experimentales de tipo espectroscópico⁸. En el caso de moléculas flexibles los experimentos de dispersión de neutrones permiten obtener información sobre la distribución conformacional^{9,10}. Sin embargo, a menudo no es fácil extraer conclusiones definitivas a partir de tales experimentos, debido a que las distancias intramoleculares que cambian apreciablemente con la conformación molecular son del mismo orden que algunas de las distancias intermoleculares. En estos casos, la simulación por ordenador constituye un instrumento indispensable para separar las distintas contribuciones al factor de estructura⁹.

En este trabajo se ha abordado el estudio de fluidos constituidos por moléculas flexibles mediante métodos de simulación por ordenador. Por una parte se estudió la influencia del medio y del tamaño de la cadena en la estructura de moléculas de *n*-alcanos, por otra parte se investigó el efecto de las

interacciones intermoleculares de tipo electrostático sobre el equilibrio conformacional, utilizándose en este caso como ejemplo la molécula de 1,2 dicloroetano.

Finalmente se abordó la comparación de los resultados de simulación, con resultados estructurales obtenidos mediante técnicas de dispersión de neutrones.

Una de las particularidades del tipo de moléculas estudiadas en este trabajo es la existencia de diversas conformaciones estables separadas por barreras de alta energía. Este hecho tiene consecuencias importantes desde el punto de vista físico-químico (situaciones de no equilibrio, fases metaestables, fenómenos de *histéresis*, largos tiempos de relajación de la estructura intra- e intermolecular, etc). Por otra parte, la existencia de las barreras energéticas da lugar a dificultades desde el punto de vista computacional, haciéndose necesario en multitud de casos el desarrollo de nuevas técnicas de simulación¹¹⁻¹² para obtener con la precisión requerida las propiedades de los sistemas simulados.

En este trabajo se han desarrollado algunos métodos para la simulación eficiente de sistemas constituidos por moléculas flexibles; estos métodos han permitido establecer interesantes conclusiones sobre los distintos factores que influyen en el equilibrio conformacional de las moléculas flexibles.

En las secciones 1.1 y 1.2 de este capítulo introductorio se presentan los conceptos de la Mecánica Estadística utilizados en este trabajo, así como una breve descripción de las coordenadas

1. INTRODUCCION

internas empleadas en las simulaciones.

El capítulo 2 está dedicado al problema de los potenciales de interacción, recogiendo los modelos utilizados en este trabajo.

En el capítulo 3 se presenta la descripción general de las técnicas de Simulación más frecuentemente empleadas en el estudio de fluidos moleculares, prestándose especial atención a las aplicaciones a modelos que tienen en cuenta grados de libertad intramoleculares.

En el capítulo 4 se describen en detalle los procedimientos desarrollados en este trabajo para la simulación de moléculas flexibles.

En el capítulo 5 se recogen los resultados obtenidos, analizándose las conclusiones que se pueden extraer de ellos. Este análisis hace hincapié en la comparación con resultados experimentales, en los efectos físicos observados para los distintos sistemas y en la eficiencia de las distintas técnicas de simulación.

En el capítulo 6 se resumen las conclusiones generales.

Finalmente se incluyen varios anexos, donde se tratan diversas cuestiones técnicas del trabajo realizado.

1.1 MECANICA ESTADISTICA CLASICA

En esta sección se recogen exclusivamente algunas de las ecuaciones y definiciones que se usarán más adelante.

La función de partición¹³ en el colectivo microcanónico Q_{NVE} (número de partículas, N , volumen, V , y energía total, \mathcal{E} , constantes) se define como:

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} \delta[\mathcal{K}(q^{3N}, p^{3N}) - \mathcal{E}] \quad (1.1.1)$$

q^{3N} representa las coordenadas de las partículas, p^{3N} los momentos conjugados, \mathcal{K} es la función energía total, función de coordenadas y momentos, h es la constante de Planck y δ es la función delta de Dirac.

La función de partición en el colectivo canónico¹³ Q_{NVT} (número de partículas, volumen y temperatura absoluta, T , constantes) es:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dR^{3N} dp^{3N} \exp [-\beta \mathcal{K}(R^{3N}, p^{3N})] \quad (1.1.2)$$

Siendo $\beta=1/kT$, donde k es la constante de Boltzmann.

En sistemas conservativos^{14,15}, en los que la energía total no depende explícitamente del tiempo, la energía total $\mathcal{K}(R^{3N}, p^{3N})$

puede separarse, trabajando en coordenadas cartesianas, en energía potencial, U , función de las posiciones y energía cinética, K , función de los momentos:

$$K(X^{3N}, p_x^{3N}) = U(X^{3N}) + K(p_x^{3N}) \quad (1.1.3)$$

$$K(p_x^{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (1.1.4)$$

Donde m_i representa la masa asociada al momento p_i . Integrando la ecuación (1.1.2) respecto de los momentos se obtiene para el caso en que todas las masas son iguales:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int dR^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] \quad (1.1.5)$$

Siendo Λ :

$$\Lambda = (h^2/2mkT)^{1/2} \quad (1.1.6)$$

La función de partición configuracional se define, trabajando en coordenadas cartesianas como:

$$Z_{NVT} = \int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] \quad (1.1.7)$$

1. INTRODUCCION

La probabilidad de una cierta configuración en el subespacio de las posiciones será:

$$\rho(X^{3N}) dX^{3N} = Z_{NVT}^{-1} \exp [-\beta U(X^{3N})] dX^{3N} \quad (1.1.8)$$

Cuando se utilizan coordenadas generalizadas la energía cinética puede depender de coordenadas y momentos, $K=K(q^{3N}, p_q^{3N})$. La función de partición configuracional se puede expresar en este caso como^{4,11,16-20}:

$$Z_{NVT} = \int dq^{3N} \exp [-\beta U(q^{3N})] |G(q^{3N})|^{1/2} \quad (1.1.9)$$

El termino $|G|^{1/2}$ aparece al integrar los momentos generalizados (véase anexo C). El valor medio de una cierta propiedad, A, que depende exclusivamente de las coordenadas se obtendría¹³ como:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dq^{3N} \exp [-\beta U(q^{3N})] |G(q^{3N})|^{1/2} A(q^{3N})}{\int dq^{3N} \exp [-\beta U(q^{3N})] |G(q^{3N})|^{1/2}} \quad (1.1.10)$$

La función de partición canónica se relaciona con la energía libre de Helmholtz^{7,13,21,22}, \mathcal{A} , mediante la ecuación:

$$\mathcal{A}(N, V, T) = kT \ln Q_{NVT} \quad (1.1.11)$$

A partir de las relaciones de la termodinámica se pueden evaluar diferentes propiedades. Por ejemplo el valor medio de la presión en el colectivo canónico viene dado por:

$$p = -(\partial A / \partial V)_{NT} \quad (1.1.12)$$

Utilizando las ecuaciones (1.1.11) y (1.1.12) pueden determinarse diferentes maneras de evaluar la presión del sistema mediante simulación en el colectivo canónico (anexo B).

Por ejemplo, la capacidad calorífica a volumen constante, C_v , se define como:

$$C_v = (\partial S / \partial T)_{NV} = (\partial K / \partial T)_{NV} + (\partial U / \partial T)_{NV} \quad (1.1.13)$$

Teniendo en cuenta la relación⁴ entre energía cinética y temperatura:

$$K = \frac{3}{2} NkT \quad (1.1.14)$$

Se obtiene:

$$C_v = \frac{3}{2} Nk + (\partial U / \partial T)_{NV} \quad (1.1.15)$$

1. INTRODUCCION

$$\begin{aligned}
 (\partial U / \partial T)_{N V} &= Z_{N V T}^{-1} \frac{\partial}{\partial T} \left[\int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] U(X^{3N}) \right] + \\
 &\left[\int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] U(X^{3N}) \right] \frac{\partial}{\partial T} \left[\int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] \right]^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{1.1.16}$$

$$\begin{aligned}
 (\partial U / \partial T)_{N V} &= Z_{N V T}^{-1} \left[\frac{1}{kT^2} \int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] U^2(X^{3N}) \right] - \\
 Z_{N V T}^{-2} \left[\int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] U(X^{3N}) \right] \left[\frac{1}{kT^2} \int dX^{3N} \exp [-\beta U(X^{3N})] U(X^{3N}) \right]
 \end{aligned}
 \tag{1.1.17}$$

$$(\partial U / \partial T)_{N V} = \frac{1}{kT^2} \left[\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \right]
 \tag{1.1.18}$$

$$C_v = \frac{3}{2} Nk + \frac{1}{kT^2} \left[\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \right]
 \tag{1.1.19}$$

La estructura de los fluidos suele analizarse mediante la función de distribución radial^{7,13,22}, $g(r)$. La definición de esta función puede plantearse utilizando funciones de probabilidad para las posiciones de varias partículas. De este modo $P^{(2)}(r_1, r_2)$ define la probabilidad de que las partículas 1 y 2 estén situadas, respectivamente en las posiciones r_1 y r_2 independientemente de las posiciones del resto de las partículas del sistema:

$$P^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = dr_1 dr_2 \int dr_3 \dots \int dr_N \rho(r^N)
 \tag{1.1.20}$$

Donde $\rho(r^N)$ representa la función densidad de probabilidad para las configuraciones de un sistema de N partículas. Análogamente para la probabilidad de que la partícula 1, esté situada en la posición r_1 , independientemente del resto de partículas se define la función $P(r_1)$:

$$P(r_1)dr_1 = dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_N \rho(r^N) \quad (1.1.21)$$

Para un sistema homogéneo:

$$P(r_1)dr_1 = dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_N \rho(r^N) \quad (1.1.22)$$

$$P(r_1)dr_1 = dr_1/V \quad (1.1.23)$$

Integrando la ecuación (1.1.20) sobre las posiciones de la partícula 2 se obtiene:

$$\int dr_2 P(r_1, r_2) = P(r_1) \quad (1.1.24)$$

La probabilidad de que una partícula cualquiera ocupe un elemento de volumen dr_1 alrededor de r_1 , $n(r_1)$ será:

$$n(r_1)dr_1 = N P(r_1)dr_1 \quad (1.1.25)$$

$$n(r_1)dr_1 = (N/V)dr_1 = n dr_1 \quad (1.1.26)$$

1. INTRODUCCION

Siendo n la densidad de partículas en el sistema. La probabilidad de que dos partículas cualesquiera ocupen las posiciones r_1 y r_2 , $n^{(2)}(r_1, r_2)$, será:

$$n^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = N(N-1) p^{(2)}(r_1, r_2) \quad (1.1.27)$$

La función de correlación de orden 2, $g^{(2)}(r_1, r_2)$ se define como:

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{n^{(2)}(r_1, r_2)}{n(r_1) n(r_2)} = n^{(2)}(r_1, r_2) / n^2 \quad (1.1.28)$$

De acuerdo con la ecuación (1.1.23) se cumplirá:

$$n \int g^{(2)}(r_1, r_2) dr_2 = N-1 \quad (1.1.29)$$

La función de correlación de orden 2, definida entre átomos para sistemas homogéneos e isotropos dependerá únicamente de la distancia entre partículas, $|r_2 - r_1|$:

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = g(|r_2 - r_1|) \quad (1.1.30)$$

Donde g es la función de distribución radial, $g(r)$ verifica:

$$4\pi \int n g(r) r^2 dr = N-1 \quad (1.1.31)$$

Estadísticamente $g(r)$ puede plantearse como:

$$g(r) = \left\langle \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \sum_{i \neq j} \delta(|R_{ij}| - r) \right\rangle \quad (1.1.30)$$

En este trabajo se han incluido otras funciones de distribución, por ejemplo para considerar la estructura intramolecular¹⁴ de moléculas flexibles se utilizaron funciones $S(r)$ definidas sobre grupos pertenecientes a una misma molécula:

$$S(r) = \left\langle \sum_{i < j} \delta(|R_{ij}| - r) \right\rangle \quad (1.1.31)$$

En esta ecuación el doble sumatorio se realiza sobre todos los pares de grupos pertenecientes a una misma molécula. Integrando se obtiene:

$$\int_0^{\infty} S(r) dr = N_a (N_a - 1) / 2 \quad (1.1.32)$$

Donde N_a es el número de átomos por molécula. Así mismo se definieron funciones de distribución para ángulos de rotación interna (sección 1.2):

1. INTRODUCCION

$$S_{\phi_i}(\varphi) = \langle \delta(\phi_i - \varphi) \rangle \quad (1.1.33)$$

Donde ϕ_i representa un cierto ángulo de torsión de una determinada molécula. De modo análogo se utilizaron otras funciones para los distintos grados de libertad intramoleculares.

1.2 COORDENADAS INTERNAS

Existen diversas posibilidades de describir la posición de los átomos que constituyen una cierta molécula. Una opción es la utilización de las coordenadas cartesianas atómicas. Desde el punto de vista práctico resulta frecuentemente más útil utilizar coordenadas generalizadas^{4,14,15}. Las fuerzas relacionadas con el enlace químico condicionan de manera importante el movimiento de los átomos, por ello la manera habitual de elegir un conjunto de coordenadas generalizadas consiste en separar coordenadas internas y coordenadas externas. Las primeras dan cuenta de las distancias entre átomos de una misma molécula (distancias intramoleculares), las coordenadas externas indican la posición y orientación de la molécula en el espacio. Dadas las coordenadas atómicas cartesianas es posible definir unas ciertas relaciones que permitan construir un sistema de ejes cuya orientación respecto al sistema de referencia del laboratorio permite definir la orientación molecular¹⁴.

La elección habitual de coordenadas internas para cadenas lineales^{1,4,17} con N centros consiste en $N-1$ distancias de enlace, b^{N-1} , $N-2$ ángulos de enlace, θ^{N-2} y $N-3$ ángulos de torsión (o de rotación interna), ϕ^{N-3} . Estas coordenadas internas están esquematizadas en la figura 1.2.1. La formulación matemática de

las coordenadas utilizadas a largo de este trabajo se recoge en el anexo D.

Desde el punto físico las distintos tipos de coordenadas internas utilizados en la descripción de la estructura intramolecular de cadenas lineales son de muy diferente naturaleza¹. Las variaciones de distancias y ángulos de enlace respecto de sus valores medios en el equilibrio son poco importantes, debido al efecto de las energías de los enlaces moleculares. Los ángulos de torsión, sin embargo pueden variar considerablemente, dando lugar a cambios notables en la geometría molecular; por este motivo gran cantidad de modelos utilizados en el estudio de estos sistemas consideran distancias de enlace (y a menudo también ángulos de enlace) fijos. Las coordenadas de estos sistemas podrán clasificarse^{1,4,18} por tanto en *rigidas* (que variarán poco respecto de sus valores medios) y coordenadas *flexibles*. Desde un punto de vista formal en este planteamiento se considera que no existen acoplamientos entre ambos tipos de coordenadas. La energía potencial, U , de un cierto sistema podrá escribirse como:

$$U(\{q_f\}, \{q_r\}) = U_f(\{q_f\}) + U_r(\{q_r\}) \quad (1.2.1)$$

Donde $\{q_f\}$ representa el conjunto de coordenadas *flexibles* del sistema y $\{q_r\}$ representa las coordenadas *rigidas*. La contribución U_f podrá escribirse como función de las coordenadas

1. INTRODUCCION

flexibles con una dependencia paramétrica de los valores medios de equilibrio de las coordenadas rígidas.

$$U_f = U_f(\{q_f\}, \{q_r^0\}) \quad (1.2.2)$$

Desde el punto de vista dinámico pueden existir dos maneras de fijar los valores de algunas de las coordenadas internas^{4,11,18}. La primera de ellas dará lugar a lo que en este trabajo se denominará *modelo de ligaduras flexibles*

Desde un punto de vista formal la manera de fijar el valor de cada una de las coordenadas rígidas, q_{r_i} puede plantearse, por ejemplo, introduciendo un cierto potencial armónico alrededor de su posición de equilibrio, $q_{r_i}^0$:

$$U_{q_{r_i}} = \frac{1}{2} K_{r_i} (q_{r_i} - q_{r_i}^0)^2 \quad (1.2.3)$$

En el límite cuando las constantes de fuerza, K_{r_i} tienden a infinito, la distribución de probabilidad de la coordenada q_{r_i} depende únicamente de la contribución energética $U_{q_{r_i}}$, por tanto el valor de la coordenada q_{r_i} será $q_{r_i}^0$.

$$\lim_{K_{q_{r_i}} \rightarrow \infty} \rho(q_{r_i}) = \delta(q_{r_i} - q_{r_i}^0) \quad (1.2.4)$$

La probabilidad de una cierta configuración del sistema, referida al conjunto de coordenadas *flexibles*, será por tanto, en el colectivo canónico:

$$\rho(q_f) = \frac{\exp[-\beta U_f(q_f, q_r^0)] |G(q_f, q_r^0)|^{1/2}}{\int dq_f \exp[-\beta U_f(q_f, q_r^0)] |G(q_f, q_r^0)|^{1/2}} \quad (1.2.5)$$

Donde $|G(q_f, q_r^0)|$ es el determinante de una matriz cuadrada de dimensiones $(N_f + N_r) \times (N_f + N_r)$, siendo N_f y N_r respectivamente el número de grados de libertad *flexibles* y *rigidos* del sistema^{4,11}. La matriz G esta relacionada con el cambio de coordenadas cartesianas por coordenadas generalizadas en la descripción del sistema (ver anexo C).

El segundo procedimiento de fijar los valores de las coordenadas *rigidas* consiste en introducir en el sistema ligaduras *mecánicas*^{4,16,17,23} que mantienen los valores de las coordenadas q_r en los valores de *equilibrio*, q_r^0 . Este desarrollo conduce a los modelos que se denominarán *modelos de ligaduras rigidas*. Desde el punto de vista físico en este método se reduce el número de grados de libertad del sistema. Planteando la resolución de las ecuaciones del movimiento del sistema en coordenadas generalizadas¹⁴ se tendría:

$$\mathcal{K}(p, q) = U(q) + \mathcal{K}(p, q) \quad (1.2.6)$$

1. INTRODUCCION

$$\mathcal{H}(p_f, p_r, q_f, q_r) = \mathcal{U}(q_f, q_r^0) + \mathcal{K}(p_f, p_r^0, q_f, q_r^0) \quad (1.2.7)$$

Los valores q_r^0 son los valores de equilibrio de las coordenadas rígidas, y p_r^0 son sus correspondientes momentos conjugados, que para el sistema con ligaduras rígidas son iguales a cero^{4,24,25}. Las ecuaciones del movimiento serían:

$$\dot{p}_{f_i} = - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{f_i}} \right) \quad (1.2.8)$$

$$\dot{p}_{r_i} = 0 \quad (1.2.9)$$

La eliminación de los momentos conjugados a las coordenadas ligadas provoca, cuando coexisten coordenadas internas rígidas y flexibles (ver anexo C), una variación en la probabilidad de las configuraciones, para el modelo de ligaduras rígidas se obtiene:

$$\rho_f(q_f) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}_f(q_f, q_r^0)] |G^f(q_f, q_r^0)|^{1/2}}{\int dq_f \exp[-\beta \mathcal{U}_f(q_f, q_r^0)] |G^f(q_f, q_r^0)|^{1/2}} \quad (1.2.10)$$

Siendo $G^f(q_f, q_r^0)$ una matriz cuadrada^{4,16} de dimensiones $N_f \times N_f$. En el anexo C se describe un posible procedimiento para evaluar el valor del determinante de esta matriz.

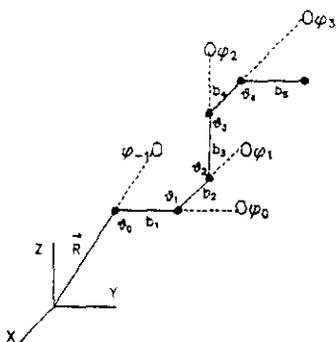


FIGURA 1.2.1 COORDENADAS GENERALIZADAS DE UNA CADENA LINEAL
 ϕ_0 , ϕ_1 y ϕ_{-1} REPRESENTAN LAS COORDENADAS DE ROTACION MOLECULAR

2. MODELOS DE POTENCIAL

Desde un punto de vista formal un punto de partida idóneo para el estudio de las interacciones interatómicas presentes en un cierto sistema podría ser la mecánica cuántica, en concreto la ecuación de Schrödinger para un sistema constituido por núcleos y electrones. Asumiendo la aproximación de Born-Oppenheimer sería posible separar los movimientos de núcleos y electrones, reduciéndose el problema global al del movimiento de los núcleos interaccionado con un cierto potencial efectivo, $V_N(R_1, R_2, \dots)$.

A partir de ese potencial podrían conectarse mediante la Mecánica Estadística las interacciones microscópicas con las propiedades macroscópicas de un cierto sistema.

Sin embargo en la práctica este esquema *ideal* tropieza con el volumen de cálculo numérico que se requeriría para llevar a cabo un tratamiento desde *primeros principios* para sistemas macroscópicos complejos⁴, es por ello que habitualmente se hace uso de potenciales interatómicos que asumen una cierta dependencia funcional de la energía potencial, ajustándose los parámetros mediante la realización de cálculos cuánticos^{26,27} *ab initio* sobre *agregados* constituidos por un número pequeño de partículas y/o mediante ajuste para obtener concordancia con propiedades macroscópicas accesibles experimentalmente.

Recientemente se han desarrollado técnicas de simulación que incorporan efectos cuánticos. Por una parte los métodos basados en la formulación de la mecánica cuántica mediante *integrales de camino* (*path integral*) se han utilizado para la incorporación de los efectos cuánticos a algunos de los grados de libertad de un cierto sistema, para los que no es adecuada la descripción clásica^{4,28}.

Por otra parte se han desarrollado procedimientos de simulación (*Método de Car y Parrinello*²⁹⁻³²) en los que no se introduce un potencial de interacción intermolecular. En estos métodos se consideran los sistemas como conjuntos de núcleos atómicos y electrones, el comportamiento de los núcleos se describe desde la mecánica clásica (mediante dinámica molecular), los electrones son descritos mediante la mecánica cuántica (utilizando la aproximación Born-Oppenheimer). La solución del problema cuántico se aborda mediante la *teoría de funcionales de densidad*³³ (dentro del formalismo desarrollado por Hohenberg y Kohn³⁴, y Kohn y Sham³⁵) utilizando la llamada *aproximación de densidad local*³³ (*LDA*).

Dentro de este formalismo la resolución del problema cuántico es válida solamente para calcular las propiedades del estado electrónico fundamental, sin embargo el volumen de cálculo requerido es considerablemente inferior al de procedimientos de tipo *Hartree-Fock-Roothan*³⁶, ya que se simplifica notablemente el cálculo de las interacciones de repulsión e intercambio

2. MODELOS DE POTENCIAL

electrónicas, consiguiéndose pese a ello resultados de una calidad comparable³³.

La clave del método *Car-Parrinello* consiste en el *acoplamiento* del proceso de solución de los problemas clásico (resolución de las ecuaciones del movimiento de los núcleos) y cuántico (cálculo del potencial internuclear efectivo).

La aplicación de estos métodos se ha incrementado de manera notable en los últimos años, especialmente en sistemas de difícil descripción mediante los modelos de potencial habituales (especialmente sólidos constituidos por elementos de alto peso atómico), sin embargo pese a algunas aproximaciones suplementarias utilizadas (empleo de *pseudopotenciales*, que permiten no considerar explícitamente los electrones del core atómico, etc) la aplicabilidad del método está notablemente restringida para muchos sistemas en los cuales se precisa de un número excesivamente elevado de *funciones de base* para una resolución adecuada del problema electrónico (este problema aparece, por ejemplo, al tratar sistemas que contienen átomos ligeros³¹). Por otra parte la cantidad de cálculos requeridos limita considerablemente la integración durante largos tiempos de las ecuaciones del movimiento de los nucleos, así como el número de partículas a utilizar.

En este trabajo se han utilizado potenciales de tipo *tradicional*, así como el formalismo de la mecánica estadística

clásica para el estudio de diversos sistemas constituidos por moléculas flexibles, en las siguientes secciones de este capítulo se describen los modelos de potencial utilizados para los distintos sistemas estudiados.

2.1 MODELO SIMPLIFICADO DE N-ALCANOS

En este trabajo se ha utilizado el modelo propuesto por Ryckaert y Bellemans^{24,25} para el estudio por simulación de *n*-alcanos. En este modelo no se consideran explícitamente todos los átomos, empleándose en su lugar una serie de centros de interacción, cada uno de los cuales representa de manera global a los átomos pertenecientes a un grupo metilo (-CH₃) o metileno (-CH₂-).

La descripción de la estructura geométrica de una de estas moléculas puede realizarse mediante la implementación de coordenadas internas. De este modo, para una cadena lineal con *n_s* grupos, la estructura intramolecular quedará perfectamente definida con $3n_s - 6$ coordenadas, agrupadas del siguiente modo *n_s*-1 distancias de enlace: $\{b_1, b_2, \dots, b_{n_s-1}\}$, *n_s*-2 ángulos entre enlaces contiguos $\{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n_s-2}\}$ y *n_s*-3 ángulos de rotación interna o torsión: $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n_s-3}\}$ (figura 1.2.1).

En el modelo de Ryckaert y Bellemans se consideran distancias de enlace y ángulos de enlace fijos, *b₀*, y *θ₀* respectivamente. Las interacciones intramoleculares pueden separarse en dos grupos: interacciones de torsión, *U^{tors}* que son función de los ángulos de torsión *φ* e interacciones de *van der Waals*, las interacciones de torsión se modelan como:

$$U^{\text{tors}}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n_a-3}) = \sum_{i=1}^{n_a-3} v^{\text{tors}}(\phi_i) \quad (2.1.1)$$

$$v^{\text{tors}}(\phi) = \sum_{l=0}^5 a_l \cos^l(\phi) \quad (2.1.2)$$

Los coeficientes a_l se presentan en la tabla 2.1.1:

Tabla 2.1.1

i	0	1	2	3	4	5
a_l/k^\dagger (K)	1116	-1462	-1578	368	3156	3788
a_l /(KJ mol ⁻¹)	9.279	-12.156	-13.120	3.060	26.241	31.496
† k = Constante de Boltzmann						

Las interacciones de van der Waals se consideran para los pares de grupos de la misma molécula separados por más de tres enlaces. Para modelar esta interacción se utiliza el potencial de Lennard-Jones truncado a una cierta distancia R_c . Las interacciones intermoleculares se representan de manera análoga sobre los pares en los que cada grupo pertenece a distinta cadena. Para un sistema constituido por N_c cadenas estas interacciones serán:

2. MODELOS DE POTENCIAL

$$U_{\text{INTRA}}^{LJ} = \sum_{a=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{n_s-4} \sum_{k=j+4}^{n_s} V_{LJ} (|r_{aj} - r_{ak}|) \quad (2.1.3)$$

$$U_{\text{INTER}}^{LJ} = \sum_{a=1}^{N_m-1} \sum_{b=a+1}^{N_m} \sum_{j=1}^{n_s} \sum_{k=1}^{n_s} V_{LJ} (|r_{aj} - r_{bk}|) \quad (2.1.4)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{LJ}(R) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] & , R \leq R_c \\ V_{LJ}(R) &= 0 & , R > R_c \end{aligned} \right\} \quad (2.1.5)$$

En estas ecuaciones los vectores del tipo r_{aj} simbolizan la posición del grupo j de la cadena a .

Los parámetros utilizados se recogen en la tabla 2.1.2:

Tabla 2.1.2

b_0/nm	θ_0/grados	$\epsilon/(\text{J mol}^{-1})$	$(\epsilon/kT)/K$	σ/nm	R_c/σ
0.1532	109.47	598.6	72.0	0.3923	2.50

En la figura 2.1.1 se muestra la influencia de las contribuciones intramoleculares en la distribución conformacional para el caso del n -pentano.

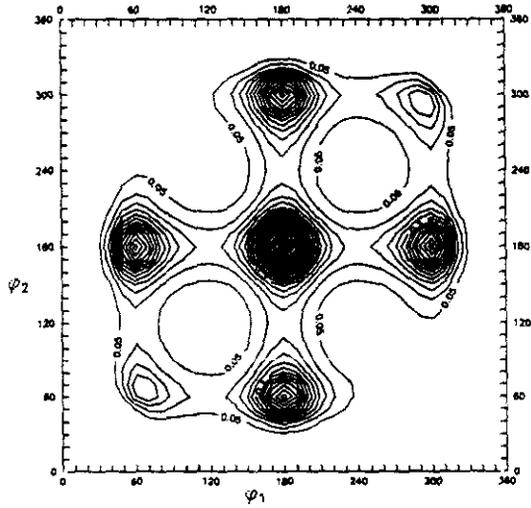
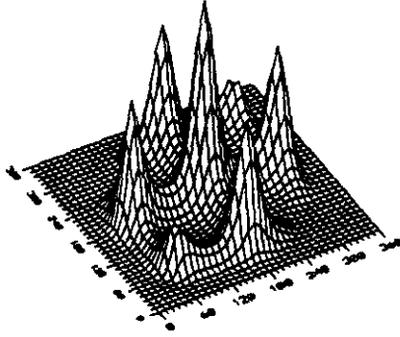


FIGURA 2.1.1 PROBABILIDAD CONFORMACIONAL PARA EL N-PENTANO ($T=720K$)

2.2 MODELO SIMPLIFICADO DE 1,2-DICLOROETANO

El modelo utilizado para el 1,2-dicloroetano ($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) es análogo al del *n*-butano descrito por el potencial de Ryckaert y Bellemans; los átomos de cada grupo metileno se representan con un sólo centro de interacción, tanto distancias como ángulos de enlace son fijos. En este caso se consideran distintos parámetros en el potencial de Lennard-Jones para describir las interacciones intermoleculares para los grupos cloro y metileno. Además se incluyen efectos electrostáticos mediante la incorporación de cargas puntuales de diferente signo sobre cloros y metilenos. Los parámetros utilizados en este trabajo fueron los propuestos por Jorgensen, Binning y Bigot³⁷. En las siguientes ecuaciones se presentan las distintas interacciones.

$$U = U^{\text{tors}} + U_{\text{L}}^{\text{inter}} + U_{\text{QQ}}^{\text{inter}} \quad (2.2.1)$$

$$U^{\text{tors}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{m}}} V^{\text{tors}}(\phi_i) \quad (2.2.2)$$

$$V^{\text{tors}}(\phi) = \sum_{i=0}^3 a_i \cos^i(\phi) \quad (2.2.3)$$

$$U_{i,j}^{inter} = \sum_{a=1}^{N_m-1} \sum_{b=a+1}^{N_m} \sum_{j=1}^{n_a} \sum_{k=1}^{n_b} V_{LJ}(|r_{aj} - r_{bk}|, \epsilon_{jk}, \sigma_{jk}) \quad (2.2.4)$$

$$U_{00}^{inter} = \sum_{a=1}^{N_m-1} \sum_{b=a+1}^{N_m} \sum_{j=1}^{n_a} \sum_{k=1}^{n_b} V_{00}^t(|r_{aj} - r_{bk}|, q_j, q_k) \quad (2.2.5)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{00}^t(R, q_j, q_k) &= V_{00}(R, q_j, q_k) - V_{00}(R_c, q_j, q_k) \quad , R < R_c \\ V_{00}^t(R, q_j, q_k) &= 0 \quad , R \geq R_c \end{aligned} \right\} \quad (2.2.6)$$

$$V_{00}(R, q_j, q_k) = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left[\frac{q_j q_k}{R} \right] \quad (2.2.7)$$

N_m representa el número de moléculas del sistema y n_a el número de *grupos* por molécula (dos grupos Cl y dos grupos $-\text{CH}_2-$).

En las tablas 2.2.1, y 2.2.2 se recogen los parámetros utilizados:

Tabla 2.2.1

i	0	1	2	3
$a_i / (\text{kJ mol}^{-1})$	8.021	-12.067	1.393	21.481
$b_{\text{CH}_2\text{CH}_2} / \text{nm}$	$b_{\text{CH}_2\text{Cl}} / \text{nm}$	$\theta_{\text{ClCH}_2\text{CH}_2} / \text{grados}$		
0.1530	0.1785	109.47		

2. MODELOS DE POTENCIAL

Tabla 2.2.2

$\epsilon_{\text{CH}_2\text{CH}_2}^\dagger$	$\epsilon_{\text{ClCl}}^\dagger$	$\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}}^\dagger$	$\sigma_{\text{CH}_2\text{CH}_2}^\ddagger$	$\sigma_{\text{ClCl}}^\ddagger$	$\sigma_{\text{CH}_2\text{Cl}}^\ddagger$	R_c/nm	q_{CH_2}/e	q_{Cl}/e
0.4779	1.1785	0.7404	0.3983	0.3635	0.3805	1.018	0.25	-0.25
\dagger (kJ mol^{-1}) \ddagger (nm) $e =$ -carga del electrón								

2.3 MODELO REALISTA DE N-BUTANO

Este modelo está basado en el propuesto por Ullo y Yip³⁶, en este caso no se fija ninguna de las coordenadas internas, incorporándose los hidrógenos de manera explícita. La energía intramolecular se define para cada molécula como:

$$U^{intra} = U^{ten} + U^{flex} + U^{ten-flex} + U^{tors} + U^{flex-tors} + U^{vdw} \quad (2.3.1)$$

La contribución de *tensiones de enlace*, U^{ten} , se representa como:

$$U^{ten} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\{ij\}} K_{ij} (R_{ij} - R_{ij}^0)^2 \right] \quad (2.3.2)$$

Donde el sumatorio se realiza sobre pares de átomos enlazados (tres enlaces C-C y diez C-H). El término debido a las *flexiones* adopta la forma:

$$U^{flex} = \frac{1}{2} \sum_{\{ijk\}} K_{\theta_{ijk}} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.3.3)$$

En este caso el sumatorio se realiza sobre trios de átomos unidos mediante enlaces (i-j-k). θ_{ijk} es el ángulo de enlace (2

contribuciones C-C-C, 14 contribuciones C-C-H y 8 contribuciones H-C-H). El término U^{tors} se modela como:

$$U^{\text{tors}} = K_{\phi_{\text{CCC}}} [1 + \cos (3 \phi_{\text{CCC}})] \quad (2.3.4)$$

Siendo ϕ_{CCC} el ángulo de torsión que definen los cuatro carbonos presentes en la molécula. La energía de *acoplamiento tensión-flexión*, $U^{\text{ten-flex}}$ se representa como:

$$U^{\text{ten-flex}} = \frac{1}{2} \sum_{\{i,j,k\}} K_{i,j,k} (|R_{i,j,k}| - R_{i,j,k}^0)^2 + \sum_{\{i,j,k\}} K'_{\theta_{i,j,k}} (\theta_{i,j,k} - \theta_{i,j,k}^0) \quad (2.3.5)$$

Los sumatorios se realizan sobre los mismos términos que en la contribución U^{flex} . Los términos de *acoplamiento flexión torsión*, $U^{\text{flex-tors}}$, vienen dados por:

$$U^{\text{flex-tors}} = - \sum_{\{i,j,k,l\}} K_{\theta_{i,j,k}\theta_{j,k,l}} (\theta_{i,j,k} - \theta_{i,j,k}^0) (\theta_{j,k,l} - \theta_{j,k,l}^0) \cos(\phi_{i,j,k,l}) \quad (2.3.6)$$

Donde el sumatorio se realiza sobre grupos de cuatro átomos $\{i,j,k,l\}$ en los que se dan secuencias de enlaces representables como i-j-k-l. Para este tipo de interacción habrá una contribución C-C-C-C, 10 C-C-C-H y 16 H-C-C-H. La interacción U^{VDW} se define entre átomos separados por tres o más enlaces, utilizando un potencial Lennard-Jones 9-6.

2. MODELOS DE POTENCIAL

$$U^{vdw} = \sum_{\{i..j\}} V^{LJ96}(|R_j - R_i|, \sigma_{ij}, \epsilon_{ij}) \quad (2.3.7)$$

$$\left. \begin{aligned} V^{LJ96}(R, \sigma, \epsilon) &= \frac{27\epsilon}{4} \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] & , R \leq R_c \\ V^{LJ96}(R, \sigma, \epsilon) &= 0 & , R > R_c \end{aligned} \right\} \quad (2.3.8)$$

Las interacciones intermoleculares se establecen entre pares de átomos pertenecientes a distintas moléculas mediante un potencial Lennard-Jones 9-6, utilizándose los mismos parámetros, ϵ y σ , que para la interacción intramolecular de *van der Waals*.

Los parámetros utilizados se recogen en la tabla 2.3.1.

Tabla 2.3.1

Tensiones	$K_{ij}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{-2})$	$R_{ij}^0/\text{\AA}$		
C-C	923	1.540		
C-H	2397	1.099		
Flexiones	$K_{\theta_{ijk}}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$	$\theta_{ijk}^0/\text{rad}$		
C-C-C	132	1.95		
C-C-H	212	1.91		
H-C-H	331	1.91		
Torsiones	$K_{\phi_{ijkl}}/(\text{kJ mol}^{-1})$			
C-C-C-C	4.858			
C-C-C-H	0.000			
H-C-C-H	0.000			
Tensión-Flexión	$K_{ijk}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{-2})$	$R_{ij}^0/\text{\AA}$	$K'_{\theta_{ijk}}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-1})$	
C-C-C	460	2.50	25.9	
C-C-H	359	2.20	25.9	
H-C-H	16	1.80	25.9	
Flexión-Torsión	$K_{\theta_{ijk}\phi_{ijkl}}/(\text{kJ mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$			
C-C-C-C	9.62			
C-C-H	19.6			
H-C-H	39.7			
van der Waals	$\epsilon/(\text{kJ mol}^{-1})$	$(\epsilon/k)/\text{K}$	$\sigma/\text{\AA}$	$R_c/\text{\AA}$
C---C	0.4495	54.06	3.159	10.00
H---H	0.0531	6.39	3.099	10.00
C---H	0.1545	18.59	3.129	10.00

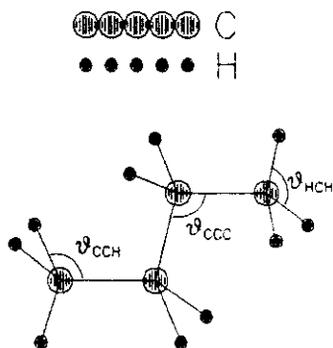


FIGURA 2.3.1 REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE n-BUTANO

3. TECNICAS DE SIMULACION

La imposibilidad de resolver de manera analítica las ecuaciones de la mecánica estadística para sistemas no triviales ha dado lugar, por una parte al desarrollo de teorías aproximadas⁷ y por otra parte a la puesta a punto de técnicas de simulación^{4,6}.

En los métodos de simulación se resuelve mediante procedimientos numéricos el cálculo de los valores medios de las propiedades de un sistema en un cierto estado termodinámico, para ello se construye un sistema con un número limitado de partículas (10^2-10^6) con unas ciertas condiciones de contorno adecuadas sobre el cual se generan una serie de configuraciones de acuerdo con su probabilidad en un cierto colectivo estadístico. Utilizando esas configuraciones pueden calcularse todo tipo de propiedades^{4,6} (termodinámicas, estructurales, dinámicas).

Al comparar los resultados experimentales con los obtenidos mediante simulación existen dos factores que hay que tener en cuenta, por un lado el modelo utilizado para representar un cierto sistema real, es decir la manera en que se describen las interacciones interatómicas, y por otro el efecto del tamaño del sistema simulado. En situaciones normales, en las que las propiedades de un cierto sistema físico macroscópico no dependen críticamente del número de partículas del sistema los resultados obtenidos por simulación no dependen considerablemente del tamaño

elegido, y es adecuada la utilización de un número relativamente pequeño de átomos en la simulación. Existen sin embargo otras situaciones (puntos críticos, coexistencia de fases, etc), en las que el tamaño limitado del sistema simulado impone una serie de límites en las fluctuaciones de las propiedades del sistema^{39,40}, de tal manera que tales condiciones no son accesibles de un modo directo mediante los métodos de simulación habituales, aunque en algunos casos pueden desarrollarse métodos alternativos para solventar estas dificultades^{40,41}.

En la simulación de sistemas homogéneos es preciso ajustar las condiciones de contorno de manera que todos los puntos en el sistema sean equivalentes, para ello se recurre habitualmente a la inclusión de condiciones periódicas de contorno⁴. De este modo se evitan las inhomogeneidades que surgirían por la presencia de una superficie que limitase las posiciones que pudieran adoptar las partículas. Algunos autores han utilizado, sin embargo, otros métodos para preservar la *homogeneidad* del sistema, simulando sistemas tridimensionales sobre la *hipersuperficie* de una *hiperesfera tetradimensional*^{42,43}.

La periodicidad del sistema se introduce de manera análoga a como se hace en la cristalografía^{44,45}. La periodicidad de la red se expresa matemáticamente como:

$$n(\mathbf{r}+i\mathbf{a}+j\mathbf{b}+k\mathbf{c}) = n(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

3. TECNICAS DE SIMULACION

Donde i, j y k son números enteros y a, b y c son los vectores que definen los parámetros de la *celdilla primitiva*⁴⁴. Utilizando la ecuación (3.1) pueden construirse a partir de la posición de una partícula las coordenadas de todas sus *imágenes* o *réplicas* en el sistema periódico. A partir de los parámetros de la red puede construirse la llamada *celdilla primitiva de Wigner-Seitz*⁴⁴, que contendrá una imagen de cada una de las partículas del sistema.

Las condiciones periódicas de contorno más frecuentemente utilizadas en simulación son las que se corresponden con *redes de Bravais* cúbicas⁴⁴, y particularmente la red cúbica simple. Para ésta la *celdilla primitiva de Wigner-Seitz* es un cubo, lo que facilita de manera considerable los cálculos de distancias y de posiciones de imágenes periódicas, por ejemplo las componentes del vector que une una cierta partícula i con la réplica de la partícula j más cercana podría calcularse como:

$$\Delta x_{ij}^{\min} = x_j - x_i - d \operatorname{arint}((x_j - x_i) / d) \quad (3.2)$$

Donde x representa las coordenadas absolutas de las partículas, d es la longitud de la celda y *arint* es una función de que calcula el número entero más próximo a un cierto argumento real.

Otras condiciones de contorno utilizadas en ciertas ocasiones son las correspondientes a las *redes de Bravais* cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el interior, que dan lugar respectivamente a celdillas primitivas con geometría de dodecaedro rómbico y octaedro truncado⁴. Existen ciertos procedimientos de simulación en los que la celda unidad primitiva es de tipo triclinico, con parámetros geométricos que varían a lo largo de la simulación (método de *Parrinello y Rahman*⁴⁶), su aplicación fundamental se encuentra en la obtención de estructuras de sistemas en estado sólido.

Los métodos de simulación que se aplican en el estudio de fluidos moleculares son de dos tipos, por una parte los métodos de Monte Carlo, que generan una serie de puntos en el espacio físico del sistema (generalmente en el subespacio de las posiciones de las partículas), de manera que la probabilidad de aparición de cada punto es igual a una cierta función de probabilidad $\rho(X)$, y por otro lado los métodos dinámicos, fundamentalmente *Dinámica Molecular*, que genera una trayectoria sobre el espacio físico mediante la integración de las ecuaciones del movimiento del sistema.

En ambos procedimientos es preciso incorporar el cálculo de las interacciones entre los distintos pares de partículas del sistema. Para potenciales de corto alcance (que decaen para distancias largas como $-R^{-a}$, siendo 'a' mayor que la dimensionalidad del sistema) se suele truncar⁴ habitualmente el

3. TÉCNICAS DE SIMULACION

potencial, V_{ij} (o la fuerza, F_{ij} , en Dinámica Molecular) a una cierta distancia, R_c ; a partir de la cual se considera V_{ij} constante (o $F_{ij}=0$, $R>R_c$). Este hecho no afecta a la estructura del fluido, que para las distancias R_c usadas habitualmente es poco importante. Las propiedades termodinámicas pueden corregirse adecuadamente, asumiendo un cierto comportamiento para la función de distribución radial, $g(r)$, para distancias intermoleculares mayores que R_c . De este modo se reduce notablemente el volumen de cálculo a efectuar en la simulación. Sin embargo, para potenciales de largo alcance (interacciones entre cargas, carga-dipolo, dipolo-dipolo, etc) a veces no es adecuado utilizar potenciales truncados, en estos casos suele ser conveniente calcular las interacciones con todas las imágenes periódicas (sumas de Ewald⁴) o utilizar algún método alternativo para minimizar el efecto del truncamiento sobre las propiedades que dependen de la estructura a distancias largas (por ejemplo, métodos del campo de reacción medio^{4,47}).

Las simulaciones por ordenador pueden realizarse en diferentes colectivos⁴⁰. Habitualmente las simulaciones por Monte Carlo suelen llevarse a cabo en el colectivo canónico (NVT), en el colectivo isotérmico-isobárico (NPT) o en el macrocanónico (μ NVT); para la Dinámica Molecular la elección natural es el colectivo microcanónico (N \dot{S} T). Las técnicas de simulación por Monte Carlo son especialmente flexibles a la hora de implementar unas ciertas

condiciones de simulación, siendo por ejemplo posible la simulación de equilibrios de fases mediante la aplicación del llamado *colectivo de Gibbs*^{40,48,49}. La adaptación de las técnicas de Dinámica Molecular a diferentes colectivos de interés suele ser más complicada formalmente, sin embargo se utilizan con cierta frecuencia los colectivos canónico^{16,50-52} (NVT) e isotérmico isobárico^{50,52} (NPT).

3.1 METODOS DE MONTE CARLO

El término *Monte Carlo* agrupa un amplio conjunto de técnicas de cálculo numérico caracterizadas por la utilización de números aleatorios^{4,53,54}. Estas técnicas son especialmente útiles en la resolución de integrales multidimensionales. En la mecánica estadística el valor medio de una propiedad A aparece frecuentemente dado por expresiones del tipo¹³:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_V \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \rho(\mathbf{x}) A(\mathbf{x})}{\int_V \dots \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \rho(\mathbf{x})} \quad (3.1.1)$$

Donde V representa el dominio de integración, \mathbf{x} simboliza el conjunto de variables $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$, $A(\mathbf{x})$ es una cierta función de las variables \mathbf{x} , definida en el dominio de integración V , y $\rho(\mathbf{x})$ es una función densidad de probabilidad que verifica la propiedad:

$$\rho(\mathbf{x}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{x} \in V \quad (3.1.2)$$

Las integrales que aparecen en numerador y denominador de la ecuación (3.1.1) son frecuentemente no analíticas, por lo que se

precisa la utilización de métodos numéricos para el cálculo del valor medio de la propiedad A.

Frecuentemente los métodos de Monte Carlo se clasifican en estáticos y dinámicos. En el primer grupo se incluyen aquellos que se basan en la generación de puntos independientes en el hipervolumen V de acuerdo con una cierta función de probabilidad $\rho_0(x)$, integrable analíticamente. La ecuación (3.1.1) puede reescribirse como⁴:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_V \dots \int dx \rho_0(x) \frac{\rho(x)}{\rho_0(x)} A(x)}{\int_V \dots \int dx \rho_0(x) \frac{\rho(x)}{\rho_0(x)}} \quad (3.1.3)$$

La estimación del valor medio de A podrá realizarse mediante la ecuación:

$$\langle A \rangle = \lim_{N_p \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{N_p} A(x_i) \rho(x_i)/\rho_0(x_i)}{\sum_{i=1}^{N_p} \rho(x_i)/\rho_0(x_i)} \quad (3.1.4)$$

donde los sumatorios se realizan sobre N_p puntos pertenecientes al dominio V elegidos aleatoriamente con probabilidad dada por la función ρ_0 .

En medios densos el procedimiento anterior resulta poco útil⁴⁰. La presencia de las interacciones entre pares de centros

3. TÉCNICAS DE SIMULACION

restringe considerablemente la zona del espacio de fases representativa, sólo una pequeñísima parte del hipervolumen V contribuye de manera relevante a las propiedades de equilibrio. Es por ello que resulta mucho más conveniente recurrir a procedimientos dinámicos. En éstos mediante un cierto algoritmo se genera una secuencia o *trayectoria* de configuraciones de tal manera que en el límite de trayectorias suficientemente largas las configuraciones aparecen con una cierta probabilidad^{4,54}, ρ_0 . A diferencia de lo que sucedía en el caso anterior la función ρ_0 no está sometida a restricciones especiales, por otra parte las configuraciones generadas sucesivamente no son independientes, lo que ha de ser tenido en cuenta en el cálculo de errores⁴.

Las técnicas de Monte Carlo dinámico se basan en el formalismo de las Cadenas de Markov^{55,56}. Las cadenas de Markov describen la evolución de la distribución de probabilidad de los estados de un cierto sistema mediante un procedimiento de tiempos discretos⁵⁶. Supóngase un cierto sistema que puede adoptar una serie de estados y considérese que en un cierto paso de tiempo t_1 la probabilidad de los estados viene dada por una cierta función $\rho(t_1)$ normalizada:

$$\left. \begin{aligned} \rho(t_1) &= \{ \rho_1^1, \rho_2^1, \dots, \rho_N^1 \} \\ \rho_k^1 &\geq 0, \forall k \end{aligned} \right\} \quad (3.1.5)$$

$$\sum_{k=1}^N \rho_k^i = 1 \quad (3.1.6)$$

ρ_k^i es la probabilidad del estado k en el paso de tiempo i , N es el número de estados. Consideremos un mecanismo de evolución tal que la distribución ρ en el paso de tiempo t_{i+1} dependa exclusivamente la función ρ en el paso de tiempo inmediatamente anterior, y no de las distribuciones previas, y en el que la evolución viene descrita por las ecuaciones:

$$\rho_k^{i+1} = \sum_{l=1}^n \Pi_{lk} \rho_l^i, \quad \forall k \quad (3.1.7)$$

Las condiciones impuestas en las ecuaciones (3.1.5) y (3.1.6) restringen los valores de los coeficientes Π_{lk} , debiendo estos cumplir:

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{k=1}^n \Pi_{lk} = 1 \\ \Pi_{lk} \geq 0 \end{array} \right\} \quad , \quad l=1,2,\dots,n \quad (3.1.8)$$

La ecuación (3.1.7) puede expresarse en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \rho_1^{j+1} \\ \rho_2^{j+1} \\ \rho^{j+1} \\ \vdots \\ \rho_m^{j+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{13} & \dots & \Pi_{1m} \\ \Pi_{21} & \Pi_{22} & \Pi_{23} & \dots & \Pi_{2m} \\ \Pi_{31} & \Pi_{32} & \Pi_{33} & \dots & \Pi_{3m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Pi_{m1} & \Pi_{m2} & \Pi_{m3} & \dots & \Pi_{mm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1^j \\ \rho_2^j \\ \rho_3^j \\ \vdots \\ \rho_m^j \end{pmatrix} \quad (3.1.9)$$

$$\rho^{j+1} = \Pi \rho^j \quad (3.1.10)$$

Aplicando varias veces la matriz Π :

$$\rho^{i+j} = \Pi^j \rho^i \quad (3.1.11)$$

Las matrices Π , que verifican las condiciones expresadas en la expresión (3.1.8) se denominan matrices estocásticas^{55,56}. El teorema de Perron-Frobenius^{54,56} establece que los valores propios, λ , de estas matrices verifican:

$$|\lambda_j| \leq 1 \quad (3.1.12)$$

$$\exists j, \lambda_j = 1 \quad (3.1.13)$$

Es posible desarrollar una cierta función ρ como combinación lineal de los vectores propios⁴⁹ de la matriz Π . Sean $\{\kappa_1, \kappa_2, \dots, \kappa_m\}$ tales vectores propios, y sea ρ^0 una cierta función distribución de probabilidad, expresable como:

$$\rho^0 = \sum_{i=1}^n c_i^0 \kappa_i \quad (3.1.14)$$

Los vectores propios habrán de verificar:

$$\sum_{j=1}^n \kappa_{kj} = \lambda_k \sum_{j=1}^n \kappa_{kj} \quad (3.1.15)$$

Donde κ_{kj} representa la componente j del autovector k .

Teniendo en cuenta la ecuación (3.1.8) se habrá de cumplir:

$$\left[\lambda_k = 1 \right] \rightarrow \sum_{j=1}^n \kappa_{kj} = 0 \quad (3.1.16)$$

Por tanto para que la distribución inicial y las sucesivas verifiquen la condición de normalización se cumplirá que la suma de los coeficientes de los autovectores con autovalor unidad es igual a 1.

Aplicando la condición de evolución podrán obtenerse las sucesivas funciones de probabilidad ρ^1 , ρ^2 , etc.

$$\rho^1 = \sum_{i=1}^n c_i^0 \Pi \kappa_i = \sum_{i=1}^n c_i^0 \lambda_i \kappa_i \quad (3.1.17)$$

3. TÉCNICAS DE SIMULACION

Al cabo de sucesivas aplicaciones de la matriz Π se obtendría:

$$\rho^i = \sum_{l=1}^n c_l^0 \lambda_l^i \kappa_l \quad (3.1.18)$$

En límite de infinitas aplicaciones sucesivas de la matriz Π sóloamente los vectores propios cuyo valor propio cumpla: $|\lambda_k| = 1$ contribuirán a la función ρ^i . Se dice que una cadena de Markov es irreducible⁵⁵ cuando para cada par de estados k, l existe un cierto i , tal que Π_{kl}^i y Π_{lk}^i son mayores que cero. Una cadena de Markov irreducible que presenta un único valor propio λ_k , que verifica $|\lambda_k| = 1$ se dice que es ergódica⁵⁵. El valor propio correspondiente es, lógicamente $\lambda_k = 1$.

De acuerdo con la ecuación (3.1.18) el límite de la distribución ρ^i vendrá definido por:

$$\Pi \rho_0 = \rho_0 = \kappa_k \quad (3.1.19)$$

La rapidez con la que se alcance la distribución ρ_0 dependerá del resto de autovalores, así como de la distribución inicial.

3.1.1 ALGORITMOS DE TIPO METROPOLIS

Los algoritmos de simulación por Monte Carlo en el estudio de fluidos fueron introducidos por Metropolis y colaboradores⁵⁷ en el año 1953. El procedimiento consiste en generar cadenas de Markov de configuraciones en el subespacio fásico de las posiciones del sistema de manera que en el límite de *suficiente número* de configuraciones generadas éstas aparezcan de acuerdo con su probabilidad definida en un cierto colectivo mecano-estadístico.

En la formulación original de Metropolis y colaboradores el método se aplicó utilizando coordenadas cartesianas de las partículas, sin embargo la aplicación en coordenadas generalizadas es totalmente análoga. Sea $X_t \in \mathbb{R}_t^{3N} = (r_{t1}, r_{t2}, \dots, r_{tN})$ el conjunto de coordenadas cartesianas de las partículas de un cierto sistema tridimensional con condiciones periódicas de contorno en el paso de tiempo t . Para generar la configuración del sistema en el paso de tiempo $t+1$ se construye una configuración de prueba mediante la variación de las coordenadas de una de las moléculas en un cierto intervalo alrededor de su valor en X_t . De este modo se genera la configuración de prueba X_t^* . Por ejemplo, para un sistema tridimensional, moviendo una cierta partícula i , elegida al azar, se obtiene la configuración de prueba:

$$\left. \begin{aligned} r_{i,j}^{\circ} &= r_{i,j} \quad , \quad \forall j \neq i \\ x_{i+1}^{\circ} &= x_{i,i} + \delta x \\ y_{i+1}^{\circ} &= y_{i,i} + \delta y \\ z_{i+1}^{\circ} &= z_{i,i} + \delta z \end{aligned} \right\} \quad (3.1.1.1)$$

Con los desplazamientos δx , δy , δz elegidos aleatoriamente, con distribución uniforme en el intervalo $[-\Delta, +\Delta]$. En función del procedimiento utilizado para generar la configuración de prueba se puede definir una función de probabilidad a priori, $\alpha(X_i \rightarrow X_i^{\circ})$ que representa la probabilidad de elegir X_i° como configuración de prueba a partir de X_i . El método de Monte Carlo establece además un criterio para aceptar la configuración de prueba X_i° como nueva configuración, X_{i+1} , de la cadena de Markov. La configuración será aceptada con una cierta probabilidad^{4,11,54,58}, $A(X_i \rightarrow X_i^{\circ})$, tal que en el límite de infinitos pasos de simulación cada configuración aparezca con su probabilidad $\rho(X)$.

La probabilidad de un tránsito desde la configuración X_a a la configuración X_b , vendrá dada, en función de las probabilidades α y A como:

$$\left. \begin{aligned} \Pi_{ab} &= \Pi(X_a \rightarrow X_b) = \alpha(X_a \rightarrow X_b) A(X_a \rightarrow X_b) \quad , \quad X_a \neq X_b \\ \Pi_{aa} &= 1 - \sum_{b \neq a} \Pi_{ab} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.1.2)$$

3. TECNICAS DE SIMULACION

La condición de estado estacionario para la distribución de equilibrio ρ , permite definir las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{b \neq a} \Pi_{ba} \rho(X_b) = \sum_{b \neq a} \Pi_{ab} \rho(X_a) \quad (3.1.1.3)$$

$$\sum_{b \neq a} \{ \Pi_{ba} \rho(X_b) - \Pi_{ab} \rho(X_a) \} = 0 \quad (3.1.1.4)$$

La ecuación (3.1.1.4) se cumplirá si todos los sumandos del primer miembro son nulos:

$$\Pi_{ba} \rho(X_b) = \Pi_{ab} \rho(X_a) \quad (3.1.1.5)$$

Utilizando la ecuación (3.1.1.2):

$$A(X_b \rightarrow X_a) \alpha(X_b \rightarrow X_a) \rho(X_b) = A(X_a \rightarrow X_b) \alpha(X_a \rightarrow X_b) \rho(X_a) \quad (3.1.1.6)$$

$$\frac{A(X_a \rightarrow X_b)}{A(X_b \rightarrow X_a)} = \frac{\rho(X_b) \alpha(X_b \rightarrow X_a)}{\rho(X_a) \alpha(X_a \rightarrow X_b)} \quad (3.1.1.7)$$

Se pueden plantear diversos criterios de aceptación que verifiquen la ecuación (3.1.1.7). El más frecuentemente usado en simulaciones de líquidos es el de Metropolis:

$$A(X_a \rightarrow X_b) = \text{mínimo} \left\{ 1, \frac{\rho(X_b) \alpha(X_b \rightarrow X_a)}{\rho(X_a) \alpha(X_a \rightarrow X_b)} \right\} \quad (3.1.1.8)$$

Otro criterio, que alguna vez se ha utilizado, es el de *Barker*⁴:

$$A(X_a \rightarrow X_b) = \left[\frac{\rho(X_b) \alpha(X_b \rightarrow X_a)}{\rho(X_a) \alpha(X_a \rightarrow X_b) + \rho(X_b) \alpha(X_b \rightarrow X_a)} \right] \quad (3.1.1.9)$$

En los procedimientos más habituales de simulación, se utilizan probabilidades *a priori*, α , que verifican^{4,39,54}:

$$\alpha(X_a \rightarrow X_b) = \alpha(X_b \rightarrow X_a) \quad (3.1.1.10)$$

Este es el caso del movimiento descrito en las ecuación (3.1.1.1). La relación de probabilidades de aceptación vendrá dada como:

$$\frac{A(X_a \rightarrow X_b)}{A(X_b \rightarrow X_a)} = \frac{\rho(X_b)}{\rho(X_a)} \quad (3.1.1.11)$$

La ecuación (3.1.1.5) representa un criterio suficiente, pero no necesario, para conseguir que el muestreo efectuado en la simulación conduzca a la distribución de probabilidad de equilibrio, ρ , siempre y cuando la cadena de Markov conseguida sea ergódica, es sin duda una condición más estricta que la expuesta en la ecuación (3.1.1.3); sin embargo resulta muy práctica su

3. TECNICAS DE SIMULACION

utilización ya que permite calcular de modo sencillo los criterios de aceptación de configuraciones de prueba. La citada elección suele denominarse como condición de *reversibilidad microscópica o de balance detallado*^{4,58}.

La eficiencia de un cierto algoritmo de simulación por Monte Carlo depende de un modo fundamental de la elección de las funciones α . Para sistemas moleculares flexibles resulta, por ejemplo, más adecuado utilizar coordenadas generalizadas (que implícitamente tienen en cuenta la anisotropía del potencial⁵⁹ derivada de las fuerzas intramoleculares) que trabajar en coordenadas cartesianas atómicas. Del mismo modo, para un fluido atómico simulado utilizando el esquema propuesto en las expresiones (3.1.1.1) la eficiencia del método de simulación dependerá del valor máximo del desplazamiento⁴, Δ . El valor óptimo de Δ será función del estado termodinámico, en particular de la densidad del sistema.

Puede decirse que la eficiencia de un muestreo por Monte Carlo dependerá de la cantidad de información, que sobre el espacio de fases configuracional, se introduzca en la construcción de las funciones α . Como ejemplos extremos considerese primeramente el caso en el que la configuración de prueba se elige al azar sobre el espacio de fases del sistema. Si se parte de un estado de energía baja, y dado que sólo un parte muy pequeña del volumen fásico será representativa del sistema en las condiciones

de temperatura y densidad propias del estado líquido, prácticamente todas las configuraciones de prueba que se generen serán rechazadas, ya que todos los puntos del espacio fásico tendrán la misma probabilidad de ser elegidos como configuración de prueba. Partiendo de un estado de alta energía la evolución hacia configuraciones de baja energía será, por las mismas razones, considerablemente más lenta a medida que el sistema desciende hacia los estados energéticamente favorecidos de acuerdo con las condiciones termodinámicas. En el otro extremo estaría un hipotético algoritmo de simulación tal que la función α estuviese definida como:

$$\alpha = \alpha^{\text{opt}}(X_i \rightarrow X_j) = \rho_j = \rho(X_j) \quad (3.1.1.12)$$

La probabilidad de aceptación sería la unidad para todos los movimientos generados, y la correspondiente matriz de transición sería:

$$\Pi^{\text{opt}} = \begin{pmatrix} \rho_1 & \rho_1 & \rho_1 & \dots & \rho_1 \\ \rho_2 & \rho_2 & \rho_2 & \dots & \rho_2 \\ \rho_3 & \rho_3 & \rho_3 & \dots & \rho_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \rho_n & \rho_n & \rho_n & \dots & \rho_n \end{pmatrix} \quad (3.1.1.13)$$

El producto de Π^{opt} por cualquier función de distribución normalizada arbitraria ρ^a verificaría:

3. TECNICAS DE SIMULACION

$$\Pi^{\text{opt}} \rho^a = \{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n\} \equiv \rho \quad (3.1.1.14)$$

En este caso, un sólo paso de Monte Carlo sería suficiente para conseguir que cada configuración del sistema apareciese con su probabilidad correcta, independientemente de la configuración de partida.

Las simulaciones mediante métodos de Monte Carlo de fluidos moleculares hacen uso habitualmente de coordenadas generalizadas. En función de la naturaleza de las moléculas, o de las propiedades a estudiar se pueden utilizar modelos que consideran moléculas rígidas, parcialmente flexibles o totalmente flexibles, dependiendo de si se permite o no la variación de las distancias intramoleculares. Como ya se comentó previamente la simulación utilizando coordenadas cartesianas de los átomos no es adecuada para estos sistemas, de hecho sólo es posible utilizarla para moléculas totalmente flexibles. En el caso de moléculas rígidas, dadas las restricciones en la geometría molecular, la posición de los átomos vendrá definida por la posición del centro de masas y la orientación molecular. La orientación molecular de una molécula no lineal puede describirse adecuadamente utilizando los ángulos de Euler^{4,14}.

En una simulación estándar por Monte Carlo de un fluido molecular utilizando coordenadas moleculares se llevan a cabo

movimientos de translación, rotación y, en su caso movimientos intramoleculares. La generación de una configuración de prueba puede realizarse mediante movimientos de un sólo tipo o combinando distintos tipos^{4,40}. Generalmente los movimientos de translación se llevan a cabo siguiendo el algoritmo expuesto en la expresión (3.1.1.1). Para muestrear las orientaciones moleculares se han propuesto diversos algoritmos^{4,40}, que pueden clasificarse según hagan uso explícito o no de las coordenadas de orientación molecular. Un ejemplo de los primeros consiste en generar nuevos ángulos de Euler $\{\phi^*, \theta^*, \psi^*\}$ al azar con probabilidad uniforme en un intervalo alrededor de los valores originales $\{\phi, \theta, \psi\}$:

$$\left. \begin{aligned} \phi^* &= \phi + \delta\phi & , \delta\phi &\in [\phi - \Delta\phi, \phi + \Delta\phi] \\ \theta^* &= j\pi + \theta + \delta\theta & , \delta\theta &\in [\theta - \Delta\theta, \theta + \Delta\theta] \\ \psi^* &= \psi + \delta\psi & , \delta\psi &\in [\psi - \Delta\psi, \psi + \Delta\psi] \end{aligned} \right\} \quad (3.1.1.15)$$

Donde j es un número entero tal que el valor de θ^* permanece acotado en el intervalo $[0, \pi]$.

Para un movimiento puramente orientacional desde la configuración X a la configuración de prueba X^* por variación de los ángulos de Euler de una de las moléculas según el anterior algoritmo, el criterio de aceptación, teniendo en cuenta el jacobiano de la transformación de coordenadas cartesianas atómicas

a coordenadas generalizadas y la simetría de las funciones α , adoptaría la forma⁴ (véase anexo D):

$$\frac{\Lambda(X \rightarrow X^*)}{\Lambda(X^* \rightarrow X)} = \frac{\rho(X_b)}{\rho(X_a)} = \frac{\exp[-\beta U(X^*)] \text{sen}(\theta^*)}{\exp[-\beta U(X)] \text{sen}(\theta)} \quad (3.1.1.16)$$

Para evitar los problemas asociados con la presencia del término $\text{sen}(\theta)$ cuando $\theta \rightarrow 0$, se recurre a sustituir la forma del muestreo, reemplazando la variable θ , y utilizando en su lugar $\cos\theta$ como coordenada molecular⁴. En tal caso la forma de originar configuraciones orientacionales de prueba sería, representando $\cos\theta$ con el símbolo c y $\cos\theta^*$ como c^* :

$$\left. \begin{aligned} c^* &= 2j+c+\delta c & , \delta c \in [-\Delta c, \Delta c] \\ \phi^* &= \phi+\delta\phi & , \delta\phi \in [-\Delta\phi, \Delta\phi] \\ \psi^* &= \psi+\delta\psi & , \delta\psi \in [-\Delta\psi, \Delta\psi] \end{aligned} \right\} \quad (3.1.1.17)$$

Donde j es un número entero tal que c^* permanece acotado en el intervalo $[-1, 1]$.

Las probabilidades de aceptación serán en este caso:

$$\frac{\Lambda(X \rightarrow X^*)}{\Lambda(X^* \rightarrow X)} = \frac{\rho(X_b)}{\rho(X_a)} = \frac{\exp[-\beta U(X^*)]}{\exp[-\beta U(X)]} \quad (3.1.1.18)$$

Este último método propuesto para el muestreo de las orientaciones moleculares puede plantearse formalmente de una manera diferente, aunque equivalente en la práctica, que consiste en seleccionar el valor θ^* en un intervalo de dimensiones variables con probabilidad no uniforme, las ecuaciones correspondientes son:

$$\alpha(\theta \rightarrow \theta^*) = \frac{\text{sen}(\theta^*)}{\int_{\theta - \Delta\theta^-}^{\theta + \Delta\theta^+} \text{sen}(\eta) d\eta} \quad (3.1.1.19)$$

Las variaciones máximas, $\Delta\theta^+$ y $\Delta\theta^-$ se definen mediante:

$$\Delta c = \int_{\theta}^{\theta + \Delta\theta^+} \text{sen}(\eta) d\eta = \cos\theta - \cos(\theta + \Delta\theta^+) \quad (3.1.1.20)$$

$$\Delta c = \int_{\theta - \Delta\theta^-}^{\theta} \text{sen}(\eta) d\eta = \cos(\theta - \Delta\theta^-) - \cos(\theta) \quad (3.1.1.21)$$

En este ejemplo aparece el primer caso de probabilidades α no simétricas.

Se han desarrollado diversos métodos para muestrear las orientaciones moleculares que no hacen uso explícito de los ángulos de Euler y que consisten en cambiar la orientación de una molécula mediante giros alrededor de ciertos ejes⁴. En este

3. TECNICAS DE SIMULACION

trabajo se desarrolló un método para efectuar movimientos orientacionales sin necesidad de trabajar explícitamente con ángulos de Euler. El algoritmo consiste en generar un eje de giro, n , definido mediante la generación de vector unitario con origen en el centro de masas molecular y extremo uniformemente distribuido sobre la superficie de una esfera de radio unidad centrada sobre el origen del vector, aplicándose a la molécula, posteriormente, un giro de un cierto ángulo, $\delta\xi$, uniformemente distribuido en el intervalo $[-\Delta\xi, \Delta\xi]$ alrededor del vector n . En el anexo F. se encuentran recogidos los detalles del procedimiento.

El muestreo de las variables intramoleculares en simulaciones de Monte Carlo de modelos moleculares flexibles o parcialmente flexibles^{4,60} se suele efectuar siguiendo procedimientos análogos a los expuestos para las translaciones moleculares y las orientaciones moleculares utilizando ángulos de Euler. En este trabajo se introdujeron procedimientos alternativos para algunos tipos de coordenadas internas. Estos métodos se desarrollarán de modo exhaustivo en las secciones 4.1 y 4.2.

A menudo la realización de simulaciones por Monte Carlo mediante los procedimientos estándar, brevemente descritos anteriormente, no conduce a buenos resultados. Esto puede ser debido a que el mecanismo de generación de configuraciones de prueba no se adecua a las peculiaridades del espacio de fases del sistema estudiado. En estos casos pueden aparecer problemas de

ergodicidad, si la longitud de la cadena de Markov de configuraciones generada no es suficiente para muestrear de modo adecuado las zonas representativas del espacio fásico de un cierto sistema. La presencia de barreras de alta energía entre zonas de alta probabilidad, o la marcada anisotropía del potencial constituyen dos ejemplos que pueden dar lugar a estas situaciones difíciles. Para solventar estos problemas se han desarrollado diversas técnicas de Monte Carlo, que de un modo general pueden agruparse en dos grandes grupos.

Por una parte están las técnicas de tipo *umbrella*^{41,60,61}, en las que se modifica la función de probabilidad de las configuraciones, ρ , por una función más adecuada, aunque nunca muy diferente, ρ_0 , que permite una mayor eficiencia en el muestreo. Las configuraciones obtenidas mediante la simulación con ρ_0 han de ser sometidas a un proceso de *repesado* al objeto de calcular las propiedades del sistema ρ . En la sección 3.3, se presenta un análisis más detallado de estas técnicas.

El segundo tipo de técnicas especiales se caracteriza por incluir de manera explícita información de las fuerzas, energías o particularidades físicas del sistema en la construcción de la cadena de Markov, entre los desarrollos más conocidos figuran las técnicas denominadas: *Force-bias Monte Carlo*^{58,62} (FBMC), *Smart Monte Carlo*⁶³ (SMC), *Energy-scaled displacement Monte Carlo*^{64,65} (ESDMC), *Scaled collective variable Simulation*⁵⁹ (SCV).

3. TECNICAS DE SIMULACION

Preferential sampling^{62,66,67}, *Conformational-bias Monte Carlo*¹² (CBMC), etc.

En el método FBMC las configuraciones de prueba se generan favoreciendo los desplazamientos en direcciones próximas a la de la fuerza neta que actúa sobre las partículas.

El método SMC genera las configuraciones de prueba mediante desplazamientos que son suma de una componente determinista, según la dirección de las fuerzas que actúan sobre las partículas y una componente estocástica, de modo análogo a como se hace en los métodos de Dinámica Browniana⁴. A diferencia de ésta, sin embargo, en el método SMC la configuración generada es sometida a los tests de aceptación habituales (ecuación 3.1.1.7).

En el método ESDMC el desplazamiento de prueba sobre las coordenadas se elige de manera uniforme en un intervalo alrededor de la configuración de partida, siendo las dimensiones del intervalo función de la energía asociada con la partícula.

El término *muestreo preferencial* se aplica a una serie de técnicas de simulación por Monte Carlo aplicadas al estudio de sistemas constituidos por una molécula *disuelta* en un medio constituido por otro tipo de moléculas. Al estudiar el efecto del *disolvente* sobre la molécula de *soluto* resulta conveniente mover con mayor frecuencia la molécula de soluto y las de disolvente próximas, al objeto de obtener mayor precisión en el cálculo de las propiedades que dependen de la interacción *soluto-disolvente*.

Esta distinción entre moléculas de *disolvente* ha de tenerse en cuenta al construir los criterios de aceptación.

El método SCV se ha aplicado a la simulación de fluctuaciones en la conformación de proteínas, en él se sustituyen las variables internas del sistema (ángulos conformacionales) por las coordenadas normales en la conformación de mínima energía, los desplazamientos máximos utilizados para cada una de las coordenadas normales dependen de la derivada segunda de la energía respecto a la correspondiente coordenada normal (en el mínimo de energía).

El procedimiento CBMC se ha desarrollado recientemente para llevar a cabo simulaciones de cadenas lineales en red, siendo aplicable a sistemas de cadenas en el continuo en el caso de que la conformación de la cadena pueda describirse mediante un cierto número discreto de conformeros⁶⁸. Mediante combinación con otras técnicas de muestreo puede ser utilizado para simular modelos de cadenas lineales con variaciones continuas en las coordenadas internas^{68,69}.

En este trabajo se han desarrollado nuevos procedimientos especiales de simulación construyendo cadenas de Markov de configuraciones a partir de matrices de transición a priori, α , no simétricas. En el capítulo 4 de esta memoria se recoge una detallada descripción de estos procedimientos.

3.2 DINAMICA MOLECULAR

Los métodos de simulación por dinámica molecular están basados en la resolución de las ecuaciones de movimiento del sistema^{4,70}. Según la versión de Newton, utilizando coordenadas cartesianas y notación vectorial, se podrá escribir:

$$m_i \frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (3.2.1)$$

Donde F_i es la fuerza aplicada sobre la partícula i . La expresión (3.2.1) representa un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales, que en general estarán acopladas, siendo N el número de partículas. La integración de las ecuaciones del movimiento permite construir una cierta trayectoria en el espacio físico del sistema. El estado del sistema desde el punto de vista dinámico viene determinado por el conocimiento de las posiciones $\{R_i\}$ y velocidades $\{\dot{R}_i\}$ en función del tiempo, t . La integración del anterior sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales de orden 2 requiere la introducción de $6N$ constantes, que definen el estado del sistema en la situación inicial. La resolución de (3.2.1) requiere, salvo para casos excepcionalmente simples, la utilización de métodos numéricos. Los métodos usados habitualmente

se basan en la aproximación de diferencias finitas⁴. Desarrollando en serie de Taylor el desplazamiento de una cierta partícula en función del tiempo:

$$R_i(t+\delta t) = R_i(t) + \left(\frac{dR_i}{dt}\right)_t \delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2R_i}{dt^2}\right)_t \delta t^2 + \dots \quad (3.2.2)$$

O escribiendo en función de las magnitudes físicas habituales: posición, velocidad y aceleración:

$$R_i(t+\delta t) = R_i(t) + v_i(t) \delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 + \dots \quad (3.2.3)$$

La aceleración se obtiene en función de la fuerza que actúa sobre cada partícula mediante la ecuación (3.2.1). Para sistemas conservativos^{14,15} las fuerzas vendrán dadas como:

$$F_i(t) = - \left(\frac{\partial U(R^N)}{\partial R_i} \right) \quad (3.2.4)$$

En la aplicación de la dinámica molecular para sistemas con potenciales no rígidos se utilizan diferentes métodos de integración basados en la aproximación de las diferencias finitas, por ejemplo:

$$R_i(t+\delta t) = R_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 + \dots \quad (3.2.5)$$

3. TECNICAS DE SIMULACION

$$R_i(t-\delta t) = R_i(t) - v_i(t)\delta t + \frac{1}{2} a_i(t) \delta t^2 - \dots \quad (3.2.6)$$

Combinando las ecuaciones anteriores:

$$R_i(t+\delta t) = R_i(t-\delta t) + v_i(t) (2\delta t) + \theta(\delta t^3) \quad (3.2.7)$$

De modo análogo:

$$v_i(t) = v_i(t-\delta t) + a(t-\delta t) \delta t + \dots \quad (3.2.8)$$

$$v_i(t-2\delta t) = v_i(t-\delta t) - a(t-\delta t) \delta t + \dots \quad (3.2.9)$$

$$v_i(t) = v_i(t-2\delta t) + a(t-\delta t) (2\delta t) + \theta(\delta t^3) \quad (3.2.10)$$

Combinando las ecuaciones (3.2.7) y (3.2.10) se obtiene uno de los posibles algoritmos de integración de las ecuaciones del movimiento.

$$\left. \begin{aligned} R_i(t+\delta t) &\approx R_i(t) + v_i(t+\delta t/2) \delta t \\ v_i(t+\delta t/2) &\approx v_i(t-\delta t/2) + \frac{F_i(t)}{m_i} \delta t \end{aligned} \right\} \quad (3.2.11)$$

La expresión (3.2.11) representa el algoritmo de Verlet de integración de las ecuaciones del movimiento en la llamada versión

*leap frog*⁴. Este algoritmo permite una buena conservación de las constantes del movimiento (energía total y momento lineal)^{4,30}, es reversible, y fácil de adaptar a situaciones en las que existen ligaduras rígidas en el sistema^{17,71}. Las simulaciones por Dinámica Molecular llevadas a cabo en este trabajo fueron realizadas en el colectivo microcanónico (Número de partículas, volumen y energía total constantes) utilizando el algoritmo *leap frog*.

3.2.1 SISTEMAS CON LIGADURAS

Los modelos moleculares empleados en este trabajo contienen ligaduras holonómicas^{4,14,23} que restringen el movimiento de ciertas coordenadas internas de las moléculas. El tratamiento de estas ligaduras en las técnicas de simulación mediante Dinámica Molecular se realiza habitualmente considerándolas ligaduras rígidas^{15,23}. Como se discutió en secciones previas, la utilización de ligaduras rígidas o ligaduras flexibles puede dar lugar a distribuciones de equilibrio diferentes en las propiedades configuracionales del sistema cuando en las moléculas coexisten grados de libertad internos ligados y flexibles.

En este trabajo se han simulado mediante Dinámica Molecular cadenas de hidrocarburos considerando distancias de enlace y ángulos de flexión rígidos. Estas ligaduras pueden describirse matemáticamente como:

$$R_{\alpha_k \beta_k} \cdot R_{\alpha_k \beta_k} - d_k^2 = 0 \quad , k=1, \dots, M \quad (3.2.1.1)$$

$$R_{\alpha_k \beta_k} = R_{\beta_k} - R_{\alpha_k} \quad (3.2.1.2)$$

Siendo $R_{\alpha_k \beta_k}$ el vector que une las partículas enlazadas mediante la ligadura k , y M el número total de ligaduras.

Derivando respecto del tiempo, una ecuación del tipo de las anteriores se transforma en:

$$\dot{R}_{\alpha_k \beta_k} \cdot \dot{R}_{\alpha_k \beta_k} = 0 \quad (3.2.1.3)$$

$$\ddot{R}_{\alpha_k \beta_k} \cdot R_{\alpha_k \beta_k} + \dot{R}_{\alpha_k \beta_k} \cdot \dot{R}_{\alpha_k \beta_k} = 0 \quad (3.2.1.4)$$

El significado físico de estas ecuaciones se puede expresar diciendo que la velocidad relativa de dos centros conectados mediante una ligadura es perpendicular al vector que los une, y por otra parte que la aceleración relativa $\ddot{R}_{i,j}$ es tal que compensa la aceleración centrífuga generada por la rotación del enlace entre los centros i y j .

Las ecuaciones del movimiento para un sistema con ligaduras rígidas pueden expresarse de acuerdo con las ecuaciones anteriores, y según el algoritmo de integración de las ecuaciones del movimiento anteriormente definido como:

$$\dot{R}_i(t+\Delta t) = \dot{R}_i(t) + \Delta t \ddot{R}_i(t+\Delta t/2) \quad (3.2.1.5)$$

$$\ddot{R}_i = m_i^{-1} (F_i + G_i) \quad (3.2.1.6)$$

$$F_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial R_i} \right) \quad (3.2.1.7)$$

3. TECNICAS DE SIMULACION

Donde el termino G_i representa las fuerzas debidas a la ligadura, es decir las fuerzas a añadir para que la trayectoria del sistema mantenga las restricciones expresadas en las ecuaciones (3.1.2.3) y (3.1.2.4). Por otra parte las fuerzas G han de ser *normales* a los desplazamientos del sistema al objeto de que no introduzcan variaciones en la energía total del sistema. Por tanto las fuerzas de ligadura actuarán en la dirección de los enlaces R_{ij} . Sean $\{R_{\alpha_1\beta_1}, R_{\alpha_2\beta_2}, \dots, R_{\alpha_M\beta_M}\}$ los vectores entre los centros conectados mediante ligaduras rígidas, siendo M el numero de ligaduras holonómicas del sistema. Las fuerzas asociadas serán del tipo (véase anexo E):

$$G_{\alpha_1\beta_1} = \lambda_1 R_{\alpha_1\beta_1} \quad (3.2.1.8)$$

Los parámetros λ_1 serán tales que se verifique la ecuación (3.2.1.4). Las aceleraciones $\ddot{R}_{\alpha_j\beta_j}$ pueden expresarse en función de las fuerzas presentes en el sistema:

$$\ddot{R}_{\alpha_j\beta_j} = m_{\beta_j}^{-1} F_{\beta_j} - m_{\alpha_j}^{-1} F_{\alpha_j} + \sum_{l=1}^M \lambda_l R_{\alpha_l\beta_l} C_{jl} \quad (3.2.1.9)$$

Donde los coeficientes C_{jl} vienen dados por:

$$C_{jl} = \left\{ m_{\beta_j}^{-1} [\delta_{\beta_l\beta_j} - \delta_{\alpha_l\beta_j}] - m_{\alpha_j}^{-1} [\delta_{\beta_l\alpha_j} - \delta_{\alpha_l\alpha_j}] \right\} \quad (3.2.1.10)$$

Las ecuaciones (3.2.1.4) y (3.2.1.9) permiten construir un sistema de M ecuaciones acopladas con M incógnitas, cuya resolución permitiría obtener los valores de los coeficientes λ_1 .

$$-|\dot{R}_{\alpha_j \beta_j}|^2 = R_{\alpha_j \beta_j} \cdot \left\{ m_{\beta_j}^{-1} F_{\beta_j} - m_{\alpha_j}^{-1} F_{\alpha_j} + \sum_{l=1}^H \lambda_l R_{\alpha_l \beta_l}(t) C_{j1} \right\} \quad (3.2.1.11)$$

Se han desarrollado algunos algoritmos de simulación^{23,71} para sistemas con ligaduras que implementan la resolución del anterior sistema de ecuaciones para obtener los valores λ_1 . Sin embargo a menudo presentan inconvenientes de tipo numérico, ya que tales algoritmos garantizan el cumplimiento de la ecuación (3.2.1.4), sin embargo la acumulación de errores de redondeo puede dar lugar a desviaciones en la ecuación (3.2.1.3) que ocasionarían al cabo de un cierto tiempo de integración de las ecuaciones del movimiento desviaciones apreciables de las distancias intramoleculares sometidas a ligadura de sus valores correctos²³.

En este trabajo se ha utilizado para mantener las ligaduras del sistema el procedimiento denominado *SHAKE*^{4,17,72}, que evita las desviaciones comentadas anteriormente. La aplicación del citado método depende del algoritmo utilizado para resolver las ecuaciones del movimiento, el procedimiento consiste en calcular las fuerzas de ligadura de manera que para cada paso de tiempo en

3. TÉCNICAS DE SIMULACION

el que se especifican las posiciones atómicas se verifiquen las relaciones expresadas en la ecuación (3.2.1.1). Para el algoritmo de integración *leap frog* se llevaría a cabo el siguiente desarrollo:

$$R_i(t+\Delta t) = R_i(t) + \Delta t \dot{R}_i(t+\Delta t/2) \quad (3.2.1.12)$$

$$\dot{R}_i(t+\Delta t/2) = \dot{R}_i(t-\Delta t/2) + \Delta t \left[\frac{F_i(t)+G_i(t)}{m_i} \right] \quad (3.2.1.13)$$

Donde se mantiene la notación anteriormente desarrollada para las distintas fuerzas que actúan sobre una determinada partícula. De las ecuaciones (3.2.1.12) y (3.2.1.13) se deduce:

$$R_i(t+\Delta t) = R_i(t) + \Delta t \dot{R}_i(t-\Delta t/2) + \Delta t^2 \left[\frac{F_i(t)+G_i(t)}{m_i} \right] \quad (3.2.1.14)$$

Agrupando términos adecuadamente:

$$R_i(t+\Delta t) = R_i^0(t+\Delta t) + \Delta t^2 \frac{G_i(t)}{m_i} \quad (3.2.1.15)$$

Siendo $R_i^0(t+\Delta t)$ las nuevas coordenadas que tendría la partícula i en el caso de que no existiesen fuerzas de ligadura:

$$R_i^0(t+\Delta t) = R_i(t) + \Delta t \dot{R}_i(t-\Delta t/2) + \Delta t^2 \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (3.2.1.16)$$

La ecuación (3.2.1.15) puede desarrollarse en función de las fuerzas de ligadura como:

$$R_i(t+\Delta t) = R_i^0(t+\Delta t) + \Delta t^2 m_i^{-1} \sum_{l=1}^M \lambda_l R_{\alpha_l \beta_l}(t) [\delta_{i, \beta_l} - \delta_{i, \alpha_l}] \quad (3.2.1.17)$$

Donde los términos δ son deltas de Kronecker. Los nuevos vectores entre átomos ligados serán:

$$R_{\alpha_j \beta_j}(t+\Delta t) = R_{\alpha_j \beta_j}^0(t+\Delta t) + \Delta t^2 \sum_{l=1}^M \lambda_l R_{\alpha_l \beta_l}(t) C_{j,l} \quad (3.2.1.18)$$

Operando se obtiene:

$$\begin{aligned} R_{\alpha_j \beta_j}(t+\Delta t) \cdot R_{\alpha_j \beta_j}(t+\Delta t) &= R_{\alpha_j \beta_j}^0(t+\Delta t) \cdot R_{\alpha_j \beta_j}^0(t+\Delta t) + \\ &+ \Delta t^2 R_{\alpha_j \beta_j}^0(t+\Delta t) \sum_{l=1}^M \lambda_l R_{\alpha_l \beta_l}(t) C_{j,l} + \\ &+ \Delta t^4 \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \lambda_k \lambda_l C_{j,k} C_{j,l} R_{\alpha_k \beta_k}(t) \cdot R_{\alpha_l \beta_l}(t) \end{aligned} \quad (3.2.1.19)$$

Las ecuaciones para resolver los coeficientes λ serán las (3.2.1.17) y (3.2.1.19). El método *SHAKE* se basa en una solución

3. TÉCNICAS DE SIMULACION

numérica de tipo iterativo. El procedimiento es el siguiente: a partir de una cierta solución inicial $\{\lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_m^0\}$ se construyen los vectores R_i^1 para las n partículas:

$$R_i^1(t+\Delta t) = R_i^0(t+\Delta t) + \Delta t^2 m_i^{-1} \sum_{j=1}^M \lambda_j^0 R_{\alpha_j \beta_j}(t) [\delta_{j, \beta_j} - \delta_{j, \alpha_j}] \quad (3.2.1.20)$$

De este modo se obtiene:

$$R_i(t+\Delta t) = R_i^1(t+\Delta t) + \Delta t^2 m_i^{-1} \sum_{l=1}^M (\lambda_l - \lambda_l^0) R_{\alpha_l \beta_l}(t) [\delta_{l, \beta_l} - \delta_{l, \alpha_l}] \quad (3.2.1.21)$$

La condición (3.2.1.19) puede expresarse como:

$$\begin{aligned} R_{\alpha_j \beta_j}(t+\Delta t) \cdot R_{\alpha_j \beta_j}(t+\Delta t) &= R_{\alpha_j \beta_j}^1(t+\Delta t) \cdot R_{\alpha_j \beta_j}^1(t+\Delta t) + \\ &+ \Delta t^2 R_{\alpha_j \beta_j}^1(t+\Delta t) \sum_{l=1}^M (\lambda_l - \lambda_l^0) R_{\alpha_l \beta_l}(t) C_{jl} + \\ &+ \Delta t^4 \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M (\lambda_k - \lambda_k^0)(\lambda_l - \lambda_l^0) C_{jk} C_{jl} R_{\alpha_k \beta_k}(t) \cdot R_{\alpha_l \beta_l}(t) \quad (3.2.1.22) \end{aligned}$$

El método *SHAKE* procede entonces a generar de manera sucesiva conjuntos de parámetros de prueba $\{\lambda_1^1, \lambda_2^1, \dots, \lambda_m^1\}$, $\{\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_M^2\}$, etc, hasta que la ecuación (3.2.1.1) se verifica con un nivel de precisión adecuado:

$$| |R_{\alpha_k \beta_k}| - d_k | < \epsilon d_k, \quad k=1,2,\dots,M \quad (3.2.1.23)$$

Para ello se procede a ajustar los parámetros λ_i de modo cíclico, utilizando para evaluar las nuevas estimaciones de cada coeficiente λ_i la correspondiente ecuación (3.2.1.1) asociada. Considérese la ecuación (3.2.1.22), a partir del conjunto inicial de valores $\{\lambda_1^0, \lambda_2^0, \dots, \lambda_M^0\}$ se construye un nuevo conjunto, $\{\lambda_1^1, \lambda_2^1, \dots, \lambda_M^1\}$, en el que se variará uno de los coeficientes, por ejemplo λ_1 .

$$\lambda_1^1 = \lambda_1^0, \quad l \neq 1 \quad (3.2.1.24)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (3.2.1.22) asociada con la ligadura '1', y considerando la definición de los coeficientes C_{j1} :

$$R_{\alpha_1 \beta_1}(t+\Delta t) \cdot R_{\alpha_1 \beta_1}(t+\Delta t) = R_{\alpha_1 \beta_1}^1(t+\Delta t) \cdot R_{\alpha_1 \beta_1}^1(t+\Delta t) + \Delta t^2 (\lambda_1^1 - \lambda_1^0) R_{\alpha_1 \beta_1}(t) \cdot R_{\alpha_1 \beta_1}^1(t+\Delta t) \begin{Bmatrix} -1 & -1 \\ m_{\beta_1} & m_{\alpha_1} \end{Bmatrix} +$$

$$+\Delta t^4 (\lambda_1^1 - \lambda_1^0)^2 \left\{ \frac{-1}{m_{\beta_1}} + \frac{-1}{m_{\alpha_1}} \right\}^2 R_{\alpha_1 \beta_1}(t) \cdot R_{\alpha_1 \beta_1}(t) \quad (3.2.1.25)$$

Despreciando el último término en la ecuación anterior, la condición (3.2.1.1) asociada con la ligadura '1' permite establecer el nuevo valor λ_1^1 :

$$\lambda_1^1 = \lambda_1^0 + \frac{1}{\Delta t^2 \left\{ \frac{-1}{m_{\alpha_1}} + \frac{-1}{m_{\beta_1}} \right\}} \left[\frac{d_1^2 - |R_{\alpha_1 \beta_1}^1|^2}{R_{\alpha_1 \beta_1}(t) \cdot R_{\alpha_1 \beta_1}^1(t+\Delta t)} \right] \quad (3.2.1.26)$$

A partir del nuevo valor λ_1^1 puede obtenerse una nueva serie de posiciones *aproximadas* de las partículas: $\{R_1^2, R_2^2, \dots, R_M^2\}$. Estas posiciones serán idénticas a las $\{R_1^1, R_2^1, \dots, R_M^1\}$, excepto para los dos átomos implicados en la ligadura '1', para los cuales se ha cambiado el valor λ_1 aproximado. Las nuevas coordenadas serán:

$$R_{\alpha_1}^2(t+\Delta t) = R_{\alpha_1}^1(t+\Delta t) - \Delta t^2 m_{\alpha_1}^{-1} (\lambda_1^1 - \lambda_1^0) R_{\alpha_1 \beta_1}(t) \quad (3.2.1.27)$$

$$R_{\beta_1}^2(t+\Delta t) = R_{\beta_1}^1(t+\Delta t) + \Delta t^2 m_{\beta_1}^{-1} (\lambda_1^1 - \lambda_1^0) R_{\alpha_1 \beta_1}(t) \quad (3.2.1.28)$$

Con estas coordenadas se pueden calcular los nuevos valores $R_{\alpha_1 \beta_1}^2$, $l = 1, 2, \dots, M$, que diferirán de los valores previos $R_{\alpha_1 \beta_1}^1$ para todas aquellas ligaduras en las que intervengan las

partículas α_1 y/o β_1 , cuyas posiciones han sido alteradas. A partir del nuevo conjunto de valores, $R_{\alpha_1\beta_1}^2$ se puede obtener un nuevo conjunto de valores λ : $(\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_M^2)$, que difiere del conjunto $(\lambda_1^1, \lambda_2^1, \dots, \lambda_M^1)$ en el valor del coeficiente λ_2 . El valor mejorado de éste, se obtendrá de modo análogo a como se obtuvo el valor mejorado λ_1^1 :

$$\lambda_2^2 = \lambda_2^1 + \frac{1}{\Delta t^2 \left\{ \begin{matrix} m-1 & m-1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \end{matrix} \right\}} \left[\frac{d_2^2 - |R_{\alpha_2\beta_2}^2|^2}{R_{\alpha_2\beta_2}^2(t) \cdot R_{\alpha_2\beta_2}^2(t+\Delta t)} \right] \quad (3.2.1.29)$$

A partir de este valor se podrán calcular los vectores R_i^3 y R_{α_1, β_1}^3 , con los cuales podrá estimarse un valor mejorado λ_3^3 , etc. Este proceso se repite cíclicamente sobre todas las ligaduras hasta que se verifica el criterio de convergencia (3.2.1.23) para todas y cada una de las ligaduras.

La velocidad de convergencia del método depende de diversos factores⁴: paso de tiempo de la simulación, solución inicial, grado de acoplamiento entre las distintas ligaduras, etc. En los sistemas estudiados en este trabajo se utilizó como solución inicial:

$$\lambda_l^0 = 0 \quad , \quad l=1,2,\dots,M \quad (3.2.1.30)$$

3. TECNICAS DE SIMULACION

El valor de la tolerancia, ϵ , utilizado en el criterio de convergencia (ecuación (3.2.1.23)) fue de 10^{-8} , En los casos estudiados en este trabajo no se observaron problemas de lentitud de convergencia, ello pudo ser debido a que los pasos de tiempo utilizados fueron relativamente cortos (del orden de $2 \cdot 10^{-15}$ s). En aplicaciones del método *SHAKE* o similares⁷³ en la simulación de moléculas rígidas⁷⁴, donde se utilizan pasos de integración del orden de 10^{-14} s, es conveniente optimizar la elección de la solución inicial de los coeficientes λ con el fin de que el tiempo de cálculo requerido en el reajuste de las posiciones de las partículas no redunde en una disminución de la eficiencia obtenida al utilizar pasos de integración relativamente grandes⁷⁵.

3.3 ANALISIS DE CONFIGURACIONES

Según se comentó en la sección 3, los procedimientos de simulación permiten obtener un conjunto de configuraciones en un cierto espacio fásico de tal manera que en el límite de gran número de configuraciones éstas aparecen de acuerdo con una cierta probabilidad $\rho(p,q)$. La utilidad de una cierta simulación no se reduce, sin embargo, al cálculo de las propiedades en unas ciertas condiciones físicas (establecidas, por ejemplo, mediante unos ciertos valores de N , V y T), utilizando unos determinados valores de los parámetros que definen el potencial de interacción.

Frecuentemente se utilizan técnicas especiales de muestreo que conllevan la generación de configuraciones de acuerdo con una cierta probabilidad ρ sin significado físico (*umbrella sampling*)^{40,41}, estos métodos son de gran utilidad a la hora de calcular propiedades difícilmente accesibles de un modo directo mediante las técnicas de simulación habituales^{39-41,76} (energías libres, entropía, etc).

En otros casos surgen problemas de *ergodicidad* al emplear una cierta función de probabilidad $\rho(p,q)$ debido a la presencia de barreras de potencial en el espacio fásico. Tales barreras pueden dar lugar a dificultades en la transición entre distintas regiones representativas del espacio de fases^{4,11,60,61,76-79} del sistema

dentro de la escala de tiempos (Dinámica Molecular) o para el número de configuraciones (Metropolis Monte Carlo) de la simulación. Resulta útil en estas situaciones reducir esos impedimentos mediante la simulación en unas condiciones más favorables, utilizando una cierta función densidad de probabilidad ρ_0 en lugar de la probabilidad ρ . Las funciones ρ y ρ_0 pueden diferir en condiciones físicas (P,V,T, μ ,etc), en el modelo de potencial, etc. Existen ciertas restricciones, especialmente cuando en el sistema ρ_0 existen zonas con probabilidad nula, que sin embargo son accesibles para el sistema con función de probabilidad ρ . Este hecho se pone claramente de manifiesto cuando se trabaja con potenciales de esfera rígida⁴⁰. Desde un punto de vista meramente formal tales restricciones no aparecen cuando ambos sistemas coinciden en los puntos con probabilidad nula. Sin embargo las dificultades aparecen en forma de ineficiencia estadística.

El valor medio de una cierto observable, A definido en un cierto volumen multidimensional V de acuerdo con una función de densidad de probabilidad ρ viene dado como:

$$\langle A \rangle_{\rho} = \frac{\int dR \rho(R) A(R)}{\int dR \rho(R)} \quad (3.3.1)$$

Transformando la ecuación anterior se obtiene:

3. TECNICAS DE SIMULACION

$$\langle A \rangle_{\rho} = \frac{\int dR \rho_0(R) [\rho(R)/\rho_0(R)] A(R)}{\int dR \rho_0(R) [\rho(R)/\rho_0(R)]} \quad (3.3.2)$$

$$\langle A \rangle_{\rho} = \frac{\langle A \rho/\rho_0 \rangle_{\rho_0}}{\langle \rho/\rho_0 \rangle_{\rho_0}} \quad (3.3.3)$$

Explicitamente pueden escribirse los valores medios obtenidos para los sistemas ρ y ρ_0 a partir de una simulación del sistema ρ_0 como:

$$\langle A \rangle_{\rho_0} = \frac{1}{N_c} \sum_{k \in \{R\}_{\rho_0}} A(k) \quad (3.3.4)$$

$$\langle A \rangle_{\rho} = \frac{\sum_{k \in \{R\}_{\rho_0}} A(k) \frac{\rho(k)}{\rho_0(k)}}{\sum_{k \in \{R\}_{\rho_0}} \frac{\rho(k)}{\rho_0(k)}} \quad (3.3.5)$$

En estas ecuaciones $\{R\}_{\rho_0}$ representa un conjunto de configuraciones obtenidas en la simulación para las condiciones ρ_0 , siendo N_c el número total de tales configuraciones. Obviamente la ecuación (3.3.5) se reduce a la (3.3.4) cuando ρ y ρ_0 son la misma función.

Definiendo los pesos estadísticos w_k como:

$$w_k = \frac{\rho(k) / \rho_0(k)}{\sum_{k \in \{R\}} \frac{\rho(k)}{\rho_0(k)}} \quad (3.3.6)$$

Puede reescribirse la ecuación (3.3.5) de manera más compacta:

$$\langle A \rangle_{\rho} = \sum_{k \in \{R\}} A(k) w_k \quad (3.3.7)$$

Ya que se verifica:

$$\sum_{k \in \{R\}} w_k = 1 \quad (3.3.8)$$

La ecuación (3.3.7) expresa el sentido matemático de la transformación entre sistemas. Al pasar de unas ciertas condiciones a otras varía el peso estadístico de las configuraciones. Es por tanto necesario, para realizar una evaluación adecuada de las propiedades, disponer de un amplio conjunto de configuraciones del sistema simulado para que aparezcan, aunque sea con pequeña probabilidad, las configuraciones más representativas del segundo sistema.

Al objeto de analizar la calidad del método de muestreo para condiciones distintas a las de la simulación se utilizará un parámetro de eficiencia estadística S:

3. TECNICAS DE SIMULACION

$$S = \frac{\langle w_k \rangle^2}{\langle w_k^2 \rangle} = \frac{1}{N_c^2 \langle w_k^2 \rangle} \quad (3.3.9)$$

Para el sistema de referencia se verificará:

$$w_k = 1/N_c \quad \forall k, k = 1, 2, \dots, N_c \quad (3.3.10)$$

$$S = 1 \quad (3.3.11)$$

Si sólo una de las configuraciones de partida tiene importancia en el sistema ρ :

$$w_1 = 1, w_2 = w_3 = \dots = w_{N_c} = 0 \quad (3.3.12)$$

$$S = 1/N_c \quad (3.3.13)$$

El valor de S^{-1} puede interpretarse, por tanto, como el número de configuraciones que para el sistema ρ dan una información análoga a cada configuración en el sistema ρ_0 .

En este trabajo se analizó, mediante el formalismo anteriormente desarrollado, la influencia de los parámetros del potencial intermolecular para *n*-alcanos en algunas propiedades termodinámicas. Los resultados obtenidos para la presión y la

energía intermolecular con el modelo de potencial utilizado no concordaban con los valores experimentales. A fin de estudiar la dependencia de las propiedades termodinámicas con los parámetros de potencial intermolecular se llevaron a cabo una serie de cálculos que permitieron establecer algunas interesantes conclusiones sobre la forma que habría de tener un modelo de potencial *transferible* para fluidos constituidos por moléculas de *n*-alcanos. los detalles del método de cálculo, así como los resultados obtenidos se presentan en la sección 5.3.2.

3.4 ESTIMACION DE ERRORES

Mediante métodos de simulación es posible obtener una serie de configuraciones representativas de un cierto sistema. A partir de tales configuraciones se puede obtener información termodinámica, estructural y dinámica. Según se indicó previamente los métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular dan lugar a una cierta trayectoria en la que las configuraciones sucesivas no son estadísticamente independientes, y por tanto tampoco lo son los valores de las propiedades de interés. La existencia de tales correlaciones entre configuraciones debe, por tanto, ser seriamente tenida en cuenta al evaluar la precisión de los valores medios obtenidos para las distintas propiedades⁴. Supóngase que se han obtenido en una cierta trayectoria de simulación N valores de una cierta propiedad 'X', habiéndose extraído tales valores de configuraciones o conjuntos de configuraciones igualmente espaciados:

$$\{X_1, X_2, X_3, \dots, X_N\} \quad (3.4.1)$$

La varianza de los datos vendrá dada como:

$$\sigma_1^2(X) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad (3.4.2)$$

Agrupando valores sucesivos de la propiedad X podremos definir:

$$\{Y_1, Y_2, \dots, Y_{N/n}\} \quad (3.4.3)$$

$$Y_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{m(i-1)+k} \quad (3.4.4)$$

Obviamente se cumplirá:

$$\langle Y \rangle = \langle X \rangle \quad (3.4.5)$$

Con los valores Y_i pueden definirse desviaciones análogas a $\sigma_1^2(X)$ de orden n :

$$\sigma_n^2(X) = \langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2 \quad (3.4.6)$$

El valor medio de Y^2 será:

$$\langle Y^2 \rangle = \frac{n}{N} \left[\sum_{i=1}^{N/n} \frac{1}{n} \left(\sum_{k=1}^n X_{m(i-1)+k} \right)^2 \right] \quad (3.4.7)$$

$$\langle Y^2 \rangle = \frac{1}{Nm} \left[\sum_{i=1}^{N/n} \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n X_{m(i-1)+k} X_{m(i-1)+j} \right] \quad (3.4.8)$$

La ecuación previa puede reescribirse en forma de promedios:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \left[m \langle X^2 \rangle + 2 \sum_{k=1}^{m-1} (m-k) \langle X_i X_{i+k} \rangle \right] \quad (3.4.9)$$

Teniendo en cuenta la igualdad (3.4.5):

$$\sigma_m^2(X) = \frac{\sigma_1^2(X)}{m} \left[F(0) + 2 \sum_{k=1}^{m-1} \left(1 - \frac{k}{m}\right) F(k) \right] \quad (3.4.10)$$

La función de autocorrelación F se define como:

$$F(k) = \frac{\langle X_i X_{i+k} \rangle - \langle X_i \rangle^2}{\langle X_i^2 \rangle - \langle X_i \rangle^2} \quad (3.4.11)$$

De modo semejante a como se define la varianza de la media en situaciones de *medidas independientes*⁷⁹ pueden definirse los parámetros $\sigma_m^2(\langle X \rangle)$ en función de m , que estarán relacionados con las varianzas mediante:

$$\sigma_m^2(\langle X \rangle) = \frac{m \sigma_m^2(X)}{N} \quad (3.4.12)$$

Mediante las ecuaciones (3.4.11) y (3.4.12) se obtiene:

$$\sigma_m^2(\langle X \rangle) = \sigma_1^2(\langle X \rangle) \left[F(0) + 2 \sum_{k=1}^{m-1} \left(1 - \frac{k}{m}\right) F(k) \right] \quad (3.4.13)$$

Que puede expresarse de modo aproximado introduciendo una integral como:

$$\sigma_m^2(\langle X \rangle) = \sigma_1^2(\langle X \rangle) \left[2 \int_0^m F(k) \left(1 - \frac{k}{m}\right) dk \right] \quad (3.4.14)$$

En el límite de valores de m altos, y suponiendo que para un cierto valor de k ($k \ll m$) la función de autocorrelación F es próxima a 0, podrá sustituirse la ecuación (3.4.14) por:

$$\sigma_m^2(\langle X \rangle) = \sigma_1^2(\langle X \rangle) \left[2 \int_0^m F(k) dk \right] \quad (3.4.15)$$

Si la función de autocorrelación F se comporta bien, lo que sucederá normalmente si se trabaja con trayectorias suficientemente largas se podrá utilizar como estimación adecuada de la desviación estándar de la media:

$$\sigma^2(\langle X \rangle) = \lim_{m \rightarrow \infty} \sigma_m^2(\langle X \rangle) = \sigma_1^2(\langle X \rangle) \left[2 \int_0^{\infty} F(k) dk \right] \quad (3.4.16)$$

3. TECNICAS DE SIMULACION

O abreviadamente:

$$\sigma^2(\langle X \rangle) = \sigma_1^2(\langle X \rangle) \mathcal{L} \quad (3.4.17)$$

Siendo \mathcal{L} el término entre corchetes de la ecuación (3.4.16), que se denominará *longitud de ineficacia estadística* o *tiempo de relajación*. En función de la varianza $\sigma_1^2(X)$ se podrá escribir:

$$\sigma^2(\langle X \rangle) = \frac{\sigma_1^2(X) \mathcal{L}}{N} \quad (3.4.18)$$

En la ecuación anterior queda patente el *significado físico* de \mathcal{L} . El cociente N/\mathcal{L} representa el número de configuraciones independientes equivalentes (para la propiedad X) a la trayectoria de longitud N obtenida en la simulación.

Las barras de error, $\pm \Delta X$, que se dan para los resultados obtenidos en este trabajo se obtuvieron como:

$$\Delta X = 2 [\sigma^2(\langle X \rangle)]^{1/2} \quad (3.4.19)$$

4. SIMULACION POR MONTE CARLO DE MOLECULAS FLEXIBLES

4.1 SIMULACION EFICIENTE DE N-BUTANO

La molécula de *n*-butano es la primera de la serie de los *n*-alcanos que se caracteriza por la existencia de ángulos de rotación interna. Desde el punto de vista del análisis conformacional presenta tres conformémeros estables: *t*, *g*⁺ y *g*⁻ (ver sección 2.1).

El estudio de la influencia del medio en el equilibrio conformacional del *n*-butano ha atraído la atención de numerosas investigaciones tanto desde el punto de vista teórico^{80,81} como de simulación^{12,16-18,53,54,71,82-90}. Sin embargo, pese a la aparente simplicidad de la molécula, los estudios mediante simulación han encontrado, hasta fechas recientes^{11,78}, diversas dificultades para obtener conclusiones definitivas. Por una parte, el ya comentado (véase sección 1.2) problema de la diferencia entre las distintas vías de fijar los grados de libertad internos poco relevantes ha provocado no poca confusión a la hora de analizar los resultados. Por otra parte, la precisión de los resultados obtenidos mediante simulación por Dinámica Molecular está considerablemente condicionada por los largos tiempos de relajación de los movimientos de rotación interna⁷⁸, a ello contribuye, no sólo la presencia de importantes barreras de

energía en el potencial torsional, sino también las interacciones intermoleculares que generan impedimentos estéricos que dificultan la transición entre los distintos conforméros.

Desde el punto de vista de la simulación por métodos estándar de tipo Metropolis Monte Carlo al tratar con modelos moleculares que combinan coordenadas internas rígidas y flexibles se hace preciso el trabajo con coordenadas moleculares (ver sección 3.1.1). Frecuentemente se ha tratado la coordenada de rotación interna de modo análogo a como se hace con las coordenadas cartesianas en simulación de sistemas atómicos^{37,81-84}, es decir, generando un nuevo ángulo φ de prueba uniformemente distribuido alrededor del ángulo φ_0 de partida. Este tipo de procedimientos adolece de las mismas limitaciones que se exponían anteriormente para el caso de la Dinámica Molecular; la presencia de las barreras merma de manera notoria la eficiencia del método, lográndose pocas transiciones entre los diferentes conforméros. Para evitar las dificultades inherentes a la existencia de la barrera algunos autores han recurrido a movimientos internos en los que se generan grandes desplazamientos⁹⁰ o incluso el ángulo de prueba φ se genera al azar, uniformemente distribuido en todo su intervalo de definición⁹¹, $\varphi \in [0, 2\pi]$. En estos casos gran parte de los intentos de cambio en la conformación son rechazados debido a que la probabilidad de los ángulos de torsión está fuertemente concentrada en las zonas de los mínimos del potencial torsional.

4. MOLECULAS FLEXIBLES

Finalmente, en este breve recorrido por las diferentes maneras de abordar las dificultades que conlleva la obtención de precisión en el cálculo del equilibrio conformacional del *n*-butano y otras moléculas flexibles de pequeño tamaño, es preciso hacer referencia a las técnicas de tipo *umbrella sampling*^{40, 41, 60, 61}. Estas técnicas pueden aplicarse tanto a simulaciones por Monte Carlo como por Dinámica Molecular, en ellas en lugar de utilizar el potencial de rotación interna del modelo U^{tors} en la simulación se emplea otro potencial U_0^{tors} . Este nuevo potencial permite una mayor facilidad en las transiciones entre conformeros. Las conformaciones obtenidas en la simulación utilizando U_0^{tors} pueden utilizarse, mediante el conveniente *repesado* (ver sección 3.3), para calcular las propiedades en el sistema con energía de torsión U^{tors} . Al utilizar este tipo de métodos es preciso mantener ciertas precauciones. Una variación excesiva del potencial de partida puede dar lugar a una considerable pérdida de eficiencia en el proceso de *repesado* de las configuraciones obtenidas en la simulación, por otra parte una modificación escasa de las barreras intramoleculares daría lugar a variaciones poco importantes en el número de transiciones conformacionales, finalmente es también importante resaltar la pérdida de eficacia de estos métodos cuando el número de partículas es elevado (sección 5.3).

En este trabajo se ha abordado el desarrollo de algoritmos adecuados para la simulación de moléculas flexibles. Como ya se

comentó anteriormente, la aplicación de la Dinámica Molecular para el estudio de propiedades de equilibrio en sistemas que presentan largos tiempos de relajación es a menudo poco adecuada. Es en estos casos donde se realza la importancia de los métodos de simulación por Monte Carlo. Estos no están sometidos a las restricciones que la *dinámica real* del sistema impone en la eficiencia de los cálculos mediante Dinámica Molecular.

La manera habitual para elaborar procedimientos de Monte Carlo eficientes consiste en introducir información en el proceso de construcción de configuraciones de prueba^{4,11,12,58}, intentando de este modo resolver las dificultades que cada tipo particular de problema plantea a la hora de obtener resultados con una precisión adecuada. En el caso del *n*-butano en estado líquido son básicamente dos las fuentes de dificultades para la simulación. En primer lugar la presencia de las barreras torsionales, y en segundo lugar los impedimentos que la alta densidad ocasiona en las transiciones conformacionales. El algoritmo propuesto en este trabajo permite eliminar la primera dificultad (impedimentos intramoleculares) mediante la implementación de una técnica especial de muestreo.

Existen, al menos, dos maneras de explicar el procedimiento desarrollado para generar los cambios en los ángulos de torsión. La primera vía se plantea como un cambio de variable, sustituyéndose el ángulo de torsión ϕ por una nueva variable, ω . Considérese una cierta función $V_r(\phi)$, que se denominará en

4. MOLECULAS FLEXIBLES

adelante como *potencial torsional de referencia*. Teniendo en cuenta la temperatura del sistema, la función $w(\phi)$ se define como:

$$w(\phi) = \frac{\int_0^{\phi} \exp [-\beta V_r(\varphi)] d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp [-\beta V_r(\varphi)] d\varphi} \quad (4.1.1)$$

Derivando respecto de ϕ la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{dw}{d\phi} = \exp [-\beta V_r(\phi)] / \tau_r \quad (4.1.2)$$

$$\tau_r = \int_0^{2\pi} \exp [-\beta V_r(\varphi)] d\varphi \quad (4.1.3)$$

La ecuación (4.1.2) representa la distribución de probabilidad normalizada de ángulos de torsión para una molécula de butano aislada con potencial de rotación interna $V_r(\phi)$, según el *modelo de ligaduras flexibles*. Denotando tal función de probabilidad como $P_r(\phi)$, la ecuación anterior puede escribirse de manera más compacta como:

$$\frac{dw}{d\phi} = P_r(\phi) \quad (4.1.4)$$

La función de partición configuracional para un sistema constituido por moléculas de *n*-butano descritas por el modelo de potencial propuesto por Ryckaert y Bellemans (sección 2.1), según el formalismo de ligaduras flexibles puede escribirse como:

$$Z = \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_0^{2\pi} d\phi_1 \dots \int_0^{2\pi} d\phi_N \exp [-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \phi_1, \dots, \phi_N)] \prod_{k=1}^N \exp [-\beta V^{tors}(\phi_k)] \quad (4.1.5)$$

Donde R^N , Ω^N , dR^N y $d\Omega^N$ engloban las coordenadas de translación, orientación, así como los correspondientes términos que aparecen en el jacobiano de la transformación de coordenadas atómicas a coordenadas generalizadas (véase anexo D). La ecuación (4.1.4) se transforma, mediante el cambio de variables anteriormente comentado, teniendo en cuenta (4.1.3) en:

$$Z = \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_0^1 d\omega_1 \dots \int_0^1 d\omega_N \exp [-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \phi^N(\omega^N))] \prod_{k=1}^N \left\{ \exp [-\beta V^{tors}(\phi_k(\omega_k))] / P_r(\phi_k) \right\} \quad (4.1.6)$$

$$Z = \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_0^1 d\omega_1 \dots \int_0^1 d\omega_N \exp [-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \phi^N(\omega^N))]$$

4. MOLECULAS FLEXIBLES

$$\prod_{k=1}^N \left\{ \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi_k(\omega_k)) + \beta V_r(\phi_k(\omega_k))] z_r \right\} \quad (4.1.7)$$

Definiendo la función $P_0(\phi)$ como la densidad de probabilidad de ángulos de torsión para el gas ideal (donde no existen contribuciones intermoleculares a la energía) y los factores de normalización z_0 :

$$z_0 = \int_0^{2\pi} \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi)] d\phi \quad (4.1.8)$$

$$P_0(\phi) = \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi)] / z_0 \quad (4.1.9)$$

En el caso particular en el que $V_r(\phi) = V^{\text{tors}}(\phi)$, la ecuación (4.1.7) se simplifica, obteniéndose:

$$Z = z_0^N \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_0^1 d\omega_1 \dots \int_0^1 d\omega_N \exp [-\beta U^{\text{LJ}}(R^N, \Omega^N, \phi^N(\omega^N))] \quad (4.1.10)$$

A partir de este desarrollo, puede caracterizarse la técnica empleada para el muestreo de los grados de libertad torsionales en las simulaciones de *n*-butano en fase líquida. El procedimiento consiste en generar, para una cierta molécula, la coordenada de prueba ω con probabilidad uniforme en un cierto intervalo alrededor de la coordenada de partida ω_0 . La amplitud de este

intervalo es constante para todos los valores de ω_0 . Denotando como $\Delta\omega$ el máximo desplazamiento en la coordenada ω , y teniendo en cuenta el carácter periódico de los ángulos de torsión interna, se pueden definir los intervalos, para la coordenada ω , en los que se genera el desplazamiento a partir de ω_0 como:

$$\omega \in [\omega_0 - \Delta\omega, \omega_0 + \Delta\omega] \quad (4.1.11)$$

De acuerdo con este criterio en los desplazamientos la probabilidad de elección de elegir ω_j como coordenada interna de prueba a partir de ω_i es igual a la de elegir ω_i como coordenada de prueba a partir de ω_j .

$$\alpha(\omega_i \rightarrow \omega_j) = \alpha(\omega_j \rightarrow \omega_i) \quad (4.1.12)$$

En la segunda vía para explicar el método de simulación se trabaja directamente con las coordenadas internas ϕ , en este caso se genera un nuevo ángulo ϕ (de prueba), a partir de un cierto ángulo de partida ϕ_0 , en un intervalo alrededor de éste con probabilidad no uniforme. Los límites del intervalo dependen del potencial de referencia V_r :

$$\left. \begin{aligned} \alpha(\phi_0 \rightarrow \phi) &= c(\phi_0) \exp[-\beta V_r(\phi)], \quad \forall \phi \in [\phi_0 - \Delta\phi^-, \phi_0 + \Delta\phi^+] \\ \alpha(\phi_0 \rightarrow \phi) &= 0, \quad \forall \phi \in \{\phi_0 - \Delta\phi^-, \phi_0 + \Delta\phi^+\} \end{aligned} \right\} (4.1.13)$$

4. MOLECULAS FLEXIBLES

En esta ecuación $c(\phi_0)$ es simplemente una constante de normalización. La relación entre los dos formalismos aparece con la definición de los límites de los intervalos, ya que los parámetros $\Delta\phi^-$ y $\Delta\phi^+$ dependen de ϕ_0 :

$$\Delta\omega = z_r^{-1} \int_{\phi_0 - \Delta\phi^-}^{\phi_0} \exp[-\beta V_r(\phi)] d\phi \quad (4.1.14)$$

$$\Delta\omega = z_r^{-1} \int_{\phi_0}^{\phi_0 + \Delta\phi^+} \exp[-\beta V_r(\phi)] d\phi \quad (4.1.15)$$

Mediante estas ecuaciones puede determinarse el valor de las constantes $c(\phi_0)$. Utilizando el criterio de normalización:

$$\int \alpha(\phi_0 + \phi) d\phi = 1 \quad (4.1.16)$$

se obtiene:

$$c(\phi_0) \int_{\phi_0 - \Delta\phi^-}^{\phi_0 + \Delta\phi^+} \exp[-\beta V_r(\phi)] d\phi = 1 \quad (4.1.17)$$

$$c(\phi_0) = 1 / (2 \Delta\omega z_r) \quad (4.1.18)$$

La característica más importante de este resultado es que no depende del ángulo ϕ_0 , sino que es una constante para todo ϕ en el intervalo $[0, 2\pi]$.

Teniendo en cuenta lo ya expuesto en la sección (3.1.1), la condición de reversibilidad microscópica permite calcular la relación que habrán de verificar las probabilidades de aceptación de las transiciones directa e inversa entre dos configuraciones (i y j) que se diferencian en el cambio del ángulo de torsión de una cierta molécula. Siguiendo la nomenclatura desarrollada en secciones previas:

$$\frac{A_{i \rightarrow j}}{A_{j \rightarrow i}} = \frac{\rho_j \alpha_{j \rightarrow i}}{\rho_i \alpha_{i \rightarrow j}} \quad (4.1.19)$$

Para el primer desarrollo (donde se utilizan las coordenadas ω) se verifica de acuerdo con las ecuaciones (4.1.10), (4.1.11) y (4.1.12).

$$\frac{\alpha_{j \rightarrow i}}{\alpha_{i \rightarrow j}} = \frac{\alpha(\omega_j \rightarrow \omega_i)}{\alpha(\omega_i \rightarrow \omega_j)} = 1 \quad (4.1.20)$$

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{\exp \{ -\beta U^{LJ}(j) - \beta V^{tors}(\phi(\omega_j)) + \beta V_r(\phi(\omega_j)) \}}{\exp \{ -\beta U^{LJ}(i) - \beta V^{tors}(\phi(\omega_i)) + \beta V_r(\phi(\omega_i)) \}} \quad (4.1.21)$$

Para el segundo desarrollo las correspondientes relaciones se obtienen haciendo uso de las ecuaciones (4.1.5), (4.1.13) y (4.1.18):

$$\frac{\alpha_{j,1}}{\alpha_{1,j}} = \frac{\alpha(\phi_j \rightarrow \phi_1)}{\alpha(\phi_1 \rightarrow \phi_j)} = \frac{\exp[-\beta V_r(\phi_1)]}{\exp[-\beta V_r(\phi_j)]} \quad (4.1.22)$$

$$\frac{\rho_j}{\rho_1} = \frac{\exp[-\beta U^{LJ}(j) - \beta V^{tors}(\phi_j)]}{\exp[-\beta U^{LJ}(1) - \beta V^{tors}(\phi_1)]} \quad (4.1.23)$$

Mediante las ecuaciones anteriores se comprueba que ambos formalismos conducen al mismo criterio de aceptación:

$$\frac{A_{1,j}}{A_{j,1}} = \frac{\exp[-\beta U^{LJ}(j) - \beta V^{tors}(\phi_j) + \beta V_r(\phi_j)]}{\exp[-\beta U^{LJ}(1) - \beta V^{tors}(\phi_1) + \beta V_r(\phi_1)]} \quad (4.1.24)$$

Para demostrar la equivalencia de ambos formalismos sólo resta comprobar la equivalencia en las funciones $\alpha_{1,j}$. Considerando implícitamente la periodicidad de ϕ para no complicar el análisis, partiendo de las expresiones (4.1.11) y considerando ω_1 como una constante, la probabilidad de escoger un cierto valor de prueba de ω en el intervalo $[\omega_j, \omega_j + d\omega_j]$ vendrá relacionada con la correspondiente expresión en función de las variables ϕ .

$$\alpha(\omega_1 \rightarrow \omega_j) d\omega_j = \alpha(\phi_1 \rightarrow \phi_j) d\phi_j \quad (4.1.25)$$

$$\alpha(\phi_1 \rightarrow \phi_j) d\phi_j = (1/2\Delta\omega) \frac{d\omega_j}{d\phi_j} d\phi_j \quad (4.1.26)$$

Mediante la ecuación (4.1.2) se deduce:

$$\alpha(\phi_i \rightarrow \phi_j) d\phi_j = (2 \Delta\omega \gamma_r)^{-1} \exp[-\beta V_r(\phi_j)] d\phi_j \quad (4.1.27)$$

$$\alpha(\phi_i \rightarrow \phi_j) = (2 \Delta\omega \gamma_r)^{-1} \exp[-\beta V_r(\phi_j)] \quad (4.1.28)$$

Con lo que queda demostrada la equivalencia.

En este trabajo la función $V_r(\phi)$ se escogió, para algunos de los casos como:

$$V_r(\phi) = V^{\text{tors}}(\phi) \quad (4.1.29)$$

Como se vió anteriormente esta elección simplifica el criterio de aceptación de los movimientos internos.

$$\frac{A_{ij}}{A_{ji}} = \frac{\exp[-\beta U^{ij}(j)]}{\exp[-\beta U^{ij}(i)]} \quad (4.1.30)$$

Pese a la validez general de todo el procedimiento anteriormente desarrollado la relación de las variables ω con las ϕ (dentro del primer formalismo) o el cálculo de los factores $\Delta\phi^+$ y $\Delta\phi^-$ (en el segundo formalismo) no se adaptan de modo conveniente a la eficiencia que se requiere en los cálculos mediante simulación por ordenador. Ello es debido al hecho de que la función $V^{\text{tors}}(\phi)$ en el modelo de potencial utilizado viene dada en función de un desarrollo en potencias del coseno del ángulo

4. MOLECULAS FLEXIBLES

torsional y por lo tanto la función $\exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi)]$ no es integrable analíticamente⁹². Para evitar la complicación de efectuar cálculos numéricos cada vez que en la simulación se genera un movimiento torsional se puede elegir entre distintas alternativas; sustituir la función potencial de referencia V_0 , empleando en lugar de V^{tors} una expresión cuya exponencial de Boltzmann sea integrable analíticamente (en tal caso habría que utilizar como criterio de aceptación la ecuación (4.1.24) en lugar de la más sencilla (4.1.30)); tabular previamente a efectuar los ciclos de simulación de manera adecuada la función $\phi=\phi(\omega)$ e interpolar a partir de la tabulación los valores requeridos durante la simulación. En este trabajo se eligió, sin embargo, un método más sencillo. La idea básica es la de sustituir el ángulo de torsión ϕ continuo, por un conjunto de ángulos discretos representativos del sistema. De esta manera se facilitan notablemente los cálculos a realizar dentro del ciclo de simulación. Considerando un número suficiente de puntos la descripción del grado de libertad interno mediante el conjunto de conformeros discretos es totalmente análoga a la del sistema continuo.

Del mismo modo que se hizo anteriormente la discretización puede plantearse desde los dos formalismos. Considerando las variables ω , el cambio consiste en sustituir la variación continua de ω por una serie de valores discretos uniformemente espaciados.

Para un número de conformeros discretos m representación de esta discretización es:

$$\left. \begin{aligned} \omega \in [0, 1] &\rightarrow \{\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m\} \\ \omega_i &= \frac{i-1/2}{m}, \quad i=1, 2, \dots, m \end{aligned} \right\} \quad (4.1.31)$$

Cada valor ω_i estará relacionado con un cierto valor discreto ϕ_i según la ecuación:

$$\frac{i-1/2}{m} = \gamma_r^{-1} \int_0^{\phi_i} \exp[-\beta V_r(\varphi)] d\varphi \quad (4.1.32)$$

Considerando implícitamente el carácter cíclico de las variables ω , se puede escribir la probabilidad *a priori* α como:

$$\left. \begin{aligned} \alpha(\omega_i \rightarrow \omega_j) &= \frac{1}{2\Delta m + 1} \quad , \forall j, |j-i| \leq \Delta m \\ \alpha(\omega_i \rightarrow \omega_j) &= 0 \quad , \forall j, |j-i| > \Delta m \end{aligned} \right\} \quad (4.1.33)$$

Desde el punto de vista del segundo formalismo. La discretización puede plantearse como un proceso en el cual se sustituye el dominio de variación continua del ángulo ϕ por una serie de intervalos definidos mediante los ángulos auxiliares γ_k :

$$\left. \begin{aligned} \frac{k}{m} &= \gamma_r^{-1} \int_0^{\gamma_k} \exp [-\beta V_r(\varphi)] d\varphi \\ k &= 0, 1, \dots, m \end{aligned} \right\} \quad (4.1.34)$$

El intervalo k se define como $[\gamma_{k-1}, \gamma_k]$. A partir de estos intervalos se definen los ángulos $\langle \phi \rangle_k$, representativos de cada intervalo como:

$$\langle \phi \rangle_k = \frac{\int_{\gamma_{k-1}}^{\gamma_k} \exp [-\beta V_r(\varphi)] \varphi d\varphi}{\int_{\gamma_{k-1}}^{\gamma_k} \exp [-\beta V_r(\varphi)] d\varphi} \quad (4.1.35)$$

De este modo se puede establecer una relación entre cada ángulo en el continuo con un ángulo discreto que lo representará en la simulación. Escribiendo la transformación realizada como:

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi(\phi) \\ \psi(\phi) &= \langle \phi \rangle_k \iff \phi \in [\gamma_{k-1}, \gamma_k] \end{aligned} \right\} \quad (4.1.36)$$

Donde la función ψ adopta los valores discretos $\langle \phi \rangle_k$ definidos anteriormente, en función del intervalo $[\gamma_{k-1}, \gamma_k]$ en el que está contenido ϕ (véanse figuras 4.1.1-4.1.3).

Este segundo formalismo permite entender mejor el significado físico de la aproximación que se realiza al utilizar la

representación discreta. Si $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$ representan los ángulos de torsión de un sistema constituido por N moléculas de n-butano, la aproximación realizada es:

$$U^{LJ}(R^N, \Omega^N, \phi_1, \dots, \phi_N) = U^{LJ}(R^N, \Omega^N, \psi(\phi_1), \dots, \psi(\phi_N)) \quad (4.1.37)$$

La bondad de esta aproximación dependerá, obviamente, del número de puntos discretos utilizados, al aumentar éste mejora la concordancia ($\psi(\phi) \rightarrow \phi$). Por otra parte, debido al procedimiento utilizado en la definición de los intervalos, la anchura de éstos es menor (y por tanto la concordancia entre ψ y ϕ es mejor) en las zonas de mayor probabilidad del ángulo torsional para la molécula aislada (que son básicamente las mismas que para el estado líquido, como se verá en secciones posteriores). El propio algoritmo de simulación, por tanto favorece la eficacia del tratamiento aproximado que se introduce al discretizar los ángulos.

Teniendo en cuenta la forma de la función de partición configuracional (ecuación 4.1.15) y la aproximación de discretización (ecuación 4.1.37) se puede escribir la expresión para el valor medio de una propiedad, A, como:

$$\langle A \rangle = Z_{\psi}^{-1} \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_{\phi^N} d\phi^N \exp[-\beta U^{LJ}(R^N, \Omega^N, \psi^N(\phi^N))] A$$

4. MOLECULAS FLEXIBLES

$$\prod_{k=1}^N \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi_k)] A(R^N, \Omega^N, \phi^N) \quad (4.1.38)$$

Si la densidad de puntos discretos en los ángulos conformacionales es suficientemente representativa del comportamiento del continuo, el valor medio $\langle A \rangle$ podrá calcularse como:

$$\langle A \rangle = Z_{\psi}^{-1} \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_{\phi^N} d\phi^N \exp[-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \psi^N(\phi^N))] \prod_{k=1}^N \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi_k)] A(R^N, \Omega^N, \psi^N(\phi^N)) \quad (4.1.39)$$

El valor de Z_{ψ} que se incluye en las dos ecuaciones anteriores se define como:

$$Z_{\psi} = \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_{\phi^N} d\phi^N \exp[-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \psi^N(\phi^N))] \prod_{k=1}^N \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi_k)] \quad (4.1.40)$$

En general resulta más sencillo calcular los valores medios de las propiedades estáticas a partir de la ecuación (4.1.39), ya que en la simulación se trabaja directamente con los ángulos ψ_i .

Para profundizar más en el significado físico de la

aproximación discreta consideremos dos posibles valores del ángulo torsional: φ_1 y φ_2 . Si tales ángulos pertenecen al mismo intervalo de discretización se verificará:

$$\psi(\varphi_1) = \psi(\varphi_2) \quad (4.1.41)$$

La relación de probabilidades entre ambos ángulos se puede obtener integrando la función de probabilidad de la aproximación discreta sobre las variables externas y sobre N-1 ángulos de torsión:

$$\rho(R^N, \Omega^N, \phi^{N-1}, \phi_N) = \exp[-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \psi^{N-1}(\phi^{N-1}), \psi(\phi_N))] \\ \prod_{k=1}^{N-1} \exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi_k)] \{ Z_{\psi}^{-1} \exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi_N)] \} \quad (4.1.42)$$

Integrando sobre todas las coordenadas externas, y sobre las coordenadas internas de N-1 moléculas se obtiene:

$$\rho(\phi_N) \approx \{ Z_{\psi}^{-1} \exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi_N)] \} Z_{\psi}^* (\psi(\phi_N)) \quad (4.1.43)$$

Donde $Z_{\psi}^* (\psi(\phi_N))$ es:

$$Z_{\psi}^* (\psi(\phi_N)) = \int_{R^N} dR^N \int_{\Omega^N} d\Omega^N \int_{\phi^{N-1}} d\phi^{N-1} \exp[-\beta U^L(R^N, \Omega^N, \psi^{N-1}(\phi^{N-1}), \psi(\phi_N))]$$

$$\prod_{k=1}^{N-1} \exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi_k)] \quad (4.1.44)$$

Como la función Z_{ψ}° depende de ϕ_N a través de ψ , para dos ángulos torsionales, φ_1 y φ_2 pertenecientes al mismo intervalo la relación de probabilidades será:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\rho(\varphi_1)}{\rho(\varphi_2)} &= \frac{\exp[-\beta V^{\text{tors}}(\varphi_1)]}{\exp[-\beta V^{\text{tors}}(\varphi_2)]} \\ \psi(\varphi_1) &= \psi(\varphi_2) \end{aligned} \right\} \quad (4.1.45)$$

Este resultado permite establecer otra consecuencia de la discretización, y es que se considera que la influencia de las fuerzas intermoleculares sobre la distribución conformacional es la misma para todos los ángulos pertenecientes a un mismo intervalo. De este modo la expresión más adecuada para calcular la energía intramolecular es:

$$\left. \begin{aligned} U^{\text{intra}} &= \sum_{i=1}^n \rho_{\psi}(\psi_i) \langle V^{\text{tors}}(\varphi) \rangle_i \\ \langle V^{\text{tors}}(\varphi) \rangle_i &= \frac{\int_{\gamma_{i-1}}^{\gamma_i} \exp[-\beta V_r(\varphi)] V^{\text{tors}}(\varphi) d\varphi}{\int_{\gamma_{i-1}}^{\gamma_i} \exp[-\beta V_r(\varphi)] d\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (4.1.46)$$

Como ya se comentó anteriormente desde el punto de vista práctico resulta más directo el cálculo de propiedades *intermoleculares* (energía intermolecular, presión) utilizando la ecuación (4.1.39) en lugar de (4.1.38), sin embargo mediante la expresión (4.1.45) se pueden relacionar ambas vías de promediado. Tal refinamiento no tiene importancia en el contexto de este trabajo, ya que el número de conformeros discretos empleados en el cálculo no afecta al tiempo de cálculo, pero puede resultar adecuado en otro tipo de procedimientos de simulación que aproximan situaciones continuas mediante la utilización de conformaciones moleculares discretas.

Todos los desarrollos anteriores se simplifican en el caso particular en el que el ángulo de prueba ϕ , se genera con una cierta función densidad de probabilidad $P_r(\phi)$ sobre todo el intervalo de definición; esta situación puede ser descrita como:

$$P_r(\phi) = \frac{\exp \{-\beta V_r(\phi)\}}{Z_r} \quad (4.1.47)$$

$$\Delta\omega = 1/2 \quad (4.1.48)$$

$$\int_{\phi_0 - \Delta\phi^-}^{\phi_0} P_r(\phi) d\phi + \int_{\phi_0}^{\phi_0 + \Delta\phi^+} P_r(\phi) d\phi = \int_{\phi_0 - \Delta\phi^-}^{\phi_0 + \Delta\phi^-} P_r(\phi) d\phi = 1 \quad (4.1.49)$$

4. MOLECULAS FLEXIBLES

Teniendo en cuenta la condición de normalización utilizada para $P_r(\phi)$ y la periodicidad de ϕ se cumplirá:

$$\phi_0 + \Delta\phi^+ - (\phi_0 - \Delta\phi^-) = \Delta\phi^+ + \Delta\phi^- = 2\pi \quad (4.1.50)$$

Esta elección elimina, por tanto, el problema del cálculo de los valores $\Delta\phi^+$ y $\Delta\phi^-$. Este planteamiento se ha utilizado en algunas de las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo (secciones 5.2, 5.3 y 5.4). En la sección 4.2 aparece la discusión de la misma idea aplicada en una situación ligeramente diferente.

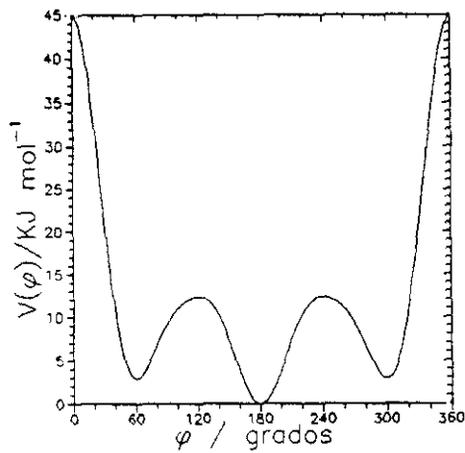


FIGURA 4.1.1 POTENCIAL TORSIONAL PARA EL N-BUTANO

4. MOLECULAS FLEXIBLES

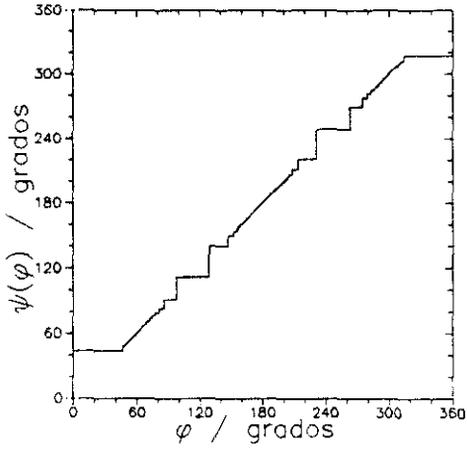


FIGURA 4.1.2 DISCRETIZACION DEL ANGULO DE TORSION

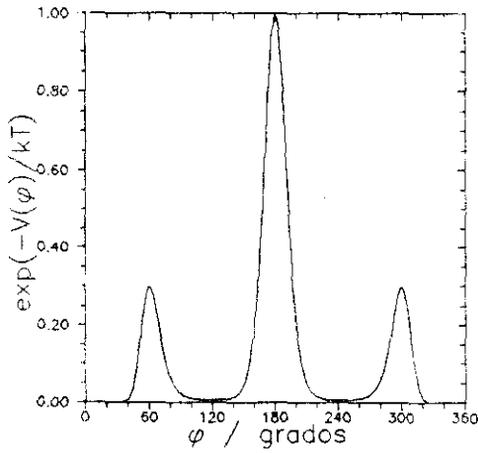


FIGURA 4.1.3 DISTRIBUCION DE ANGULOS TORSIONALES PARA EL N-BUTANO (GAS IDEAL)
(T=291.6 K)

Después de esta prolija descripción del método de muestreo de ángulos conformacionales utilizado para solventar el problema de las barreras intramoleculares en la simulación, es conveniente fijar la atención en el efecto de las fuerzas intermoleculares en la eficiencia de los cálculos. Los cambios conformacionales pueden originar variaciones considerables en la forma de la molécula. Se hace preciso por tanto idear algún tipo de mecanismo que permita minimizar los impedimentos que la presencia de moléculas vecinas puede originar en la rapidez de los cambios conformacionales.

Para explicar las variaciones de las posiciones atómicas al efectuar un movimiento conformacional es adecuado introducir un sistema de referencia molecular. Dadas las coordenadas de los átomos en el sistema de referencia del laboratorio se obtendrán las expresiones para la posición y orientación moleculares. La *posición molecular*, R , vendrá definida por las coordenadas del origen del sistema de ejes moleculares en el sistema de referencia del laboratorio. En este trabajo se definió R para los sistemas *n*-butano (modelo simplificado) y 1,2 dicloroetano como:

$$R = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 R_i \quad (4.1.51)$$

Donde R_i representa las coordenadas cartesianas del centro de interacción i en el sistema de referencia del laboratorio. El

4. MOLECULAS FLEXIBLES

sistema de ejes moleculares (que se denotarán como a, b y c) se definió considerando la simetría molecular. La dirección y sentido del eje a vienen determinados por el vector entre las posiciones de los grupos metilo de la molécula:

$$a = \frac{R_1 - R_4}{|R_1 - R_4|} \quad (4.1.52)$$

El modelo empleado en este trabajo para el butano presenta interesantes características de simetría, existiendo un eje de simetría de orden 2 (C_2) para todos los valores del ángulo ϕ . Las configuraciones planas (*cis* y *trans*) presentan simetría de mayor orden. El vector director del eje de simetría C_2 , que se toma como eje c en el sistema de referencia molecular puede evaluarse (excepto para el conformero *trans*, $\phi = 180^\circ$) mediante la ecuación:

$$c = \frac{R_2 + R_3 - R_1 - R_4}{|R_2 + R_3 - R_1 - R_4|} \quad (4.1.53)$$

Pueden escribirse definiciones alternativas que incluyan el caso del conformero *trans*, por ejemplo:

$$c = \frac{(R_1 - R_4) \times (R_2 - R_3)}{|(R_1 - R_4) \times (R_2 - R_3)|} \quad (4.1.54)$$

Esta definición no es válida para el conformero *cis* ($\phi=0^\circ$), donde los vectores $(R_1 - R_4)$ y $(R_2 - R_3)$ son paralelos. Obviamente los

ejes a y c son ortogonales. El vector director b del tercer eje se obtiene como:

$$b = a \times c \quad (4.1.55)$$

Las coordenadas de los grupos en el sistema de referencia molecular vienen dadas como:

$$\left. \begin{aligned} R_1^0 &= a_1 a + b_1 b + c_1 c \\ R_2^0 &= a_2 a + b_2 b + c_2 c \\ R_3^0 &= -a_2 a - b_2 b + c_2 c \\ R_4^0 &= -a_1 a - b_1 b + c_1 c \end{aligned} \right\} \quad (4.1.56)$$

Los coeficientes anteriores vienen dados, en función del ángulo de torsión ϕ , $\phi \in [0, 2\pi)$, para el caso del n -butano como:

$$a_1 = \frac{b}{2} [(1 - 2 \cos\theta)^2 + 2 \sin^2\theta (1 - \cos\phi)]^{1/2} \quad (4.1.57)$$

$$a_2 = \frac{b}{2} \frac{1 - 2 \cos\theta}{[(1 - 2 \cos\theta)^2 + 2 \sin^2\theta (1 - \cos\phi)]^{1/2}} \quad (4.1.58)$$

$$b_1 = 0 \quad (4.1.59)$$

$$b_2 = \frac{b}{2} \frac{[2 \sin^2\theta (1 - \cos\phi)]^{1/2}}{[(1 - 2 \cos\theta)^2 + 2 \sin^2\theta (1 - \cos\phi)]^{1/2}} \quad (4.1.60)$$

4. MOLECULAS FLEXIBLES

$$c_1 = - \frac{b \operatorname{sen}\theta}{2} \cos(\phi/2) \quad (4.1.61)$$

$$c_2 = - c_1 \quad (4.1.62)$$

Donde b y θ son respectivamente la distancia y ángulo de enlace entre los grupos que definen la molécula.

En la figura 4.1.4 y 4.1.5 se representan las posiciones de los grupos en el sistema de coordenadas molecular para algunas de las conformaciones representativas.

Una vez formulado el sistema de ejes cartesianos moleculares, la manera de construir las coordenadas de una cierta molécula en una configuración de prueba es evidente y consiste simplemente en calcular las nuevas posiciones atómicas manteniendo los ejes moleculares fijos respecto del sistema de referencia del laboratorio. Sin embargo este hecho origina una discontinuidad al cruzar la barrera *cis*, por otra parte esta elección de coordenadas da lugar a desplazamientos considerables de los grupos metileno en las transiciones entre los dos conformeros *gauche*. Para evitar esta situación se incorporó un giro externo adicional de 180° alrededor del eje molecular 'a' para construir las configuraciones de prueba en las que el ángulo conformacional variaba más de 180° (considerando $\phi \in [0, 2\pi]$, véase figura 4.1.6), comprobándose un considerablemente incremento en el número de transitos $g^+ \rightleftharpoons g^-$

(véase sección 5.1). Esta combinación de movimientos internos y externos cumple el criterio de reversibilidad microscópica.

El muestreo de los grados de libertad externos (traslación y rotación molecular) se llevó a cabo mediante procedimientos estándar, no se incluyó ningún tipo de muestreo preferencial ($\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$). La generación de una configuración de prueba mediante un movimiento translacional se realizó mediante el procedimiento habitual de situar la nueva posición del centro de masas molecular al azar, con probabilidad uniforme en un cubo alrededor de la posición de partida (ver sección 3.1.1). El procedimiento para realizar rotaciones moleculares consistió en la generación de un eje de giro al azar, así como un ángulo de giro aleatorio, uniformemente distribuido en un cierto intervalo $(-\Delta\xi, \Delta\xi)$ (sección 3.1.1 y anexo F).

En la generación de una nueva configuración de prueba es posible combinar movimientos de traslación, rotación molecular y rotación interna, sin embargo en este trabajo se prefirió llevar a cabo los distintos tipos de movimiento de manera independiente, de este modo se facilita la tarea de controlar los parámetros que definen los distintos procesos y ajustarlos convenientemente para optimizar el rendimiento de la simulación.

El procedimiento de simulación utiliza secuencias de movimientos para combinar los procesos de traslación, rotación molecular y rotación interna. Un ejemplo de secuencia utilizado es 3-3-4, esto implica tres intentos de movimiento translacional,

4. MOLECULAS FLEXIBLES

posteriormente tres intentos de rotación molecular y, finalmente cuatro intentos de cambio conformacional.

En las secciones 5.1 y 5.2 se incluyen los detalles y resultados de las simulaciones llevadas a cabo mediante el procedimiento expuesto en esta sección.

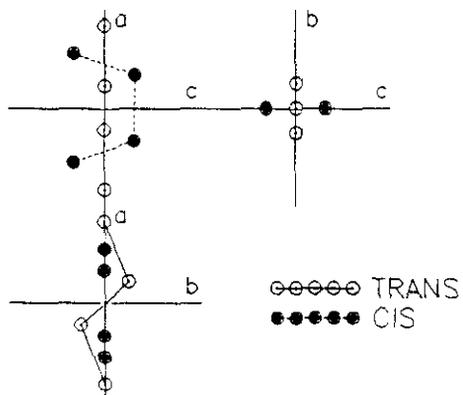


FIGURA 4.1.4 REPRESENTACION DE LAS CONFORMACIONES CIS Y TRANS SOBRE LOS EJES MOLECULARES

4. MOLECULAS FLEXIBLES

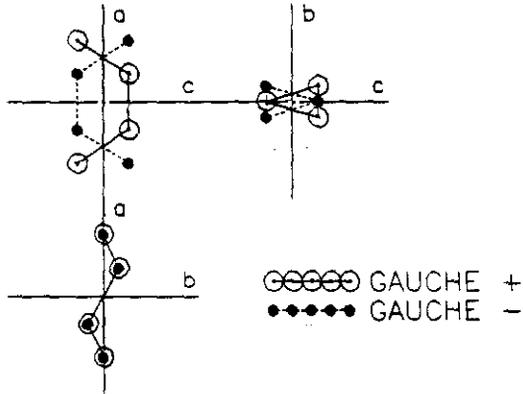


FIGURA 4.1.5 REPRESENTACION DE LOS CONFORMEROS g^+ Y g^- SOBRE LOS EJES MOLECULARES

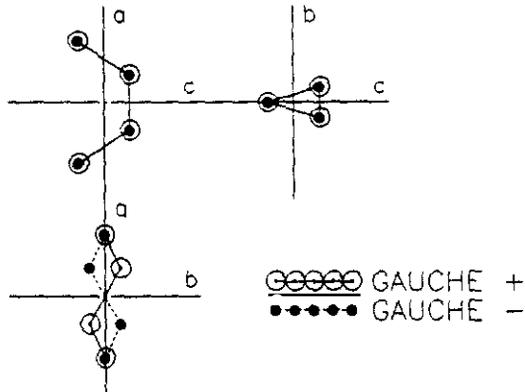


FIGURA 4.1.6 CAMBIO DE LA ORIENTACION MOLECULAR EN UN MOVIMIENTO INTERNO
 $g^+ \rightleftharpoons g^-$

4.2 METODOS DE REPTACION

El término reptación^{3,4,93-95} indica un cierto tipo de procedimientos utilizados en simulaciones por Monte Carlo para construir configuraciones de prueba. Su aplicación fundamental se da en el campo de simulación de cadenas lineales, bien sea en modelos de polímeros en red³ o sistemas de cadenas en el continuo. Tienen especial importancia ya que, a menudo, en situaciones de gran empaquetamiento permiten el muestreo conformacional de moléculas flexibles. En situaciones de alta densidad otros procedimientos pierden eficiencia de manera notable³.

La aplicación del algoritmo para una cadena lineal se puede explicar con los siguientes pasos:

1. Elección al azar de uno de los grupos extremos de la cadena.
2. Eliminación del citado grupo.
3. Adición de un nuevo grupo en el otro extremo de la cadena, teniendo en cuenta las características particulares del sistema concreto³ (posibles ligaduras, sistemas en red, etc)
4. Aplicación de los tests adecuados (según cada caso) de aceptación o rechazo de la nueva configuración.

En este trabajo se han realizado diversas simulaciones mediante métodos de Monte Carlo aplicando técnicas de reptación en

la generación de configuraciones de prueba. Los sistemas estudiados fueron moléculas de *n*-alcanos. Con el objeto de estudiar la influencia de la densidad en la estructura intramolecular se efectuaron simulaciones para sistemas con varias cadenas con condiciones periódicas de contorno (representando la fase líquida) así como simulaciones para una molécula aislada (situación de gas ideal). El modelo de potencial utilizado fue el propuesto por Ryckaert y Bellemans (ver sección 2.1); En este modelo se consideran distancias y ángulos de enlace fijos, sin embargo los ángulos de torsión pueden variar de forma continua (ver sección 1.2). Al analizar el problema en coordenadas internas se demuestra¹⁸ (anexo D) que para el modelo de *ligaduras flexibles* el jacobiano de la transformación no depende de los ángulos de torsión. Existen diversas posibilidades para la construcción de configuraciones de prueba atendiendo al modelo utilizado en este trabajo; un posible esquema es el de generar el nuevo ángulo torsional con probabilidad uniforme en el intervalo $[0, 2\pi]$, sin embargo la existencia de la parte torsional del potencial intramolecular condiciona de manera notable la efectividad de tal método, ya que la distribución de ángulos de torsión en el equilibrio está considerablemente localizada alrededor de las posiciones de los mínimos de energía del potencial de torsión. Es por ello, que gran cantidad de configuraciones de prueba generadas mediante una elección uniforme del ángulo torsional de prueba serían rechazadas por efecto del citado potencial de torsión. De

4. MOLECULAS FLEXIBLES

acuerdo con las ideas desarrolladas en la sección (3.1.1) resultaría interesante introducir de algún modo información adicional en el método de muestreo para mejorar la eficiencia. Una manera sencilla de hacerlo es recurrir a una elección del ángulo de torsión de prueba con probabilidad no uniforme, $\alpha(\phi)$, que tenga en cuenta los rasgos más importantes de la distribución de ángulos de torsión en el equilibrio. En este trabajo se utilizó:

$$\alpha(\phi) = c \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\phi)] \quad , \quad \phi \in [0, 2\pi] \quad (4.2.1)$$

Donde c es simplemente una constante de normalización. Esta elección de la función α es no simétrica (ver sección 3.1.1); la probabilidad de elegir una cierta configuración j (caracterizada por la inclusión de un nuevo ángulo torsional ϕ_j en uno de los extremos de la cadena y la eliminación de otro cierto ángulo ϕ_i en el otro extremo) como configuración de prueba a partir de la configuración i es diferente a la probabilidad de elegir i como configuración de prueba a partir de la configuración j .

Este hecho, según se comentó en la sección 3.1, ha de tenerse en cuenta al construir el criterio de aceptación de movimientos. El criterio de *reversibilidad microscópica* establece la relación:

$$\frac{A_{ij}}{A_{ji}} = \frac{\rho_j \alpha_{ji}}{\rho_i \alpha_{ij}} \quad (4.2.2)$$

La relación entre probabilidades de las configuraciones j e i puede escribirse como:

$$\rho_j/\rho_i = \exp \left\{ -\beta [U^{IJ}(j) - U^{IJ}(i) + U^{\text{tors}}(j) - U^{\text{tors}}(i)] \right\} \quad (4.2.3)$$

$$\rho_j/\rho_i = \exp \left\{ -\beta \Delta U_{ij}^{IJ} - \beta \Delta U_{ij}^{\text{tors}} \right\} \quad (4.2.4)$$

La relación entre probabilidades *a priori*, teniendo en cuenta la ecuación (4.2.1) y las características del modelo de potencial utilizado, resulta ser:

$$\alpha_{ij}/\alpha_{ji} = \exp \left\{ -\beta \Delta U_{ij}^{\text{tors}} \right\} \quad (4.2.5)$$

La relación de aceptaciones será por tanto:

$$\Lambda_{ij}/\Lambda_{ji} = \exp \left\{ -\beta \Delta U_{ij}^{IJ} \right\} \quad (4.2.6)$$

A diferencia de lo que sucede para el n -butano (en el modelo de Ryckaert y Bellemans) para los sistemas constituidos por moléculas de n -alcanos de mayor longitud de cadena la energía de interacción intramolecular no viene exclusivamente determinada por los términos de U^{tors} (sección 2.1). La estructura intramolecular en el caso del gas ideal depende también de los términos de

4. MOLECULAS FLEXIBLES

interacción intramoleculares de tipo Lennard-Jones. Estos términos contribuyen a una mayor estabilidad de ángulos de rotación interna de tipo *trans*, este hecho se debe, entre otros motivos a que las interacciones LJ dificultan considerablemente la presencia de secuencias $G^+ G^-$ en las cadenas. Este efecto provoca, por otra parte, distintas distribuciones de probabilidad para los ángulos de torsión en función de sus posiciones dentro de la cadena. Podrían plantearse cambios en las funciones α_{ij} para tener en cuenta este efecto, sin embargo los cambios que aparecen en las poblaciones conformacionales al tener en cuenta las interacciones intramoleculares de tipo van der Waals, en las condiciones de temperatura estudiadas en este trabajo, no son excesivos, por lo que pareció adecuada la elección expresada en la ecuación (4.2.1) para las funciones α . Por otra parte, tal elección simplifica de manera notable la interpretación del método: La influencia de las interacciones de torsión en la probabilidad de una cierta configuración se tiene en cuenta en el método de generación de configuraciones de prueba, mientras que los efectos de los términos LJ se consideran según el procedimiento estándar en algoritmos Metropolis-Monte-Carlo. A menudo en simulación mediante técnicas de *reptación* se incluyen movimientos adicionales. Es frecuente encontrar en la literatura esquemas que combinan la *reptación* con movimientos moleculares globales de translación y rotación⁹¹, la necesidad de estos movimientos es obvia para

modelos que trabajan en el continuo desde el punto de vista de las translaciones y orientaciones moleculares, pero que modelan los cambios conformacionales mediante la utilización de un conjunto discreto de conformaciones internas representativas^{1,96}.

El procedimiento utilizado para la simulación de *n*-alcanos en estado líquido consistió en la generación de una serie de ciclos de simulación. En cada ciclo se generó una configuración de reptación de prueba para cada molécula, esto se llevo a cabo de manera secuencial (sin elegir aleatoriamente la cadena a mover).

4.2.1 ANALISIS DE EFICIENCIA EN METODOS DE REPTACION

Los métodos de reptación empleados para simular sistemas constituidos por cadenas moleculares difieren sustancialmente de otros tipos de técnicas aplicadas en la simulación de fluidos moleculares mediante técnicas de Monte Carlo.

En los *experimentos* de simulación mediante reptación llevados a cabo en este trabajo no se incluyeron movimientos moleculares globales de translación o rotación. Aunque en principio el muestreo de tales grados de libertad se realiza implícitamente en el proceso de reptación (cuando no se utiliza un conjunto de conformaciones discretas), los términos de energía intramolecular del potencial de interacción restringen de manera notable los posibles valores que las coordenadas internas (ángulos de torsión) pueden adoptar. Este hecho puede incidir en la eficiencia del muestreo del espacio fásico configuracional. Es por ello necesario analizar detalladamente la calidad del muestreo que, para los grados de libertad externos, lleva a cabo esta técnica de simulación.

Por otra parte, las situaciones de alta densidad para líquidos constituidos por cadenas flexibles pueden dificultar de modo notable, como ya se comentó en secciones precedentes, el muestreo de los grados de libertad internos. La generación de

configuraciones de prueba se basa en la modificación de los extremos de las cadenas, manteniéndose la estructura de las zonas más internas de la molécula, por tanto el proceso de simulación ha de permitir la difusión hacia el interior de la cadena de los nuevos ángulos conformacionales generados en los extremos, a fin de que el muestreo de la estructura intramolecular sea eficiente.

Para llevar a cabo el análisis de la eficiencia en el muestreo de los distintos tipos de grados de libertad de estos sistemas se utilizaron diversas funciones de autocorrelación sobre las trayectorias generadas en las simulaciones. Estas funciones son en algunos casos análogas a las utilizadas en el cálculo de propiedades dinámicas en métodos de simulación por Dinámica Molecular.

Los procesos de translación molecular fueron analizados mediante el cálculo del desplazamiento cuadrático medio molecular, Z^2 , como función del número de ciclos de simulación:

$$Z^2(t) = \langle |R_0(k+t) - R_0(k)|^2 \rangle \quad (4.2.1.1)$$

$R_0(k)$ es el vector posición del centro de masas de la molécula a en el ciclo de simulación ' k '. A los efectos del cálculo el promediado anterior se realiza sobre todas las moléculas del sistema utilizando un conjunto de ' M ' configuraciones generadas en la simulación separadas por un cierto número de

4. MOLECULAS FLEXIBLES

ciclos Δt . El desplazamiento cuadrático medio se calcula por tanto como:

$$Z^2(j\Delta t) = \frac{1}{N(M-j)} \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^{M-j} \left\{ R_a(i\Delta t) - R_a((i+j)\Delta t) \right\}^2 \quad (4.2.1.2)$$

$j = 0, 1, \dots, M-1$

En esta ecuación N es el número de moléculas, M el número de configuraciones utilizadas y Δt el intervalo de separación (en ciclos de reptación) entre configuraciones sucesivas.

Para examinar la capacidad de muestreo de los grados de libertad internos de las moléculas se definió una función de autocorrelación para el mecanismo de reptación, F_r . Considérese una cierta cadena lineal constituida por N_g grupos, en la que a cada uno de los grupos se le asigna una cierta etiqueta, e_i , que lo identifica. Sea E el vector que relaciona cada posición de la cadena con la etiqueta del grupo que la ocupa. En la situación inicial pueden definirse las etiquetas de tal manera que coincidan con la posición del grupo en la cadena. Esta situación estará representada por el vector E^0 .

$$E^0 = \{ 1, 2, 3, \dots, N_g-1, N_g \} \quad (4.2.1.3)$$

Un posible movimiento de reptación puede dar lugar a la eliminación del grupo terminal en uno de los extremos y a su inclusión en el otro extremo de la cadena. Sea ese grupo el representado en el vector E^0 con la etiqueta ' N_s '. Este cambio puede representarse como la transformación desde el vector inicial E^0 a un nuevo vector E^1 , que para el ejemplo anterior tendrá la forma:

$$E^1 = \{ N_s, 1, 2, \dots, N_s-2, N_s-1 \} \quad (4.2.1.4)$$

Dadas las etiquetas iniciales, los sucesivos vectores E generados vendrán unívocamente caracterizados por la etiqueta del grupo que ocupa la primera posición de la cadena, $E=e_j$. Utilizando este planteamiento puede construirse la función F_r según la ecuación:

$$F_r(t) = \langle \cos \left\{ \frac{2\pi}{N_s} [E_0(k+t) - E_0(k)] \right\} \rangle \quad (4.2.1.5)$$

En esta ecuación $E_0(j)$ simboliza la etiqueta del grupo que ocupa la primera posición de la cadena a en el ciclo de simulación ' j '. De modo análogo a como se hizo para el desplazamiento cuadrático medio, el proceso de cálculo de F_r se expresa más adecuadamente mediante la ecuación:

4. MOLECULAS FLEXIBLES

$$F_r(j\Delta t) = \frac{1}{N(M-j)} \sum_{s=2}^M \sum_{l=1}^{M-j} \cos \left\{ \frac{2\pi}{N_s} [E_0(i\Delta t) - E_0((i+j)\Delta t)] \right\} \quad \left. \vphantom{F_r(j\Delta t)} \right\} \quad (4.2.1.6)$$

$j = 0, 1, \dots, M-1$

Esta definición cumple con los requisitos exigibles a una función de auto-correlación normalizada⁴: $F_r(0)=1$, y $F_r(t)=0$ cuando no existe correlación entre las etiquetas del extremo de una cierta cadena para configuraciones separadas por t ciclos de simulación.

La definición (4.2.1.5) puede parecer un tanto arbitraria. Teniendo en cuenta la *periodicidad* del proceso de reptación se puede plantear un isomorfismo entre el cambio de etiqueta del primer grupo de la cadena y el movimiento estocástico de una partícula en una red periódica monodimensional con N_s nudos en la celdilla fundamental. Las coordenadas de los nudos en una celdilla fundamental de longitud unidad serán:

$$x_k = \frac{k-1}{N_s} \quad , \quad k = 1, N_s \quad (4.2.1.7)$$

Supóngase que en un instante inicial τ_0 la partícula se encuentra localizada en la posición x_0 ; al cabo de un cierto tiempo t la probabilidad de que la partícula esté situada en una cierto nudo de la red podrá expresarse mediante una cierta función

periódica en el espacio $\rho(x_k, t)$, esta probabilidad podrá desarrollarse en serie de Fourier.

$$\rho(x_k, t) = a_0 + \sum_i \{a_i \cos(2i\pi x_k) + b_i \text{sen}(2i\pi x_k)\} \quad (4.2.1.8)$$

Donde los coeficientes del desarrollo dependen del tiempo. Suponiendo que la probabilidad de que la partícula se mueva hacia a la derecha es igual a la de que se mueva hacia la izquierda la función ρ será par (dada la periodicidad del sistema), con lo que los coeficientes b_i serán nulos, la función ρ podrá desarrollarse como:

$$\rho(x_k, t) = \sum_{i=0}^{N_c-1} a_i(t) \cos(2i\pi x_k) \quad (4.2.1.9)$$

El número de coeficientes del desarrollo, N_c , será como máximo igual al número de puntos independientes:

$$\left. \begin{aligned} N_c &= (N_s+2)/2, & N_s &= 2, 4, \dots \\ N_c &= (N_s+1)/2, & N_s &= 1, 3, \dots \end{aligned} \right\} \quad (4.2.1.10)$$

Los coeficientes a_i se obtendrían⁹⁷ como:

$$a_i(t) = \sum_{k=0}^{N_s-1} \rho(x_k, t) \cos(2i\pi x_k) \left[\sum_{k=0}^{N_s-1} \cos^2(2i\pi x_k) \right]^{-1} \quad (4.2.1.11)$$

4. MOLECULAS FLEXIBLES

Quando la probabilidad ρ está uniformemente distribuida sobre todos los puntos de la red:

$$\rho_k = 1/N_c \quad , \quad k = 0, 1, \dots, N_c-1 \quad (4.2.1.12)$$

Se verifica:

$$\sum_{k=0}^{N_c-1} \rho(x_k, t) \cos(2\pi i x_k) = 0 \quad , \quad i=1, 2, \dots, N_c-1 \quad (4.2.1.13)$$

En la situación inicial (partícula localizada en x_0):

$$\sum_{k=0}^{N_c-1} \rho(x_k, 0) \cos(2\pi i x_k) = \rho(x_0, 0) = 1 \quad , \quad i=1, 2, \dots, N_c-1 \quad (4.2.1.14)$$

Teniendo en cuenta la igualdad anterior, será posible definir funciones de autocorrelación de reptación de diferentes ordenes:

$$F_{r,i}(t) = \sum_{k=0}^{N_c-1} \rho(x_k, t) \cos(2\pi i x_k) \quad (4.2.1.15)$$

En este trabajo se utilizó la función de orden 1 (ecuación (4.2.1.5)).

El muestreo de las orientaciones moleculares se realizó definiendo una función de autocorrelación *orientacional*. El método habitual para definir tal función consiste en elegir un cierto vector representativo de la molécula, y observar las variaciones de éste al realizar sucesivos pasos de simulación⁹⁸. La elección ha de hacerse teniendo en cuenta la geometría molecular, frecuentemente el vector característico se escoge con la dirección del eje principal de inercia con menor momento de inercia asociado.

En este trabajo se utilizó el vector entre grupos extremos de la cadena, \mathbf{R}^{E-E} . Teniendo en cuenta las condiciones termodinámicas, el modelo de potencial y las longitudes de cadena utilizadas, las conformaciones de los *n*-alcanos son preferentemente estiradas (véase sección 5.3) y por ello el vector \mathbf{R}^{E-E} representa de manera adecuada la dirección en la cual los cambios orientacionales están más impedidos en situaciones de alta densidad. Para estudiar las correlaciones orientacionales entre configuraciones sucesivas de una misma molécula se utilizó la función $F_0(t)$, definida a partir del coseno del ángulo entre los vectores extremo-extremo de una cierta molécula para dos configuraciones separadas por 't' ciclos de simulación:

$$F_0(t) = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \left(\mathbf{R}_a^{E-E}(k+t), \mathbf{R}_a^{E-E}(k) \right) - 1/2 \right\rangle \quad (4.2.1.16)$$

Desde el punto de vista del cálculo la expresión utilizada para evaluar el promedio anterior, utilizando las convenciones de notación definidas para el desplazamiento cuadrático medio, es:

$$F_0(j\Delta t) = \left[\frac{3/2}{N(N-j)} \sum_{s=1}^N \sum_{l=1}^{N-j} \frac{R^{EE}(l\Delta t) \cdot R^{EE}((l+j)\Delta t)}{|R^{EE}(l\Delta t)| |R^{EE}((l+j)\Delta t)|} \right] - \frac{1}{2}$$

$j = 0, 1, \dots, M-1$

(4.2.1.17)

Esta función tiene el valor $F_0=1$ para $j=0$ y el valor $F_0=0$ cuando las direcciones de los vectores extremo-extremo de las moléculas en dos configuraciones separadas por un cierto número de ciclos no están correlacionadas.

La elección de la función F_0 puede justificarse de modo análogo a como se hizo para F_r . En este caso las funciones para desarrollar adecuadamente la probabilidad de un cierto ángulo entre los vectores R^{EE} de una molécula para dos configuraciones separadas por un cierto número de ciclos de simulación son los polinomios de Legendre^{97,99} del coseno del ángulo. Eligiéndose la función de autocorrelación de orden 2 por la simetría de las cadenas.

5. RESULTADOS

5.1 N-BUTANO LIQUIDO (MODELO SIMPLIFICADO)

En este trabajo se han llevado a cabo diversas simulaciones para fluidos constituidos por moléculas de *n*-butano utilizando el modelo de potencial de Ryckaert y Bellemans (sección 2.1). Se realizaron simulaciones con los dos modelos de ligadura de coordenadas internas duras (ligaduras flexibles y ligaduras rígidas), estudiándose la eficiencia del procedimiento de simulación desarrollado, así como los efectos que el medio denso ocasiona en la estructura intramolecular.

En la tabla 5.1.1 se recogen los estados termodinámicos simulados.

Tabla 5.1.1

Estado	T/K	kT/ε	d/(kg m ⁻³)	ρσ ³
A	200.2	2.78	669.8	0.419
B	291.6	4.05	583.5	0.365
C	432.0	6.00	583.5	0.365

La elección de estos estados se realizó al objeto de comparar con resultados de Dinámica Molecular²³ existentes en la bibliografía. Los puntos normales de fusión, T_f , y ebullición, T_b .

del *n*-butano son : $T_f = 134.8$ K y $T_g = 272.7$ K [Referencia 100].

En todos los casos se utilizaron 64 moléculas de *n*-butano con condiciones de contorno periódicas. El procedimiento de simulación se encuentra recogido en detalle en la sección 4.1 de esta memoria. La configuración inicial de los sistemas para el caso de los modelos con *ligadura flexible* se construyó situando las coordenadas de *translación molecular* sobre las posiciones de una red cúbica simple⁴. Las orientaciones moleculares iniciales se generaron al azar, los ángulos de torsión se obtuvieron eligiendo aleatoriamente para cada molécula uno de los ángulos discretos, ψ_i (sección 4.1). Para los casos con *ligaduras rígidas* se partió de configuraciones de equilibrio obtenidas en las simulaciones con el modelo flexible. En ambos casos se procedió a equilibrar los sistemas, generándose para ello del orden de $3 \cdot 10^5$ configuraciones que no se utilizaron en el cálculo de las distintas propiedades. Se utilizaron como funciones $P_r(\varphi)$ (sección 4.1) las distribuciones correspondientes a la distribución de probabilidad para el gas ideal:

$$P_r(\varphi) \propto \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\varphi)] \quad (5.1.1)$$

para los sistemas con *ligadura flexible* y:

$$P_r(\varphi) \propto \exp [-\beta V^{\text{tors}}(\varphi)] [H^{\ddagger}(\varphi)]^{1/2} \quad (5.1.2)$$

5. RESULTADOS

para los sistemas con *ligaduras rígidas*. El término $H^f(\varphi)$ (anexos C,D y H, referencia 11), considerando masas iguales para todos los grupos y teniendo en cuenta los valores de las *ligaduras* para el modelo de Ryckaert y Bellemans (sección 2.1), adopta la forma:

$$H^f(\varphi) \propto 475 - 28 \cos\varphi - 222 \cos^2\varphi - 8 \cos^3\varphi + 8 \cos^4\varphi \quad (5.1.3)$$

Para analizar el equilibrio conformacional en términos de poblaciones de conformeros *gauche* y *trans* se utilizaron las siguientes definiciones:

$$X_{g+} = \frac{\int_0^{2\pi/3} \rho(\varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \rho(\varphi) d\varphi} \quad (5.1.4)$$

$$X_t = \frac{\int_{2\pi/3}^{4\pi/3} \rho(\varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \rho(\varphi) d\varphi} \quad (5.1.5)$$

$$\overline{X_{\psi}} = \frac{\int_0^{2\pi} \rho(\psi) d\psi}{\int_0^{2\pi} \rho(\psi) d\psi} \quad (5.1.6)$$

Siendo $\rho(\psi)$ la probabilidad de un cierto ángulo de torsión. En el caso particular del gas ideal las funciones $\rho(\psi)$ coinciden con las $P_r(\psi)$ (ecuaciones 5.1.1 y 5.1.2 para los modelos de *ligaduras flexibles* y *ligaduras rígidas* respectivamente). En todos los casos se utilizaron 180 *conformeros discretos* para representar el grado de libertad torsional de las moléculas. En los movimientos de *rotación interna* el ángulo de prueba ψ^* se eligió al azar, con probabilidad uniforme sobre todo el conjunto de valores discretos $\{\psi_i\}$. En la tabla 5.1.2 se presentan algunos detalles técnicos de las simulaciones llevadas a cabo para ambos modelos de ligaduras.

En la tabla 5.1.3. se presentan las poblaciones conformacionales obtenidas para ambos modelos, en los tres estados estudiados.

En la tabla 5.1.4 se comparan las fracciones de conformeros trans del líquido (obtenidas mediante simulación) con las correspondientes al gas ideal para el mismo modelo de energía intramolecular.

En la tabla 5.1.5 se presentan los resultados para las propiedades termodinámicas:

5. RESULTADOS

En la tabla 5.1.6 se comparan los resultados para el modelo con ligaduras rígidas con resultados bibliográficos de simulación por Dinámica Molecular:

Tabla 5.1.2

	A_f	B_f	C_f	A_r	B_r	C_r
N. config/ 10^6	2.0	2.025	2.0	2.0	2.0	2.0
%Trasl. [†]	30	30	30	30	30	30
%Rotac. [†]	30	25	30	30	25	30
%Intra. [†]	40	45	40	40	45	40
$\Delta X_{max}/nm$ [‡]	0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05
$\Delta \xi_{max}/grados$ [‡]	36.0	45.0	45.0	36.0	54.0	54.0
% A_{tras} [§]	43	46	42	43	46	41
% A_{rot} [§]	40	47	52	41	41	46
% A_{intra} [§]	57	57	56	54	55	55
% $A(g^{\pm} \rightarrow g^{\pm})$ [¶]	84.1	87.0	86.0	87.2	88.4	86.3
% $A(t \rightarrow t)$ [¶]	86.0	87.0	84.1	85.1	86.5	83.2
% $A(t \rightarrow g)$ [¶]	11.8	27.0	34.0	11.7	27.1	34.3
% $A(g \rightarrow t)$ [¶]	11.2	25.7	31.9	10.5	26.0	32.0
% $A(g^{\pm} \rightarrow g^{\mp})$ [¶]	35.2	52.3	56.3	36.0	51.9	56.4
$N_t(t \rightarrow g)/10^3$ [*]	16.8	55.1	65.6	17.4	57.1	66.6
$N_t(g \rightarrow t)/10^3$ [*]	16.8	55.1	65.6	17.4	57.1	66.6
$N_t(g \rightarrow g^{\mp})/10^3$ [*]	8.1	29.2	44.0	10.1	34.1	51.4

† Tanto por cierto de movimientos de cada tipo
‡ Desplazamientos máximos en un movimiento
§ Porcentajes de aceptación de los distintos tipos de movimiento
¶ Porcentajes de aceptación para los tránsitos conformacionales
* Número total de tránsitos entre conformeros

Tabla 5.1.3

	A_f	B_f	C_f	A_r	B_r	C_r
X_t	0.762(8)	0.647(6)	0.552(5)	0.722(8)	0.613(6)	0.511(5)
X_{g+}	0.119(5)	0.176(4)	0.224(3)	0.140(5)	0.191(5)	0.244(3)
X_{g-}	0.118(5)	0.176(4)	0.226(3)	0.137(5)	0.196(4)	0.245(3)

Tabla 5.1.4

	A_f	B_f	C_f	A_r	B_r	C_r
X_t^{11q}	0.762(8)	0.647(6)	0.552(5)	0.722(8)	0.613(6)	0.511(5)
X_t^{22q}	0.771	0.658	0.565	0.743	0.624	0.529

Tabla 5.1.5

	U_{inter}/ϵ	U_{intra}/ϵ	p/MPa
A_f	-39.40(4)	2.73(4)	11±4
B_f	-32.67(4)	4.21(4)	1±4
C_f	-30.77(4)	6.06(4)	95±3
A_r	-39.37(4)	2.95(5)	10±4
B_r	-32.70(4)	4.45(5)	2±3
C_r	-30.75(4)	6.39(4)	95±5

† Energías en unidades reducidas : $U^{\circ} = U/\epsilon$, $\epsilon = 598.6$ J

Tabla 5.1.6

	U_{inter}/ϵ	U_{intra}/ϵ	p/MPa	X_{Luna}
A _p MC	-39.37(4)	2.95(5)	10±4	0.722(8)
DM [†]	-39.38	3.050	17.2	0.713
B _p MC	-32.70(4)	4.45(5)	2±3	0.613(6)
DM [†]	-32.52	4.613	5.9	0.606(15)
DM [‡]	-32.71(1)	4.47(3)	1.7(5)	0.609(7)
C _p MC	-30.75(4)	6.39(4)	95±5	0.511(5)
DM [†]	-30.60	6.434	98.2	0.516

Energías en unidades reducidas: $U^* = U/\epsilon$, $\epsilon = 598.6 \text{ J mol}^{-1}$
[†] Referencia 23, en el original energías y presión no tienen incluidas las contribuciones de largo alcance
[‡] Referencia 78

Los resultados anteriores muestran la eficiencia del método de simulación desarrollado en este trabajo. El muestreo de la rotación interna es altamente eficaz, como se puede ver en el número de transiciones que tuvieron lugar entre los distintos conformeros, este número de tránsitos es considerablemente mayor que el obtenido en otras simulaciones por Monte Carlo utilizando procedimientos de tipo estándar⁸¹⁻⁸⁴. La precisión obtenida para las poblaciones conformacionales en el estado B es similar a la obtenida por Brown y Clarke⁷⁸ mediante simulación por Dinámica

Molecular. Comparando el *tiempo de relajación conformacional* calculado por los citados autores con el obtenido a partir de las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se puede estimar⁴ que el *gasto computacional* requerido para obtener resultados de similar precisión utilizando el método de muestreo desarrollado en este trabajo es del orden de la décima parte del requerido mediante Dinámica Molecular.

Como se puede ver por los resultados de la tabla 5.1.4 las poblaciones conformacionales de las fases líquida y gas ideal son bastante próximas, observándose en todos los casos un ligero desplazamiento hacia las conformaciones *trans*. Este resultado concuerda básicamente con el punto de vista de Flory^{1,82} sobre el efecto de la densidad en el equilibrio conformacional de cadenas lineales apolares.

5.1.1 EFECTO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Con el objetivo de estudiar los efectos de fuerzas repulsivas y atractivas en el equilibrio conformacional del *n*-butano se llevaron a cabo simulaciones con las contribuciones repulsivas del potencial intermolecular según la descomposición WCA⁷ del potencial:

$$\left. \begin{aligned}
 V_{ij}(R) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] + c & , R \leq 2^{1/6}\sigma \\
 &= 0 & , R > 2^{1/6}\sigma
 \end{aligned} \right\} (5.1.1.1)$$

Los sistemas con potencial intermolecular repulsivo se estudiaron utilizando el modelo de *ligaduras flexibles*. Los detalles técnicos de estas simulaciones son esencialmente idénticos a los reseñados en la sección 5.1. En la tabla 5.1.1.1 se recogen los estados simulados.

Tabla 5.1.1.1

Estado	T/K	kT/c	d/(kg m ⁻³)	$\rho\sigma^3$
A _f ^{r*P}	200.2	2.78	583.5	0.365
B _f ^{r*P}	291.6	4.05	583.5	0.365
C _f ^{r*P}	432.0	6.00	583.5	0.365

En la tabla 5.1.1.2 se presentan los resultados obtenidos para distintas propiedades, así como la comparación con resultados teóricos⁸⁰ obtenidos a partir de la minimización de la energía libre de Helmholtz respecto a la distribución conformacional, utilizando para ello una ecuación de estado para cuerpos convexos propuesta por Soublik¹⁰¹.

Tabla 5.1.1.2

	A_r^{rep}	B_r^{rep}	C_r^{rep}
U_{inter}/ϵ	3.50(3)	4.77(4)	6.48(4)
U_{intra}/ϵ	2.89(5)	4.38(3)	6.18(3)
$\beta p/p$	13.9(1)	12.3(1)	10.7(1)
$(\beta p/p)_{TEORIA}^\dagger$	13.8	12.2	10.9
$(X_{trans})_{gas}$	0.771	0.658	0.565
$(X_{trans})_{liq}$	0.729(6)	0.611(6)	0.528(5)
$(X_{trans})_{TEORIA}^\dagger$	0.687	0.603	0.515
$\epsilon = 598.6 \text{ J mol}^{-1}$			
† Referencia 80			

Comparando los resultados obtenidos para los sistemas con potencial intermolecular completo (sección 5.1) con los sistemas con el potencial repulsivo WCA se observa un comportamiento diferente de las poblaciones conformacionales. El efecto de las fuerzas repulsivas favorece el aumento de la fracción de

5. RESULTADOS

conórmeros *gauche* en la fase líquida respecto a las poblaciones en fase gaseosa. Este desplazamiento está parcialmente compensado por el efecto de las contribuciones atractivas al potencial intermolecular. Este mismo efecto ha sido observado recientemente¹⁰² mediante un desarrollo teórico de tipo perturbativo para un modelo del *n*-butano diferente al aquí considerado. Resultados obtenidos por D. Brown¹⁰³ mediante Dinámica Molecular para un modelo de *n*-butano semejante al utilizado en este trabajo, en el que en lugar de utilizar ángulos de enlace rígidos se incluyó un potencial armónico, confirman el distinto papel que en el equilibrio conformacional juegan las contribuciones repulsiva y atractiva del potencial intermolecular.

A diferencia de lo que sucede para la estructura intermolecular de los fluidos atómicos densos⁷ la estructura intramolecular de las moléculas flexibles no se describe adecuadamente en términos de las fuerzas repulsivas. Este hecho ha de ser tenido en cuenta en posibles desarrollos teóricos mediante teorías de perturbaciones.

5.2 SIMULACION DE 1,2-DICLOROETANO

Se llevaron a cabo simulaciones de 1-2 dicloroetano utilizando el modelo propuesto por Jorgensen y colaboradores (véase sección 2.2). La técnica de simulación es análoga a la utilizada en las simulaciones de *n*-butano, aunque en este caso no se hizo uso de la aproximación de conformeros discretos (ver sección 4.1), generándose los ángulos torsionales de prueba sobre el intervalo completo $[0, 2\pi]$ de acuerdo con una cierta función de probabilidad $P_r(\phi)$. No se incluyó el cálculo de las interacciones electrostáticas para el sistema periódico, en su lugar se procedió al truncamiento de las interacciones electrostáticas según se muestra en la sección 2.2, este hecho puede afectar a los resultados de propiedades que dependen de la estructura a grandes distancias (constante dieléctrica, presión, energía interna, etc), aunque tiene menor influencia en propiedades que dependen principalmente del empaquetamiento de una molécula con sus moléculas vecinas⁴. Las condiciones del sistema estudiado se encuentran recogidas en la tabla 5.2.1.

Tabla 5.2.1

T/K	d/(kg m ⁻³)	N _{mol}	R _c /nm
298.2	1246.	64	1.018

Se realizaron tres simulaciones utilizando distintos potenciales de referencia, $U_r(\phi)$:

$$P_r(\phi) = \exp [-\beta U_r(\phi)] \quad (5.2.1)$$

$$U_r(\phi) = \sum_{l=0}^3 a_l \cos^l(\phi) \quad (5.2.2)$$

En la tabla 5.2.2 se recogen los coeficientes utilizados en cada caso.

Tabla 5.2.2

Caso	a ₀ [†]	a ₁ [†]	a ₂ [†]	a ₃ [†]
A($U_r = v^{tors}$)	8.021	-12.067	1.393	21.481
B($U_r = 0$)	0.000	0.000	0.000	0.000
C	5.858	-17.473	0.000	24.431
† en KJ mol ⁻¹				

Las simulaciones se realizaron moviendo las distintas moléculas de manera cíclica. En cada ciclo de simulación se construyeron 3N configuraciones de prueba, (3 para cada molécula, una por variación de la posición del centro geométrico molecular,

5. RESULTADOS

otra variando la orientación molecular y una tercera mediante la generación de un nuevo ángulo de torsión con la probabilidad descrita por las funciones $P_r(\phi)$. La forma de realizar los distintos movimientos fue análoga a la realizada para las simulaciones recogidas en las secciones 5.1 y 5.1.1.

En la tabla 5.2.3 se muestran los detalles técnicos más interesantes de estas simulaciones.

Tabla 5.2.3

N.ciclos(eq)†	N.ciclos(prom)‡	ΔX_{max} §	$\Delta \xi_{max}$ ¶
$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	0.04	36

† Número de ciclos de equilibrado
 ‡ Número de ciclos de promediado
 § Desplazamientos de prueba máximo (translación), en nm
 ¶ Angulo de giro máximo (en el muestreo de orientaciones, en grados

En la tabla 5.2.4 se incluyen los resultados de aceptación de los distintos movimientos, así como el número de *tránsitos conformacionales*.

En la tabla 5.2.5. se presentan las poblaciones conformacionales obtenidas en cada simulación, así como las *correspondientes fracciones para el gas ideal*.

En las figuras 5.2.1 y 5.2.2 se presentan respectivamente las las probabilidades $P_r(\phi)$ asociadas con cada una de las

simulaciones y las las distribución conformacionales obtenidas para el líquido.

En la tabla 5.2.6 se presentan los resultados para las propiedades termodinámicas:

Tabla 5.2.4

	A	B	C
$\%A_{trans} \S$	23.5	23.4	23.4
$\%A_{rot} \S$	32.6	32.4	32.5
$\%A_{nlpa} \S$	22.0	11.4	23.6
$\%A(g^{\pm} \rightarrow g^{\pm}) \P$	62.0	33.0	70.7
$\%A(t \rightarrow t) \P$	65.4	31.2	66.4
$\%A(t \rightarrow g) \P$	3.6	1.3	1.2
$\%A(g \rightarrow t) \P$	0.5	1.2	1.2
$\%A(g^{\pm} \rightarrow g^{\mp}) \P$	0.0	0.0	0.0
$N_t(t \rightarrow g) \dagger$	3570	3565	3419
$N_t(g \rightarrow t) \dagger$	3578	3561	3417
$N_t(g^{\pm} \rightarrow g^{\mp}) \dagger$	33	69	82

\S Porcentajes de aceptación de los distintos tipos de movimiento
 \P Porcentajes de aceptación para los transitos conformacionales
 \dagger Número total de transitos entre confórmers

Tabla 5.2.5

	A	B	C	Ideal
X_t	0.33(2)	0.33(6)	0.34(3)	0.765
X_{g+}	0.33(3)	0.31(3)	0.35(3)	0.117
X_{g-}	0.34(4)	0.35(4)	0.31(3)	0.117

Tabla 5.2.6

	U_{inter}^{\dagger}	U_{intra}^{\dagger}	p/pkT^{\ddagger}
A	-35.0(2)	4.89(9)	7.5(4)
B	-35.2(2)	4.98(14)	7.6(2)
C	-35.3(4)	4.82(16)	7.2(4)

\dagger Energías en kJ mol^{-1} (Las energías intermoleculares no incorporan la corrección del truncamiento)
 \ddagger Factor de compresibilidad (sin corregir el efecto del truncamiento)

Para el caso del 1,2 dicloroetano la eficiencia obtenida en la descripción del equilibrio conformacional mediante el algoritmo de simulación descrito en la sección 4.1 es considerablemente menor que la obtenida en los cálculos llevados a cabo para el *n*-butano. Aunque existe una ligera mejora en el número de tránsitos conformacionales tránsitos respecto a los resultados obtenidos por Jorgensen³⁷ mediante técnicas de tipo Monte Carlo estándar, la variación no es demasiado importante. La calidad del muestreo conformacional es prácticamente insensible a la función $P_r(\varphi)$ utilizada; no obteniéndose mayor precisión en los resultados al utilizar una función de probabilidad *a priori* $P_r(\varphi)$ próxima a la función de distribución para el ángulo conformacional, $S(\varphi)$, en el líquido (Caso C). Este resultado puede ser atribuido a la presencia de las fuerzas electrostáticas que incorpora el modelo, éstas generarían una mayor anisotropía del potencial

intermolecular que la presente para el caso del *n*-butano. La mejora del método de simulación requeriría posiblemente un cambio en la manera de definir la orientación molecular, al objeto de disminuir en la medida de lo posible el alto nivel de rechazo de tránsitos conformacionales, fundamentalmente debido al efecto de las interacciones intermoleculares.

Desde el punto de vista físico se observa un incremento notable de la población de confórmeros *gauche* en el líquido. Este dato concuerda con resultados experimentales obtenidos mediante dispersión de neutrones¹⁰ ($X_G=0.32$, a una temperatura de 294 K). Las interacciones electrostáticas intermoleculares favorecen, por tanto, el desplazamiento del equilibrio conformacional hacia los *isómeros gauche* (que presentan momento dipolar neto).

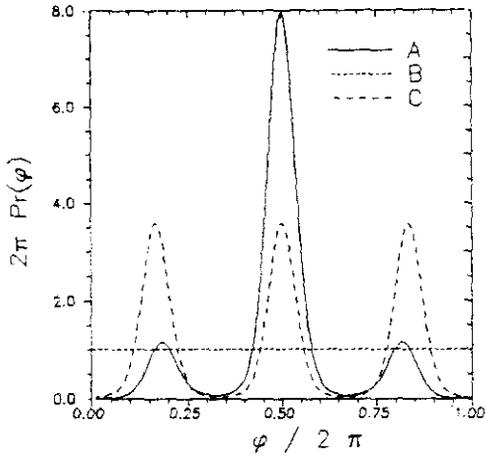


FIGURA 5.2.1 PROBABILIDAD DE ELECCION A PRIORI, $P_s(\varphi)$, DE UN ANGULO DE TORSION PARA LAS TRES SIMULACIONES LLEVADAS A CABO

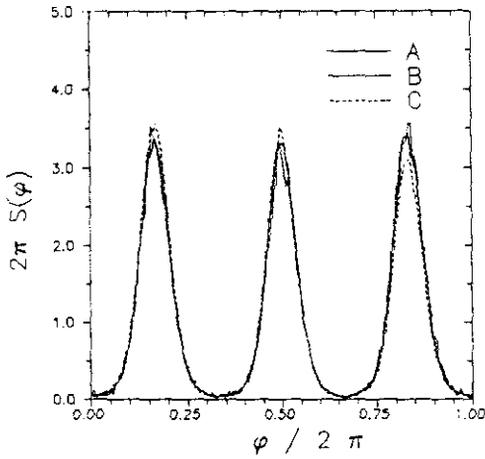


FIGURA 5.2.2 DISTRIBUCIONES DE ANGULOS DE TORSION EN EL LIQUIDO EN LAS TRES SIMULACIONES

5.3 SIMULACION DE *n*-ALCANOS

En este trabajo se llevaron a cabo simulaciones de *n*-alcanos en estado líquido utilizando técnicas de reptación. La formulación del método de simulación se recoge en la sección 4.2.

Los sistemas estudiados fueron: *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano y *n*-decano. Las simulaciones se realizaron en el colectivo canónico (NVT), utilizando el potencial de Ryckaert y Bellemans (sección 2.1). En todos los casos la temperatura de los sistemas fue 298.1 K. Se utilizaron las densidades experimentales¹⁰⁰ correspondientes a la citada temperatura y presión de 1 atmósfera.

En la tabla 5.3.1 se recogen las densidades y otros parámetros de la simulación:

TABLA 5.3.1

	N	N _c	d/(Kg m ⁻³)	$\rho_c^3 \sigma^3$	L/ σ	L/nm
C ₅ H ₁₂	64	320	626	1.58	5.873	2.30
C ₆ H ₁₄	54	324	659	1.67	5.789	2.27
C ₇ H ₁₆	54	378	684	1.74	6.011	2.36
C ₈ H ₁₈	32	256	703	1.79	5.230	2.05
C ₉ H ₂₀	32	288	718	1.83	5.399	2.12
C ₁₀ H ₂₂	32	320	730	1.87	5.552	2.18

N=Número de moléculas, N_c=Número de centros de interacción
d=Densidad, $\rho_c^3 \sigma^3$ =Densidad de centros(reducida), L=Longitud de la caja de Simulación

Se utilizaron condiciones de contorno periódicas, con geometría cúbica para la caja de simulación. Las configuraciones iniciales se construyeron situando los primeros grupos de cada cadena sobre una red de tipo cúbico consistente con el número de moléculas de cada sistema (cúbica simple para N=64, centrada en el las caras para N=32 y centrada en el interior para N=54). La posición del segundo grupo se fijó mediante la generación de un punto aleatorio con probabilidad uniforme sobre la superficie de una esfera de radio b (distancia de enlace) centrada en el primer grupo. De modo análogo se fijó la posición del tercer grupo, mediante la generación de un punto al azar sobre la circunferencia definida por las posiciones de los dos primeros grupos, la distancia y el ángulo de enlace (b y α). Dadas las restricciones

5. RESULTADOS

geométricas del modelo de potencial, el resto de los grupos se añadieron sucesivamente generando ángulos de torsión ϕ con probabilidad:

$$p(\phi)d\phi = \frac{\exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi)] d\phi}{\int_0^{2\pi} \exp[-\beta V^{\text{tors}}(\phi)] d\phi} \quad (5.3.1)$$

Las configuraciones así generadas resultaron ser de alta energía debido a los solapamientos de pares de grupos con interacciones Lennard-Jones. Los sistemas se equilibraron, entonces, mediante movimientos de reptación según el algoritmo expuesto en la sección 4.2. En la tabla 5.3.2 se recoge el número de ciclos de equilibrado (M^{eq}) para cada sistema. Un ciclo equivale en este caso a N intentos de reptación (uno para cada cadena).

TABLA 5.3.2

Sistema	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
$M^{\text{eq}}/10^3$	40.5	63.5	80.5	160.0	200.0	301.5

El número de ciclos necesarios para la fase de equilibrado se determinó analizando la estabilización de los valores de energía intermolecular, energía intramolecular, presión, poblaciones

conformacionales, desplazamiento cuadrático medio y funciones de autocorrelación de reptación y de orientación (sección 4.2.1).

Tras descartar las configuraciones generadas en la fase de *equilibrado*, se prosiguió el proceso de simulación generando una nueva serie de configuraciones sobre las que se evaluaron distintas propiedades: energías, presión, estructura inter e intramolecular. Por otra parte se grabaron en cinta magnética configuraciones cada cierto número de ciclos para utilizarlas posteriormente en el cálculo de errores y en la evaluación de las funciones *dinámicas* utilizadas para analizar la eficiencia del algoritmo. En la tabla 5.3.3 se muestra el número de ciclos generados para cada sistema en la fase de promediado, M^{pr} , y el número de configuraciones equivalente N^{conf} .

TABLA 5.3.3

Sistema	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
$M^{pr}/10^6$	0.112	0.198	0.400	0.528	1.280	1.500
$N^{conf}/10^6$	7.168	10.692	21.60	16.896	40.96	48.00

Al objeto de estudiar el efecto del estado líquido en la estructura intramolecular se llevaron a cabo simulaciones para sistemas con una sola molécula (representando la situación de gas ideal) a la misma temperatura y con idéntico modelo de potencial. En este caso no son precisas las condiciones periódicas de

5. RESULTADOS

contorno, siendo el número de ciclos de simulación equivalente al número de configuraciones generadas. El procedimiento para generar la configuración inicial fue análogo al utilizado para las moléculas en la fase líquida. Se realizaron para todos los sistemas $1.5 \cdot 10^6$ ciclos de equilibrado y $4.5 \cdot 10^6$ ciclos de promediado. En la tabla 5.3.4 se comparan los porcentajes de aceptación de movimientos obtenidos en las simulaciones en fase líquida y gas ideal: $\%A^{liq}$ y $\%A^{gas}$ respectivamente.

TABLA 5.3.4

Sistema	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
$\%A^{gas}$	90.9	88.8	87.8	87.0	86.6	86.2
$\%A^{liq}$	9.1	8.3	8.0	7.8	7.9	7.3

En la tabla 5.3.5 se comparan la fracción de ángulos trans en las fases líquida y gas ideal (x_t^{liq} y x_t^{gas})

TABLA 5.3.5

	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
x_t^{gas}	0.715	0.714	0.714	0.713	0.711	0.709
x_t^{liq}	0.721(6)	0.725(11)	0.738(7)	0.736(10)	0.744(10)	0.754(12)

En la tabla 5.3.6 se desglosa la distribución de probabilidad de los ángulos torsionales según la posición de cada ángulo en la cadena. Las barras de error para los resultados en estado líquido se estimaron en torno a 0.02.

TABLA 5.3.6

	Angulo(s)	x_l^{liq}		x_l^{gas}
C_5H_{12}	ϕ_1, ϕ_2	0.727	0.715	0.715
C_6H_{14}	ϕ_1, ϕ_3	0.699	0.692	0.686
	ϕ_2	0.782		0.771
C_7H_{16}	ϕ_1, ϕ_4	0.711	0.702	0.684
	ϕ_2, ϕ_3	0.772	0.768	0.745
C_8H_{18}	ϕ_1, ϕ_5	0.694	0.705	0.684
	ϕ_2, ϕ_4	0.768	0.771	0.742
	ϕ_3	0.746		0.713
C_9H_{20}	ϕ_1, ϕ_6	0.699	0.717	0.682
	ϕ_2, ϕ_5	0.769	0.769	0.742
	ϕ_3, ϕ_4	0.759	0.753	0.709
$C_{10}H_{22}$	ϕ_1, ϕ_7	0.722	0.714	0.681
	ϕ_2, ϕ_6	0.781	0.783	0.740
	ϕ_3, ϕ_5	0.765	0.751	0.707
	ϕ_4	0.765		0.704

En las tablas 5.3.7-5.3.10 se presentan las poblaciones conformacionales obtenidas en fase líquida para las cadenas de *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano.

TABLA 5.3.7. Poblaciones conformacionales: n-pentano

Tipo	N.C.E [†]	% (Líquido)	% (Gas ideal)
T G±	4	51.0(9)	51.4(1)
T T	1	46.6(9)	45.9(1)
G± G±	2	2.4(3)	2.7(1)
G± G∓	2	0.0	0.0

† Número de conformaciones equivalentes

TABLA 5.3.8. Poblaciones conformacionales: n-hexano

Tipo	N.C.E	% (Líquido)	% (Gas ideal)
T T G±	4	35.4±2.0	36.6(1)
T T T	1	32.2±2.0	29.9(1)
T G± T	2	18.0±1.6	18.2(1)
G± T G∓	2	5.5±1.0	5.1(1)
G± T G±	2	5.1±0.9	5.5(1)
T G± G±	4	3.5±0.8	4.2(1)
G± G± G±	2	0.3±0.1	0.3

TABLA 5.3.9. Poblaciones conformacionales: n-heptano

Tipo	N.C.E	%(Líquido)	%(Gas ideal)
T T T G±	4	25.8±1.4	24.0(1)
T T G± T	4	25.2±1.4	26.0(1)
T T T T	1	23.0±1.3	19.3(1)
T G± T G∓	4	7.1±0.8	7.4(1)
T G± T G±	4	6.8±0.8	8.0(1)
G± T T G±	2	3.4±0.6	3.8(1)
G± T T G∓	2	3.4±0.6	4.1(1)
T T G± G±	4	2.6±0.5	2.6(1)
T G± G± T	2	1.1±0.3	1.8(1)
G± T G± G±	4	0.7±0.3	1.1(1)
G± T G∓ G∓	4	0.6±0.2	0.9(1)
T G± G± G±	4	0.3±0.1	0.5(1)

En la tabla 5.3.10 se muestran los resultados obtenidos en el cálculo de la contribución torsional a la energía intramolecular por cada grado de libertad interno (el número de grados de libertad internos es, en el modelo utilizado, igual al número de ángulos torsionales, n_a)

TABLA 5.3.10

	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂
n_a	2	3	4	5	6	7
$U_{\text{gases}}^{\text{tors}}/(cn_a)$	4.00(1)	4.00(1)	4.01(1)	4.01(1)	4.03(1)	4.04(1)
$U_{\text{liq}}^{\text{tors}}/(cn_a)$	3.93(4)	3.92(7)	3.83(8)	3.85(8)	3.82(9)	3.77(11)
$c = 599 \text{ KJ mol}^{-1}$						

5. RESULTADOS

En la tabla 5.3.11 se muestran los resultados obtenidos para las contribuciones LJ a la energía interna, así como la presión obtenida para los sistemas en estado líquido. La presión fue calculada utilizando el formalismo molecular (ver anexo B). Los resultados de energías se dan por grupo.

TABLA 5.3.11

	$U_{LJ}^{intra}/(N_s \epsilon)$		$U_{LJ}^{inter}/(N\epsilon)$	$p\sigma^3/\epsilon$
	Gas	Líquido		
C_5H_{12}	-0.157	-0.158(1)	-8.70(2)	-1.1(3)
C_6H_{14}	-0.338	-0.339(2)	-9.09(4)	-2.3(4)
C_7H_{16}	-0.492	-0.487(3)	-9.39(2)	-3.5(3)
C_8H_{18}	-0.620	-0.611(5)	-9.59(3)	-4.1(6)
C_9H_{20}	-0.729	-0.706(6)	-9.77(5)	-4.7(4)
$C_{10}H_{22}$	-0.821	-0.787(8)	-9.98(5)	-5.8(3)
$\epsilon = 599 \text{ J mol}^{-1}$, $\epsilon/\sigma^3 = 16.47 \text{ MPa} = 162.5 \text{ atm}$				

A partir de los resultados de energías internas de las fases líquida y gas ideal se puede estimar la entalpía de vaporización, mediante las ecuaciones:

$$\Delta H_v = \Delta U + p\Delta V \quad (5.3.2)$$

$$\Delta H_v = U_{gase} - U_{liq} + p (V_{gase} - V_{liq}) \quad (5.3.3)$$

Despreciando el volumen del líquido respecto del gas, y aplicando la ecuación de estado de los gases perfectos se obtiene:

$$\Delta H_v \approx U_{gase} - U_{liq} + RT \quad (5.3.4)$$

Este resultado se puede comparar con la entalpía de vaporización estándar, que se puede obtener experimentalmente. Dicha comparación se muestra en la tabla 5.3.12.

TABLA 5.3.12

	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂
n _s	5	6	7	8	9	10
ΔH _v ⁰ / (cn _s) [†]	8.93	8.78	8.72	8.67	8.62	8.58
ΔH _v / (cn _s) [‡]	9.6	9.8	10.0	10.1	10.2	10.4
c = 599 J mol ⁻¹						
† Resultados experimentales (Referencia 104)						
‡ Resultado obtenido a partir de la simulación, utilizando la ecuación (5.3.4)						

En las figuras 5.3.1-5.3.18 se presentan los resultados obtenidos para las distintas funciones de distribución. En las figuras 5.3.19-5.3.21 se recogen las funciones definidas en la

sección 4.2.1 para analizar la calidad del muestreo mediante la técnica de reptación.

A partir de los resultados obtenidos se comprobó la capacidad de las técnicas de reptación para realizar un muestreo adecuado del espacio de fases de sistemas constituidos por cadenas lineales de corta longitud. Sin embargo, la eficiencia del método se reduce considerablemente para los n -alcanos de mayor longitud. Este efecto se observa también en la aplicación de estas técnicas para otros tipos de modelos^{93,94}. En el campo de la simulación de modelos de polímeros en redes³ se suelen combinar los movimientos de reptación con otros tipos de movimientos locales que modifican las posiciones de un número limitado de centros de una cierta cadena de polímero, lográndose de este modo un *relajamiento más rápido* de la estructura conformacional en el interior de las cadenas. Recientemente Kumar, Vacatello y Yoon⁹⁴ han propuesto un tipo de movimiento de los grupos internos análogo para modelos de cadenas lineales de polímero en el continuo, sin embargo no se ha demostrado que el citado procedimiento muestree el espacio de fases correctamente. Slepman^{12,68,105} ha desarrollado una técnica de Simulación por Monte Carlo generalizable para la simulación de sistemas de cadenas en el continuo, el procedimiento está basado en el algoritmo del *paseo aleatorio autoevitante* (*Self-avoiding random walk*) desarrollado por Rosenbluth y Rosenbluth¹⁰⁶. Este procedimiento, aunque costoso computacionalmente en la simulación

de sistemas constituidos por cadenas de corta longitud, parece ser una vía adecuada para la simulación de cadenas de mayor longitud en medios de alta densidad, situación en la que los métodos de reptación pierden gran parte de su eficiencia⁹⁵.

Como se puede comprobar en las tablas de resultados el equilibrio conformacional en el estado líquido está desplazado hacia un incremento de la población de ángulos torsionales *trans*. Esta tendencia se incrementa con la longitud de la cadena, como consecuencia de ello el estado líquido favorece conformaciones moleculares *alargadas*. Este resultado puede ser debido a efectos de empaquetamiento.

La concordancia con los resultados experimentales de entalpía de vaporización y presión no es muy adecuada, este hecho se atribuye al modelo de potencial utilizado, y en particular a un valor excesivo de los parámetros ϵ del potencial de Lennard-Jones para algunas de las interacciones intermoleculares. En la sección 5.3.2 se analiza con más detalle esta cuestión.

5. RESULTADOS

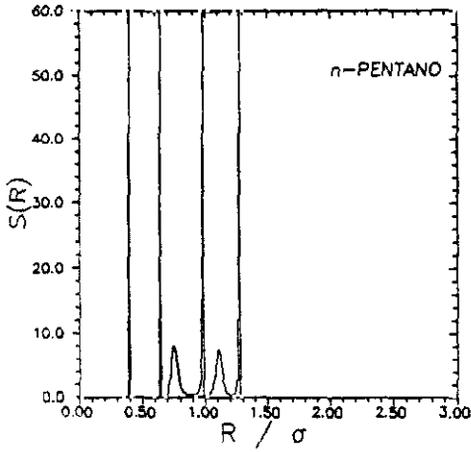


FIGURA 5.3.1 FUNCION DE DISTRIBUCION DE DISTANCIAS INTRAMOLECULARES, $S(R)$, PARA EL N-PENTANO LIQUIDO

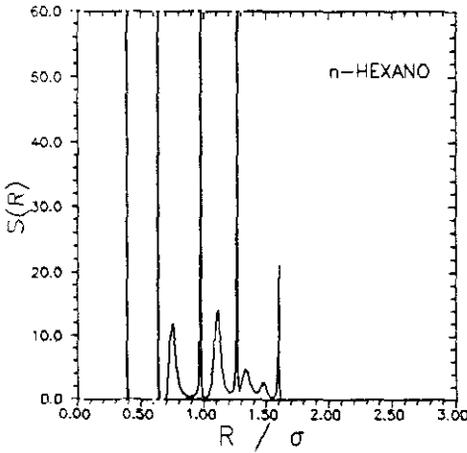


FIGURA 5.3.2 $S(R)$ PARA EL N-HEXANO LIQUIDO

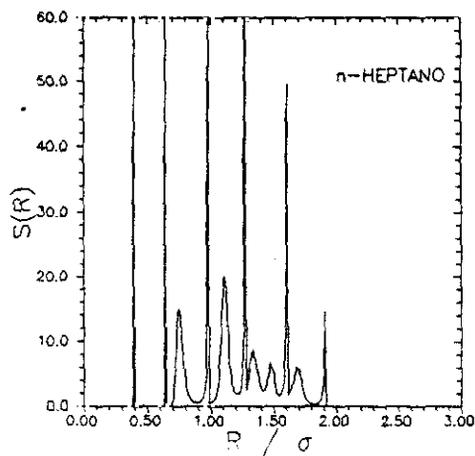


FIGURA 5.3.3 $S(R)$ PARA EL N-HEPTANO

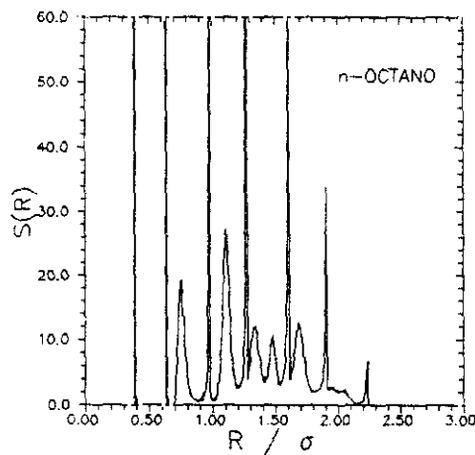
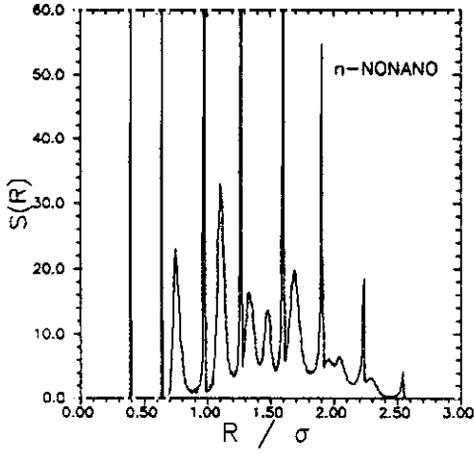
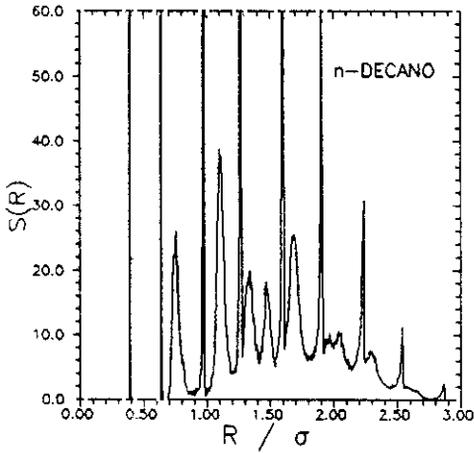


FIGURA 5.3.4 $S(R)$ PARA EL N-OCTANO

FIGURA 5.3.5 $S(R)$ PARA EL N-NONANOFIGURA 5.3.6 $S(R)$ PARA EL N-DECANO

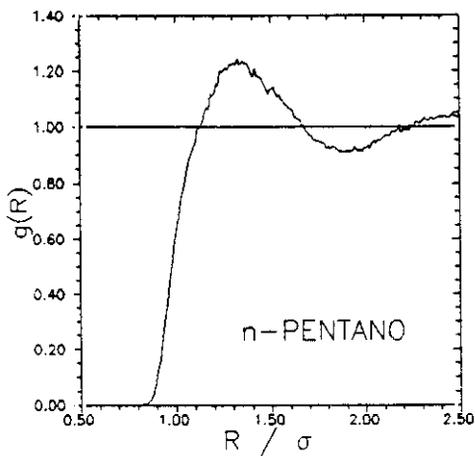


FIGURA 5.3.7 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL PARA LAS CONTRIBUCIONES INTERMOLECULARES, $g_{\text{MD}}(R)$, EN EL N-PENTANO LIQUIDO

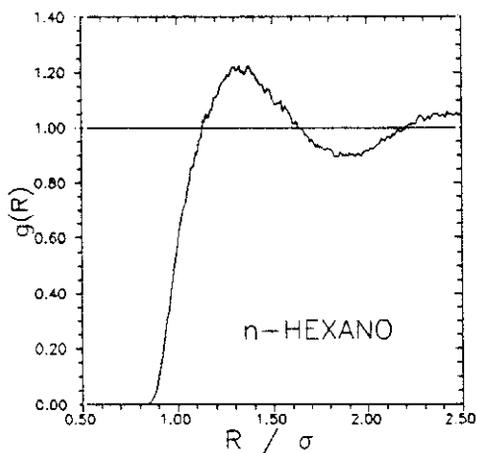
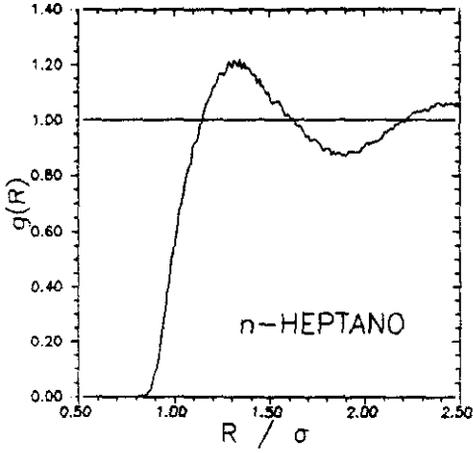
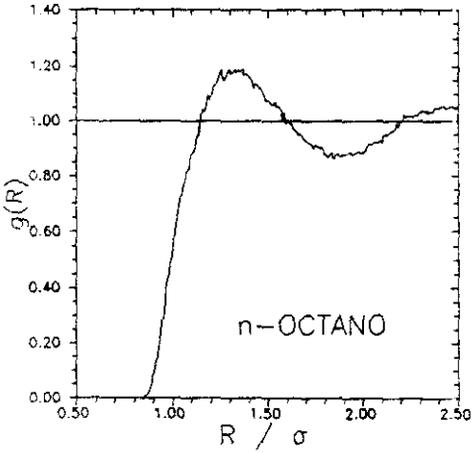


FIGURA 5.3.8 $g_{\text{MD}}(R)$ PARA N-HEXANO LIQUIDO

FIGURA 5.3.9 $g_{\alpha\alpha}(R)$ PARA N-HEPTANO LIQUIDOFIGURA 5.3.10 $g_{\alpha\alpha}(R)$ PARA N-OCTANO LIQUIDO

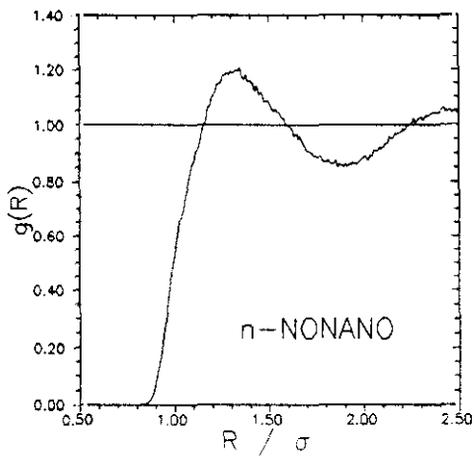


FIGURA 5.3.11 $g_{\text{total}}(R)$ PARA N-NONANO LIQUIDO

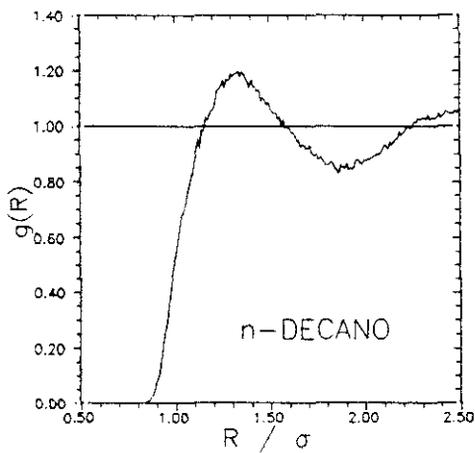


FIGURA 5.3.12 $g_{\text{total}}(R)$ PARA N-DECANO LIQUIDO

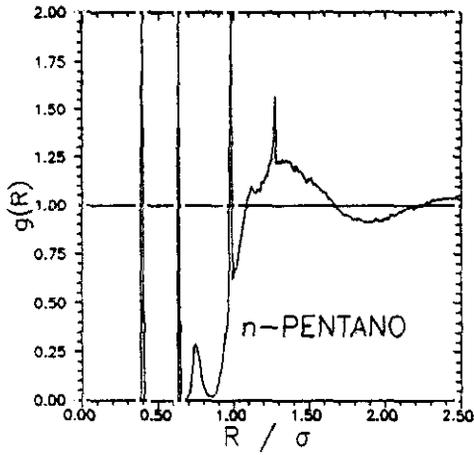


FIGURA 5.3.13 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL TOTAL $g(R)$. (CONTRIBUCIONES INTRA E INTERMOLECULARES) PARA N-PENTANO LIQUIDO

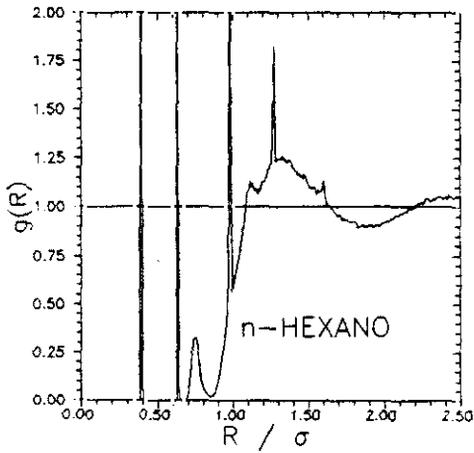


FIGURA 5.3.14 $g(R)$ PARA N-HEXANO LIQUIDO

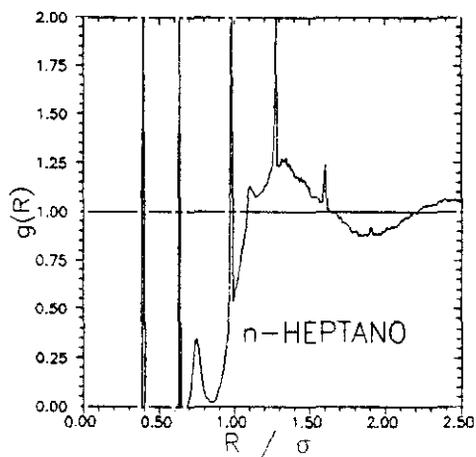


FIGURA 5.3.15 $g(R)$ PARA N-HEPTANO LIQUIDO

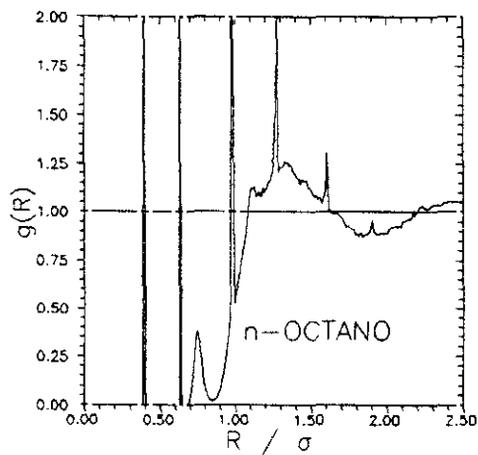


FIGURA 5.3.16 $g(R)$ PARA N-OCTANO LIQUIDO

5. RESULTADOS

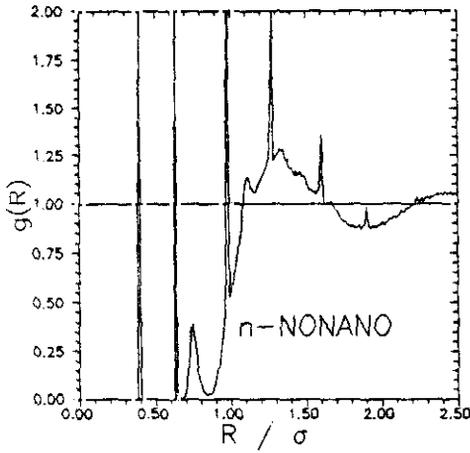


FIGURA 5.3.17 $g(R)$ PARA N-NONANO LIQUIDO

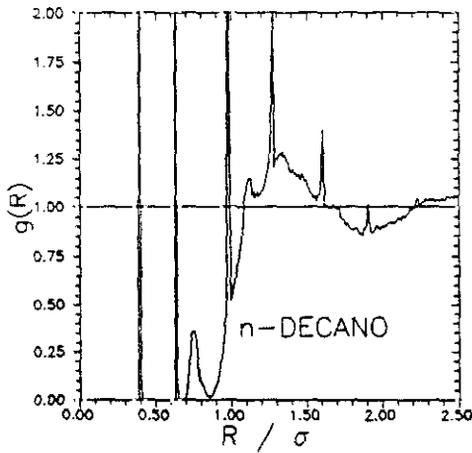


FIGURA 5.3.18 $g(R)$ PARA N-DECANO LIQUIDO

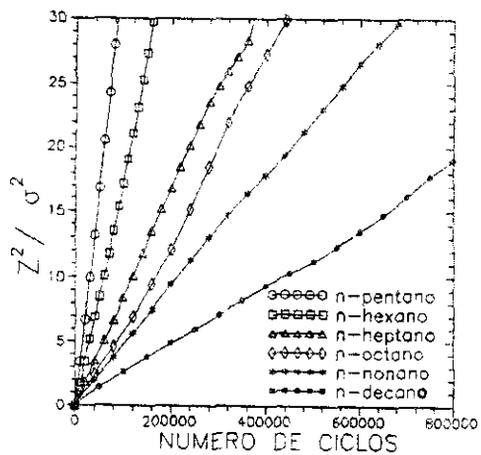


FIGURA 5.3.19 DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO DEL CENTRO DE MASAS MOLECULAR EN FUNCION DEL NUMERO DE CICLOS DE SIMULACION

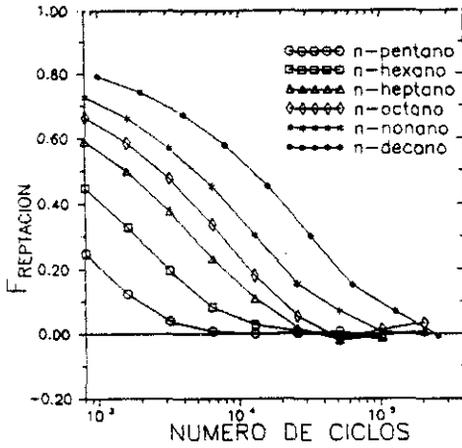


FIGURA 5.3.20 FUNCIÓN DE AUTOCORRELACION DE REPTACION

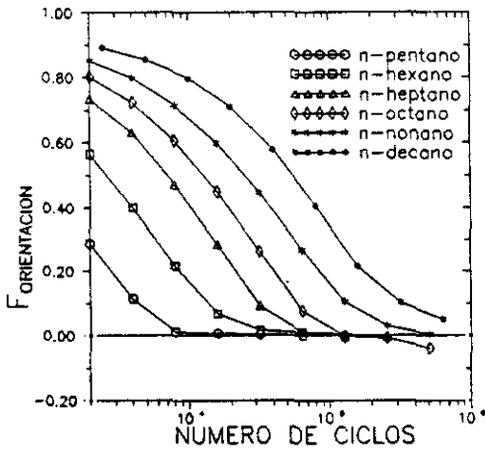


FIGURA 5.3.21 FUNCIÓN DE AUTOCORRELACION DE ORIENTACION

5.3.1 RESULTADOS POR DINAMICA MOLECULAR

En este trabajo se han realizado simulaciones mediante Dinámica Molecular de *n*-pentano y *n*-decano con el objetivo de comparar las eficiencias de este método y de los métodos de Monte Carlo en la obtención de las propiedades estáticas de fluidos constituidos por cadenas lineales. Los modelos moleculares utilizados en ambas técnicas difieren, en cuanto a la manera de considerar las ligaduras (*rígidas* en el caso de la Dinámica Molecular). El modelo de potencial es, por lo demás, idéntico al empleado en las simulaciones de Monte Carlo. La diferencia en el *procedimiento de ligadura* ocasiona variaciones en el valor de las propiedades de equilibrio. Sin embargo, se puede considerar que la eficiencia del método, evaluable mediante el análisis de las funciones de autocorrelación y el análisis de errores no se modifica de manera apreciable.

Además de llevar a cabo simulaciones en condiciones de estado líquido, se efectuaron simulaciones en condiciones de baja densidad a fin de estudiar el efecto de la densidad en el equilibrio conformacional, de modo análogo a como se hizo para las simulaciones de Monte Carlo. La evaluación de la estructura intramolecular del gas ideal para los modelos con *ligaduras rígidas* para cadenas de cierta longitud no es sencilla. Una manera

de llevarla podría ser la realización de simulaciones por Monte Carlo incorporando los efectos de las ligaduras rígidas, mediante la adecuada modificación de la función densidad de probabilidad (ver anexo G). Un cálculo de este tipo conllevaría sin embargo la evaluación de determinantes de orden $m \times m$, siendo m el número de ligaduras por molécula que dependen de los valores de los ángulos de torsión. Por estas razones se prefirió la estimación de los valores del gas ideal realizando simulaciones por Dinámica molecular del fluido a baja densidad.

A fin de que se produzca un muestreo adecuado es necesario llegar a una situación de compromiso en la densidad elegida. Una densidad muy baja dificultaría considerablemente la transferencia de energía entre distintas moléculas e incluso entre los distintos tipos de grados de libertad de una misma molécula, por lo que el muestreo del espacio de fases del sistema podría no ser ergódico en la escala de tiempos típica de las simulaciones por Dinámica Molecular ($\sim 10^{-9}$ segundos). Por otra parte, una situación de densidad demasiado alta podría dar lugar a desviaciones considerables respecto al gas ideal en la estructura intramolecular por efecto de las interacciones intermoleculares.

Por otra parte, la presencia de fuerzas intermoleculares atractivas en el fluido a una densidad no excesivamente baja puede dar lugar a la formación de agregados moleculares e inhomogeneidades que podrían influir también la estructura intramolecular. Para evitar esta posible perturbación se recurrió

5. RESULTADOS

a la utilización de potenciales intermoleculares repulsivos del tipo WCA para las interacciones intermoleculares, utilizándose los potenciales Lennard-Jones normales en las interacciones intramoleculares de *van der Waals*. En la tabla 5.3.1.1 se recogen los casos estudiados mediante simulación por Dinámica Molecular.

Tabla 5.3.1.1

	N.molec [#]	$d/(\text{kg m}^{-3})$	$\rho_s \sigma^{-3}$	(T/K) [†]
n-pentano(liq)	64	626.0	1.58	298.1
n-pentano(b.d) [‡]	64	78.25	0.1975	298.1
n-decano(liq)	32	730.0	1.87	298.1
n-decano(b.d) [‡]	32	91.25	0.23375	298.1

Número de moléculas
† Temperatura aproximada (las simulaciones fueron realizadas en el colectivo microcanónico (NVE))
‡ Casos de baja densidad (potencial intermolecular LJ-WCA,rep)

Para los sistemas líquidos la configuración de partida se construyó utilizando las posiciones de las configuraciones finales obtenidas en las simulaciones por Monte Carlo de los sistemas equivalentes. Inicialmente la energía cinética se incorporó exclusivamente a las translaciones moleculares, ésta elección en razón de su simplicidad. En principio hubiera sido posible, sin perder la simplicidad, asignar velocidades independientes a cada uno de los centros moleculares, de acuerdo con la temperatura

deseada, sin embargo este procedimiento daría lugar a problemas de convergencia en el proceso de ajuste de ligaduras en los primeros pasos de simulación.

La elección de la densidad para las fases *diluidas* se realizó de manera que la longitud de las celdas fuera el doble que en el caso del líquido, de esta manera fue trivial la obtención de las configuraciones de partida a partir de configuraciones *equilibradas* de las fases líquidas sin encontrar problemas de solapamiento entre moléculas.

En todos los casos se llevaron a cabo una serie de pasos de simulación de *termalización* durante los cuales se escalaron las velocidades para ajustar la temperatura del sistema a las condiciones de temperatura reflejadas en la tabla 1, prestando especial atención en esta fase de la simulación a la evolución de la *temperatura de traslación molecular* (el proceso de escalado de velocidades se realizó teniendo en cuenta la *temperatura global*), a las distintas contribuciones energéticas y a la distribución de ángulos conformacionales. Una vez alcanzado el equilibrio se procedió a simular en condiciones de energía constante (NVE).

En la tabla 5.3.1.2 se presentan algunos detalles técnicos de las simulaciones.

5. RESULTADOS

Tabla 5.3.1.2

	$\Delta t^{\#}/fs$	$t^{e\ddagger}/ps$	$M^{e\ddagger}$	$t^{pr\#}$	$M^{pr\ddagger}$
n-pentano(liq)	1.926	240.7	$1.25 \cdot 10^5$	481.5	$2.5 \cdot 10^5$
n-pentano(b.d) [‡]	1.926	233.0	$1.21 \cdot 10^5$	481.5	$2.5 \cdot 10^5$
n-decano(liq)	1.9127	382.5	$2 \cdot 10^5$	478.2	$2.5 \cdot 10^5$
n-decano(b.d) [‡]	1.9127	191.3	$1 \cdot 10^5$	497.3	$2.6 \cdot 10^5$

* Paso de tiempo en la integración de las ecuaciones del movimiento
 † Tiempo de integración en la fase de equilibrado
 ‡ Tiempo de integración en la fase de promediado
 † Número de pasos de equilibrado
 ‡ Número de pasos en la fase de promediado

En la tabla 5.3.1.3 se muestran algunos de los resultados obtenidos en estas simulaciones:

TABLA 5.3.1.3

	C ₅ H ₁₂ (liq)	C ₅ H ₁₂ (b. d)	C ₁₀ H ₂₂ (liq)	C ₁₀ H ₂₂ (b. d)
$\langle T_{01}^{\circ} \rangle^{\#}$	4.06(2)	4.05(7)	4.13(3)	4.01(6)
$\langle T_{01}^{\circ} \rangle / K$	292(2)	292(5)	298(2)	289(4)
$\langle T_{L.M}^{\circ} \rangle^{\dagger \#}$	4.06(3)	3.99(20)	4.16(5)	3.90(23)
$\langle T_{L.M}^{\circ} \rangle / K$	292(2)	287(15)	299(4)	281(16)
$U_{\text{total}}^{\circ} \S$	-4.0094	4.7051	-5.0526	4.8646
$\delta(U_{\text{total}}^{\circ})^{\ddagger}$	0.0029	0.0005	0.0034	0.0002
$U_{\text{CINETICA}}^{\circ} \S$	3.23(2)	3.22(6)	2.67(2)	2.59(4)
$\delta(U_{\text{CINETICA}}^{\circ})^{\ddagger}$	0.137	0.110	0.146	0.135
$U_{\text{INTER}}^{\circ} \S$	-8.71(1)	0.026(1)	-9.85(1)	0.0142(9)
$U_{\text{INTRA}}^{\circ} \S$	-0.155(3)	-0.159(9)	-0.835(5)	-0.858(6)
$U_{\text{TORS}}^{\circ} \ddagger$	4.06(1)	4.05(13)	4.23(2)	4.46(5)
$\rho \sigma^3 / \epsilon$	-1.3(1)	0.21(1)	-5.5(2)	0.134(7)
$p / \rho kT$	-1.0(1)	1.32(6)	-7.2(3)	1.43(8)

$\#$ Temperatura reducidas ($T^{\circ} = kT / \epsilon$)
 \S Energias reducidas por grupo ($U^{\circ} = U / N n_s \epsilon$)
 \dagger Temperaturas de translación molecular
 \ddagger Fluctuacion de energia
 \ddagger Energias reducidas por ángulo de torsión ($U^{\circ} / N(n_s - 3) \epsilon$)
 $\epsilon / k = 72 \text{ K}$
 $\epsilon = 599 \text{ J mol}^{-1}$
 $\epsilon / \sigma^3 = 16.47 \text{ MPa}$

En la tabla 5.3.1.4 se presentan los resultados obtenidos para la fracción de ángulos trans.

TABLA 5.3.1.4

	C ₅ H ₁₂ (liq)	C ₅ H ₁₂ (b. d)	C ₁₀ H ₂₂ (liq)	C ₁₀ H ₂₂ (b. d)
X_{trans}	0.698(14)	0.72(4)	0.685(9)	0.651(17)

En la tabla 5.3.1.5 se presenta la distribución de probabilidad de los ángulos torsionales desglosada por ángulos.

TABLA 5.3.1.5

Angulo(s)		$x_t^{liq}^{\#}$		$x_t^{(b.d)}^{\#}$	
C_5H_{12}	ϕ_1, ϕ_2	0.68	0.71	0.69	0.75
$C_{10}H_{22}$	ϕ_1, ϕ_7	0.67	0.67	0.68	0.61
	ϕ_2, ϕ_8	0.71	0.73	0.63	0.70
	ϕ_3, ϕ_5	0.68	0.65	0.68	0.66
	ϕ_6	0.68		0.60	
* La barra de error de las fracciones trans de cada ángulo es ± 0.03 para las fases líquidas, y ± 0.07 para las fases de baja densidad					

En las figuras 5.3.1.1-5.3.1.4 se muestra la evolución de la fracción de ángulos trans durante las distintas simulaciones líquidas, representándose X_t para configuraciones separadas por 500 pasos de integración en los sistemas líquidos y por 1000 pasos en los sistemas de baja densidad.

La relajación de la estructura molecular se puede estudiar a partir de la definición de diversas funciones de autocorrelación. Por ejemplo:

$$F_{X_T}^1(t) = \frac{\langle X_t^1(0) X_t^1(t) \rangle - \langle X_t^1(0) \rangle \langle X_t^1(t) \rangle}{\langle X_t^1(0) X_t^1(0) \rangle - \langle X_t^1(0) \rangle^2} \quad (5.3.1.1)$$

Donde $X_i^1(t)$ representa la fracción de ángulos trans de la molécula i en el tiempo t . En las figuras 5.3.1.5-5.3.1.8 se presenta el resultado obtenido para esta función en las distintas simulaciones efectuadas.

De modo análogo puede estudiarse la relajación de cada ángulo torsional de manera individual. La función de autocorrelación adecuada para ello es :

$$F_{X_T}^{\phi}(t) = \frac{\langle X_i^{1j}(0) X_i^{1j}(t) \rangle - \langle X_i^{1j}(0) \rangle \langle X_i^{1j}(t) \rangle}{\langle X_i^{1j}(0) X_i^{1j}(0) \rangle - \langle X_i^{1j}(0) \rangle^2} \quad (5.3.1.2)$$

En este caso $X_T^{1j}(t)$ es una función que sólo puede adoptar dos valores: $X_T^{1j}(t)=1$, si el ángulo de torsión j de la molécula i en el tiempo t pertenece al intervalo $[2\pi/3, 4\pi/3]$ y $X_T^{1j}(t)=0$ en otro caso. Los promedios se realizaron sobre todos los ángulos de torsión de las moléculas. De este modo se puede visualizar el tiempo de relajación promedio de las rotaciones internas consideradas individualmente.

En las figuras 5.3.1.9-5.3.1.12 se representan estas funciones de autocorrelación. A partir de estas funciones de autocorrelación se calcularon *tiempos de relajación de la fracción trans* (para ángulos individuales, τ_1 y para la fracción trans molecular, τ_M) :

$$\tau_M = 2 \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T F_{X_T}^1(t) dt \quad (5.3.1.3)$$

5. RESULTADOS

$$\tau_1 = 2 \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^{\tau} F_{xT}^{\phi}(t) dt \quad (5.3.1.4)$$

En la tabla 5.3.1.6 se presentan los resultados obtenidos:

TABLA 5.3.1.6

	C ₈ H ₁₂ (liq)	C ₈ H ₁₂ (b.d)	C ₁₀ H ₂₂ (liq)	C ₁₀ H ₂₂ (b.d)
τ_1 /ps	30	-	30	~50
τ_H /ps	27	-	16	~80

En la tabla 5.3.1.7 se comparan los tiempos de cálculo requeridos para las simulaciones mediante Monte Carlo y Dinámica Molecular de las fases líquidas de *n*-pentano y *n*-decano.

TABLA 5.3.1.7

Tiempos de C.P.U (DEC 5000/200) en horas y barras de error en la fracción trans global (Fase de promediado)			
	N _c /N _p [#]	t _{cpu} /h	e _{x_t}
MC (C ₈ H ₁₂)	7.168 · 10 ⁶	14	±0.006
DM (C ₈ H ₁₂)	2.5 · 10 ⁵	80	±0.014
MC (C ₁₀ H ₂₂)	4.8 · 10 ⁷	94	±0.012
DM (C ₁₀ H ₂₂)	2.5 · 10 ⁵	84	±0.009

Número de configuraciones generadas (MC) o Número de pasos de integración (DM)

A partir de los datos de la tabla 5.3.1.7 se puede concluir que los métodos de Monte Carlo utilizados en este trabajo para simular *n*-alcanos son más eficientes en el estudio del equilibrio conformacional de moléculas flexibles que las técnicas de Dinámica Molecular, excepto para las cadenas más largas (*n*-nonano y *n*-decano), donde la eficiencia de ambos métodos es semejante. Para cadenas más largas que las simuladas en este trabajo es previsible que la Dinámica Molecular permita obtener mejores resultados para un mismo nivel de *gasto computacional*.

Por otra parte, es interesante resaltar las dificultades que aparecen al simular fases de baja densidad mediante Dinámica Molecular, debido al descenso de transferencia de energía entre las distintas moléculas, esto puede dar lugar a tiempos de relajación extraordinariamente largos para algunas de las propiedades.

El efecto de considerar distintos modelos de ligadura no parece afectar considerablemente a los valores obtenidos para las propiedades externas (energía intermolecular, presión).

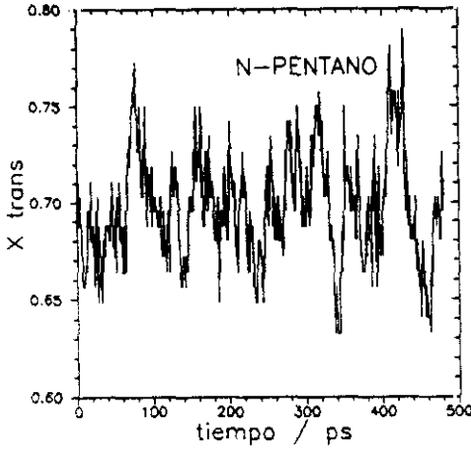


FIGURA 5.3.1.1 EVOLUCION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE ROTACION INTERNA PARA LA SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR DE N-PENTANO LIQUIDO

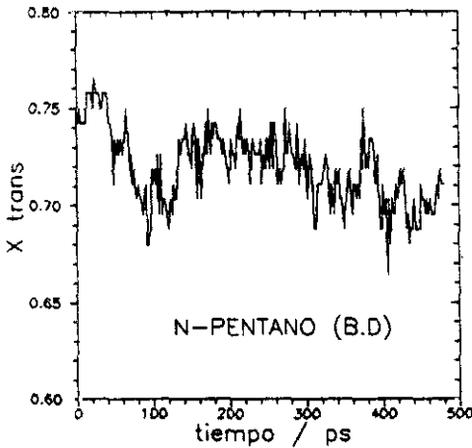


FIGURA 5.3.1.2 EVOLUCION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE ROTACION INTERNA PARA LA SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR DE N-PENTANO (FASE DE BAJA DENSIDAD)

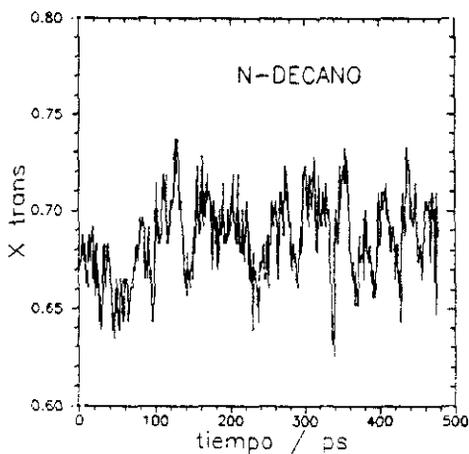


FIGURA 5.3.1.3 EVOLUCION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE ROTACION INTERNA PARA LA SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR DE N-DECANO LIQUIDO

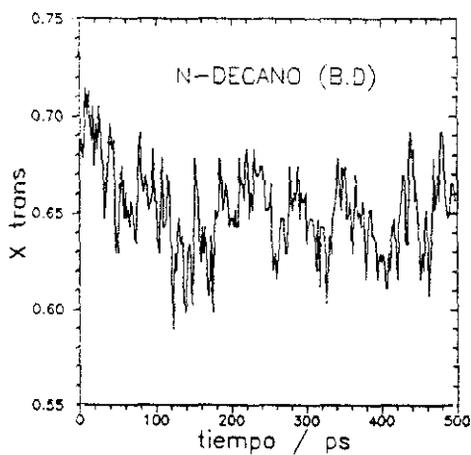


FIGURA 5.3.1.4 EVOLUCION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE ROTACION INTERNA PARA LA SIMULACION POR DINAMICA MOLECULAR DE N-DECANO (FASE DE BAJA DENSIDAD)

5. RESULTADOS

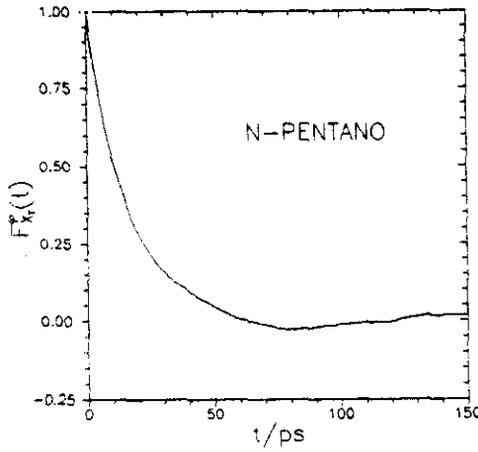


FIGURA 5.3.1.5 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE TORSIONES INDIVIDUALES PARA EL N-PENTANO

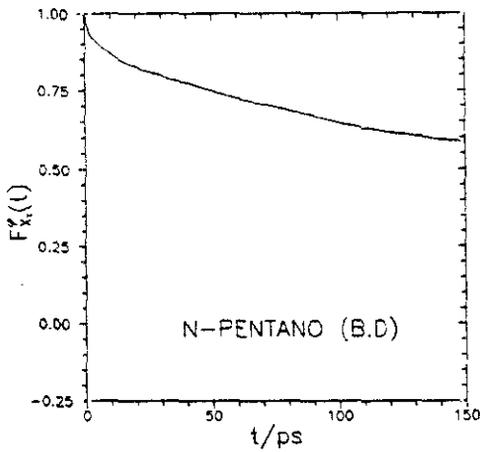


FIGURA 5.3.1.6 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE TORSIONES INDIVIDUALES PARA EL SISTEMA DE N-PENTANO EN CONDICIONES DE BAJA DENSIDAD

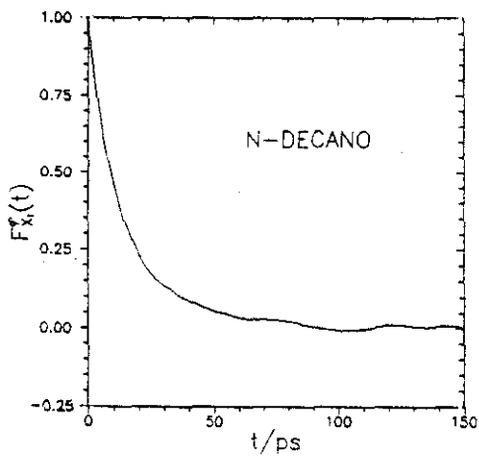


FIGURA 5.3.1.7 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE TORSIONES INDIVIDUALES PARA EL N-DECANO

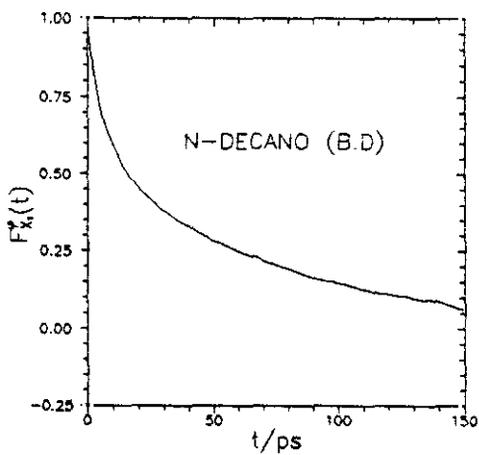


FIGURA 5.3.1.8 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE TORSIONES INDIVIDUALES PARA EL SISTEMA DE N-DECANO EN CONDICIONES DE BAJA DENSIDAD

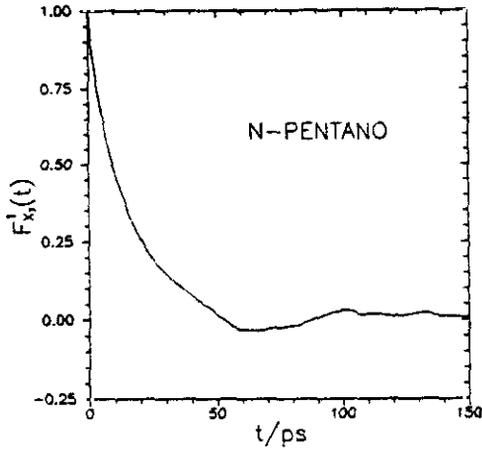


FIGURA 5.3.1.9 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE TORSION TRANS POR MOLECULA PARA N-PENTANO LIQUIDO

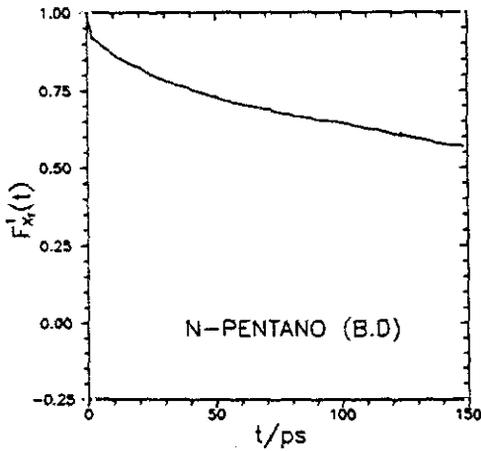


FIGURA 5.3.1.10 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE TORSION TRANS POR MOLECULA PARA N-PENTANO EN CONDICIONES DE BAJA DENSIDAD

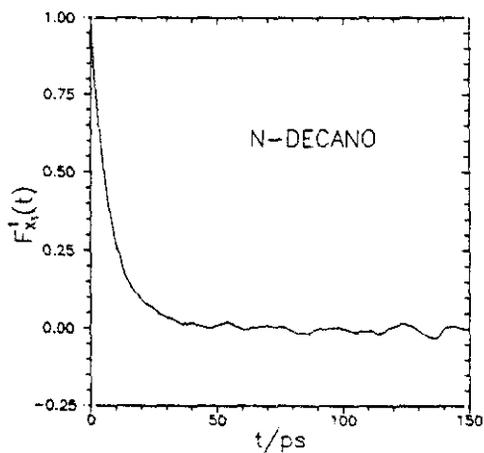


FIGURA 5.3.1.11 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE TORSION TRANS POR MOLECULA PARA N-DECANO LIQUIDO

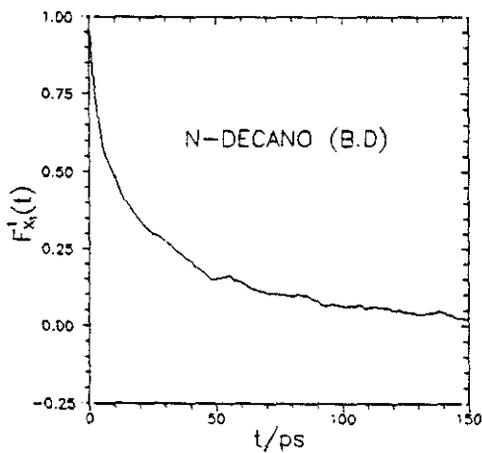


FIGURA 5.3.1.12 FUNCION DE AUTOCORRELACION DE LA FRACCION DE ANGULOS DE TORSION TRANS POR MOLECULA PARA N-DECANO EN CONDICIONES DE BAJA DENSIDAD

5.3.2 REFINAMIENTO DE PARAMETROS DE POTENCIAL

En este trabajo se analizó, mediante el formalismo de *repesado* de configuraciones, la influencia de los parámetros de interacción *LJ* del potencial propuesto por Ryckaert y Bellemans en las propiedades termodinámicas de líquidos constituidos por moléculas de *n*-alcanos. La razón fundamental de llevar a cabo tal análisis fue el hecho de encontrar considerables discordancias entre los resultados experimentales y de simulación para propiedades como la presión y la energía intermolecular. Estas deficiencias aumentan con la longitud de la cadena de *n*-alcano, de tal manera que los parámetros adecuados para el cálculo de las propiedades del *n*-butano dan lugar a malos resultados para *n*-alcanos de mayor longitud.

Diferentes investigadores^{85,96,107} han comprobado la imposibilidad de construir un modelo general para estos sistemas mediante la utilización en la descripción de las interacciones intermoleculares e intramoleculares de tipo *van der Waals* de los mismos parámetros Lennard-Jones para los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂-) que constituyen este tipo de moléculas. En el caso de utilizar los mismos parámetros *LJ* para ambos tipos de unidades se ha visto que los parámetros óptimos varían en función de la longitud de la cadena. Se han propuesto diferentes

alternativas ante esta situación.

El procedimiento más habitual para construir un potencial transferible para estos sistemas consiste en la utilización de diferentes valores de los parámetros ϵ y σ en función de la naturaleza química del grupo. Parece bastante razonable la distinción entre grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2-$) y es en esta línea donde se han desarrollado algunas de las mejoras⁸⁵. Otras mejoras propuestas consisten en emplear diferentes ángulos de enlace o distancias de enlace en función de la longitud de la cadena de hidrocarburo¹⁰⁷. En otras modificaciones se desplazan los centros de interacción desde los núcleos de los átomos de carbono a nuevas posiciones¹⁰⁷ que tienen en cuenta la presencia de hidrógeno en los grupos metilo o metileno. En este trabajo se ha analizado la dependencia de las propiedades termodinámicas con respecto a los parámetros de potencial que definen las interacciones de *van der Waals* entre los distintos grupos, tratando de buscar un conjunto de parámetros que de cuenta de las propiedades en fase líquida de *n*-alcanos con distintas longitudes de cadena.

Por otra parte es posible encontrar en la bibliografía diferentes funciones para la descripción del potencial de rotación interna⁸⁷. La dificultad en la obtención de la población conformacional mediante técnicas experimentales¹⁰⁸, así como la complejidad de realizar cálculos mecano-cuánticos relacionables directamente con un modelo de potencial que considera distancias y

angulos de enlace rígidos son las razones que llevan a esta indefinición. Sin embargo, la influencia de los potenciales de rotación interna en las propiedades termodinámicas puede considerarse como menos trascendental, ya que las distintas funciones propuestas se diferencian básicamente en las alturas de las barreras entre los distintos mínimos de energía (conformaciones g^+ , g^- y t), lo que tiene sin duda importancia desde el punto de vista dinámico, sin embargo la población de conformeros no suele variar notablemente entre los distintos modelos propuestos.

El problema estudiado puede, por tanto, plantearse en los siguientes términos:

El modelo de energía potencial tiene la forma:

$$U = U^{LJ} + U^{tors} \quad (5.3.2.1)$$

$$U^{LJ} = U_e^{LJ} + U_1^{LJ} \quad (5.3.2.2)$$

$$U^{tors} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{n_k} V^{tors}(\phi_{kl}) \quad (5.3.2.3)$$

La forma funcional y los parámetros empleados para la energía de torsión son los del modelo de Ryckaert y Bellemans (sección 2.1). U_e^{LJ} y U_1^{LJ} representan respectivamente la energía de

interacción entre centros pertenecientes a distintas moléculas y la energía de interacción intramolecular de tipo van der Waals entre centros de la misma molécula:

Siguiendo la notación desarrollada en capítulos previos:

$$U_c^{ij} = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \sum_{a=1}^{n_a} \sum_{b=1}^{n_a} V^{ij}(|R_{ka} - R_{lb}|, \epsilon_{ab}, \sigma_{ab}) \quad (5.3.2.4)$$

$$U_i^{ij} = \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{n_a-4} \sum_{b=a+4}^{n_a} V^{ij}(|R_{ka} - R_{kb}|, \epsilon_{ab}, \sigma_{ab}) \quad (5.3.2.5)$$

Las expresiones anteriores describen la dependencia paramétrica del potencial de Lennard Jones en función del tipo de centros. En este trabajo se ha considerado el modelado siguiente:

$\epsilon = \epsilon_{11}$ y $\sigma = \sigma_{11}$ para interacciones entre extremos de la(s) cadena(s) (grupos $-\text{CH}_3$); $\epsilon = \epsilon_{22}$ y $\sigma = \sigma_{22}$ para interacciones entre centros internos (grupos $-\text{CH}_2-$). La interacción metilo-metileno se describió mediante las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot⁷:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} \quad (5.3.2.6)$$

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad (5.3.2.7)$$

Según los resultados presentados en la sección 5.3 los

5. RESULTADOS

parámetros propuestos por Ryckaert y Bellemans dan lugar a predicciones bastante alejadas de los resultados experimentales para los valores de presión y entalpía de vaporización, éstas han sido las propiedades que han sido utilizadas en el proceso de optimización.

La entalpía de vaporización se expresa de modo aproximado (ver sección 5.3) como:

$$\Delta H_v \approx U_{gas} - U_{liq} + RT \quad (5.3.2.8)$$

Separando las contribuciones intra e intermoleculares puede escribirse:

$$\Delta H_v \approx (U_{gas} - U_{liq}^{intra}) + RT - U_{liq}^{inter} \quad (5.3.2.9)$$

Suponiendo que la diferencia entre energías intramoleculares entre las fases líquida y gaseosa no depende considerablemente de los parámetros LJ del potencial podrá escribirse:

$$(U_{gas} - U_{liq}^{intra})_{\alpha} \approx (U_{gas} - U_{liq}^{intra})_{\alpha_0} \quad (5.3.2.10)$$

$$\Delta U_v = \Delta H_v - RT \approx -(U_{liq}^{inter})_{\alpha} - (U_{gas} - U_{liq}^{intra})_{\alpha_0} \quad (5.3.2.11)$$

$$(U_{liq}^{inter})_{\alpha} \approx -\Delta H_v + RT - (U_{gas} - U_{liq}^{intra})_{\alpha_0} \quad (5.3.2.12)$$

En esta ecuación el subíndice α representa un cierto conjunto de parámetros $\{c_{11}, c_{22}, \sigma_{11}, \sigma_{22}\}$ y α_0 representa los parámetros utilizados en la simulación (ver sección 3.3). Mediante el desarrollo previo se ha transformado el problema de la optimización de la entalpía de vaporización a la optimización de la energía intermolecular de la fase líquida.

La energía intermolecular de una cierta configuración de la fase líquida puede expresarse como suma de distintas contribuciones en función de los tipos de grupos que intervengan en cada interacción centro-centro.

$$U^{inter} = U_{EE} + U_{II} + U_{EI} \quad (5.3.2.13)$$

U_{EE} recoge todas las interacciones intermoleculares entre pares de grupos metilo, U_{II} hace lo propio con los pares de grupos metileno, y finalmente U_{EI} incluye exclusivamente las interacciones metilo-metileno. Representando los pares de centros pertenecientes a distintas moléculas que pertenecen a cada conjunto de interacciones como $\{ij\}_{EE}$, $\{ij\}_{II}$ y $\{ij\}_{EI}$ podrá escribirse:

$$U_{EE} = \sum_{\{ij\}_{EE}} 4c_{11} \left[\left(\sigma_{11}/R_{ij} \right)^{12} - \left(\sigma_{11}/R_{ij} \right)^6 \right] \quad (5.3.2.14)$$

Separando las contribuciones repulsiva y atractiva (U_{EE}^r y U_{EE}^a):

$$U_{EE} = U_{EE}^r + U_{EE}^a \quad (5.3.2.15)$$

$$U_{EE}^r = 4 \epsilon_{11} \sigma_{11}^{12} \sum_{(i)EE} R_{ij}^{-12} \quad (5.3.2.16)$$

$$U_{EE}^a = -4 \epsilon_{11} \sigma_{11}^6 \sum_{(i)EE} R_{ij}^{-6} \quad (5.3.2.17)$$

Simbolizando los parámetros de la simulación como α_0 , $\alpha_0 = (\epsilon_0, \sigma_0)$ podrá relacionarse la contribución U_{EE}^r a la energía intermolecular de una cierta configuración 'k' calculada para un cierto conjunto de parámetros α con la obtenida para los parámetros α_0 mediante la ecuación:

$$\{U_{EE}^r(k)\}_\alpha = \{U_{EE}^r(k)\}_{\alpha_0} (\epsilon_{11} \sigma_{11}^{12} / \epsilon_0 \sigma_0^{12}) \quad (5.3.2.18)$$

De modo análogo se obtiene:

$$\{U_{EE}^a(k)\}_\alpha = \{U_{EE}^a(k)\}_{\alpha_0} (\epsilon_{11} \sigma_{11}^6 / \epsilon_0 \sigma_0^6) \quad (5.3.2.19)$$

Expresiones semejantes se obtendrían para el resto de contribuciones, de tal manera que el cálculo de la energía de una

cierta configuración utilizando parámetros α se obtendría mediante adición de las distintas contribuciones en el estado de referencia, α_0 , multiplicadas por un cierto factor de escala:

$$\begin{aligned}
 \{U^{inter}(k)\}_{\alpha} = & \left(\frac{c_{11}\sigma_{11}^{12}}{c_0 \sigma_0^{12}} \right) \{U_{EE}^r(k)\}_{\alpha_0} + \left(\frac{c_{22}\sigma_{22}^{12}}{c_0 \sigma_0^{12}} \right) \{U_{I1}^r(k)\}_{\alpha_0} + \\
 & \left(\frac{c_{12}\sigma_{12}^{12}}{c_0 \sigma_0^{12}} \right) \{U_{E1}^r(k)\}_{\alpha_0} + \left(\frac{c_{11}\sigma_{11}^6}{c_0 \sigma_0^6} \right) \{U_{EE}^s(k)\}_{\alpha_0} + \\
 & \left(\frac{c_{22}\sigma_{22}^6}{c_0 \sigma_0^6} \right) \{U_{EE}^s(k)\}_{\alpha_0} + \left(\frac{c_{12}\sigma_{12}^6}{c_0 \sigma_0^6} \right) \{U_{E1}^s(k)\}_{\alpha_0} \quad (5.3.2.20)
 \end{aligned}$$

De modo completamente análogo se puede proceder con la presión, separando las distintas contribuciones y escalando adecuadamente.

Utilizando configuraciones generadas en las simulaciones de *n*-alcanos se llevaron a cabo diferentes cálculos de optimización. El criterio para optimizar consistió en obtener el parámetro o los parámetros que minimizaban una cierta función objetivo, $O(\alpha)$, donde α representa el conjunto de parámetros a optimizar. La función $O(\alpha)$ utilizada fue:

$$O(\alpha) = a_p \sum_j [p_j(\alpha) - p_j^0]^2 + a_u \sum_j [\Delta U_j(\alpha) - \Delta U_j^0]^2 \quad (5.3.2.21)$$

Donde los sumatorios se llevan a cabo sobre uno o varios sistemas, dependiendo de los casos. p_j^0 y ΔU_j^0 son los valores experimentales. Los coeficientes a_p y a_u están relacionados con

5. RESULTADOS

las barras de error obtenidas mediante la simulación.

$$a_p^{-1} = \frac{1}{N_{sist}} \sum_{j=1}^{N_{sist}} S_j^2 \langle p \rangle \quad (5.3.2.23)$$

$$a_{U_j}^{-1} = \frac{1}{N_{sist}} \sum_{j=1}^{N_{sist}} S_j^2 \langle \Delta H_j \rangle \quad (5.3.2.24)$$

Siendo N_{sist} el número de sistemas considerados (6 en el presente caso).

Los valores utilizados fueron $a_p=6.5$ MPa y $a_{U_j}= 21$ J (mol de grupos)⁻¹ Los valores experimentales ΔU_j^0 y p^0 utilizados se recogen en la tabla 5.3.2.1.

Tabla 5.3.2.1

	$n-C_5H_{12}$	$n-C_6H_{14}$	$n-C_7H_{16}$	$n-C_8H_{18}$	$n-C_9H_{20}$	$n-C_{10}H_{22}$
p^0 /MPa	0.1013	0.1013	0.1013	0.1013	0.1013	0.1013
ΔU_j^0 † (KJmol ⁻¹)	4.85	4.85	4.87	4.88	4.89	4.89
† Expresada por mol de grupos						

Se llevaron a cabo dos tipos de optimizaciones: optimizaciones para sistemas individuales y optimizaciones globales, incluyendo todos los sistemas. En ambos casos se

calcularon los valores de las propiedades utilizadas para el ajuste para todos los sistemas. Por otro lado se evaluaron el valor del parámetro de eficiencia para cada sistema y las funciones O individuales y globales.

En primer lugar se abordó la optimización del valor del parámetro ϵ de Lennard-Jones, considerando ϵ igual para los grupos metilo y metileno, y utilizando el valor de σ del potencial de Ryckaert y Bellemans. En este caso se llevaron a cabo optimizaciones para cada sistema independiente (6 optimizaciones diferentes). Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 5.3.2.2

Tabla 5.3.2.2

OPTIMIZACIONES INDEPENDIENTES						
PARAMETROS A OPTIMIZAR: ϵ						
RESTRICCIONES: $\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0.3923 \text{ nm}$						
NUMERO DE OPTIMIZACIONES = 6						
SISTEMA	ϵ/k^\dagger	ϵ^\ddagger	p/MPa	ΔU_v^\S	$O_1^\#$	O_g^\P
$n\text{-C}_9\text{H}_{12}$	67.5	0.717	-4.5	4.85	0.6	$3 \cdot 10^3$
$n\text{-C}_9\text{H}_{14}$	65.0	0.359	-10.7	4.84	3.0	$1 \cdot 10^3$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	63.2	0.168	-21.6	4.86	11.	$7 \cdot 10^2$
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	62.2	0.240	-25.4	4.87	16.	$7 \cdot 10^2$
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	61.6	0.092	-24.7	4.88	15.	$9 \cdot 10^2$
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	60.2	0.068	-36.4	4.87	32.	$2 \cdot 10^3$

\dagger Kelvin
 \ddagger Eficiencia del repesado sobre el sistema optimizado
 \S kJ/ (mol de grupos)
 $\#$ Función objetivo individual del sistema ajustado
 \P Función objetivo global: Suma sobre todos los sistemas

Posteriormente se llevaron a cabo optimizaciones para cada sistema independiente, considerando dos parámetros a ajustar, ϵ y σ . Como en el modelo de Ryckaert y Bellemans se consideró: $\sigma_{\text{CH}_3} = \sigma_{\text{CH}_2} = \sigma$ y $\epsilon_{\text{CH}_3} = \epsilon_{\text{CH}_2} = \epsilon$. Los resultados se presentan en la tabla 5.3.2.3. Obviamente se obtienen valores muy buenos de las funciones objetivo individuales, ya que se ajustan, en cada caso, dos propiedades (presión y entalpia de vaporización) mediante la

Introducción de dos parámetros.

Tabla 5.3.2.3

OPTIMIZACIONES INDEPENDIENTES							
PARAMETROS A OPTIMIZAR: ϵ , σ							
RESTRICCIONES: $\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$, $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$							
NUMERO DE OPTIMIZACIONES = 6							
SISTEMA	ϵ/k^\dagger	σ/nm	ϵ^\ddagger	p/MPa	ΔU_v^\S	$O_1^\#$	O_g^\P
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	67.5	0.3934	0.89	0.1	4.85	0.01	$3 \cdot 10^3$
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	63.6	0.3951	0.77	0.3	4.85	0.01	$1 \cdot 10^3$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	60.1	0.3985	0.13	0.4	4.87	0.07	$7 \cdot 10^2$
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	59.8	0.3975	0.24	0.8	4.88	0.07	$7 \cdot 10^2$
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	58.6	0.3982	0.32	-0.2	4.89	0.10	$1 \cdot 10^3$
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	56.6	0.4000	0.14	0.2	4.89	0.01	$2 \cdot 10^3$

† Kelvin
 ‡ Eficiencia del repesado sobre el sistema optimizado
 § kJ/ (mol de grupos)
 # Función objetivo individual del sistema ajustado
 ¶ Función objetivo global: Suma sobre todos los sistemas

Como se deduce de los resultados anteriores la utilización de los mismos parámetros Lennard-Jones para los grupos metilo y metileno no conduce a una buena concordancia de resultados experimentales y de simulación, los parámetros que ajustan las propiedades de un cierto n -alcano en estado líquido fallan de modo ostensible al aplicarlos a otro n -alcano. Se han propuesto⁸⁵

5. RESULTADOS

modelos de potencial para estos sistemas en los cuales se establece una distinción de parámetros en función de la naturaleza química del grupo, siguiendo esta idea se realizaron ajustes globales de parámetros utilizando todos los sistemas. El primero de estos ajustes considera el mismo diámetro para los grupos metilo y metileno, pero diferentes valores de ϵ . Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 5.3.2.4.

Tabla 5.3.2.4

OPTIMIZACION GLOBAL				
PARAMETROS A OPTIMIZAR: $\epsilon_1, \epsilon_2, \sigma$				
RESTRICCIONES: $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$				
PARAMETROS OPTIMOS :				
$\epsilon_1/k = \epsilon_{CH_3}/k = 89.0 \text{ K}$				
$\epsilon_2/k = \epsilon_{CH_2}/k = 52.1 \text{ K}$				
$\sigma = \sigma_{CH_3} = \sigma_{CH_2} = 0.3950 \text{ nm}$				
$O_9^\ddagger = 37.$				
SISTEMA	ϵ^\dagger	p/MPa	Δu_v^\ddagger	O_1^\S
n-C ₅ H ₁₂	0.06	19.	4.85	8.8
n-C ₆ H ₁₄	0.09	9.0	4.86	2.1
n-C ₇ H ₁₆	0.06	3.5	4.88	0.3
n-C ₈ H ₁₈	0.23	-5.5	4.88	0.8
n-C ₉ H ₂₀	0.04	-2.9	4.84	5.3
n-C ₁₀ H ₂₂	0.05	-27.	4.92	20.
† Eficiencia del repesado sobre cada uno de los sistemas				
‡ kJ/ (mol de grupos)				
§ Funciones objetivo individuales				
¶ Función objetivo global: Suma sobre todos los sistemas				

Finalmente se llevó a cabo el ajuste de cuatro parámetros, considerando σ y ϵ diferentes para los grupos metilo y metileno. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3.2.5.

Tabla 5.3.2.5

OPTIMIZACION GLOBAL				
PARAMETROS A OPTIMIZAR: ϵ_1 , ϵ_2 , σ_1 , σ_2				
PARAMETROS OPTIMOS : : :				
			$\epsilon_1/k = \epsilon_{CH_3}/k = 92.5 \text{ K}$	
			$\epsilon_2/k = \epsilon_{CH_2}/k = 49.9 \text{ K}$	
			$\sigma_1 = \sigma_{CH_3} = 0.3898 \text{ nm}$	
			$\sigma_2 = \sigma_{CH_2} = 0.3999 \text{ nm}$	
	$O_g^\ddagger = 19.$			
SISTEMA	ϵ^\dagger	p/MPa	ΔU_v^\ddagger	O_i^\S
n-C ₅ H ₁₂	0.29	13.	4.85	3.7
n-C ₆ H ₁₄	0.30	10.	4.86	2.6
n-C ₇ H ₁₆	0.13	-6.5	4.90	3.6
n-C ₈ H ₁₈	0.20	1.4	4.87	0.6
n-C ₉ H ₂₀	0.09	2.7	4.85	4.6
n-C ₁₀ H ₂₂	0.11	-14.3	4.91	5.9
† Eficiencia del repesado sobre cada uno de los sistemas ‡ kJ/ (mol de grupos) § Función objetivo individual del sistema ajustado ¶ Función objetivo global: Suma sobre todos los sistemas				

En las figuras 5.3.2.1-5.3.2.4 se muestra como varía la eficiencia del muestreo mediante repesado de configuraciones en función de los nuevos parámetros. Se ha representado la eficiencia promedio de los seis sistemas utilizados. Lógicamente la

eficiencia disminuye a medida que los parámetros se alejan de los utilizados en la simulación. En las figuras 5.3.2.5-5.3.2.6 se representa $(-\log_{10} \hat{O}_g)$ en función de los parámetros.

Los resultados obtenidos permiten establecer que la consideración de distintos parámetros Lennard-Jones para los grupos metilo y metileno da lugar a una notable mejora en la descripción de las propiedades termodinámicas de *n*-alcanos en fase líquida. Los parámetros que minimizan las desviaciones entre las propiedades calculadas y experimentales para las optimizaciones globales no son muy próximos a los utilizados en la simulación, por ello las *eficiencias* obtenidas en los muestreos por *repesado* son relativamente bajas; por consiguiente los resultados obtenidos han de considerarse como una *primera aproximación*. Un cálculo más preciso exigiría, o bien utilizar mayor número de configuraciones independientes del sistema simulado, o proceder a una serie de simulaciones sucesivas introduciendo en cada una de ellas los parámetros de potencial calculados mediante *repesado* a partir de las configuraciones obtenidas en la simulación previa.

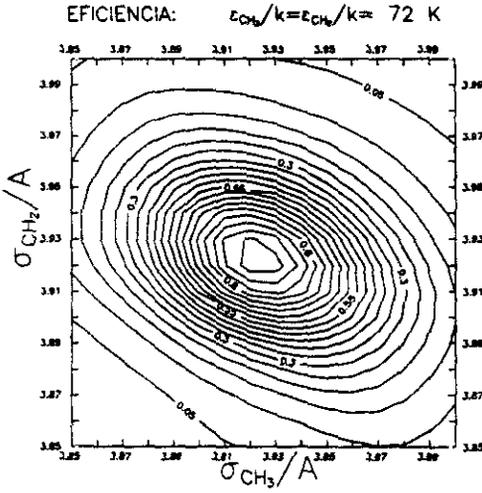


FIGURA 5.3.2.1 EFICIENCIA ε MEDIA DEL MUESTREO MEDIANTE 'REPESADO'

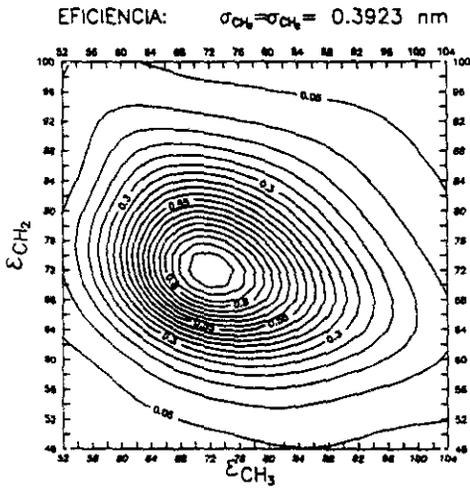


Figura 5.3.2.2 Eficiencia media del muestreo mediante 'repesado'

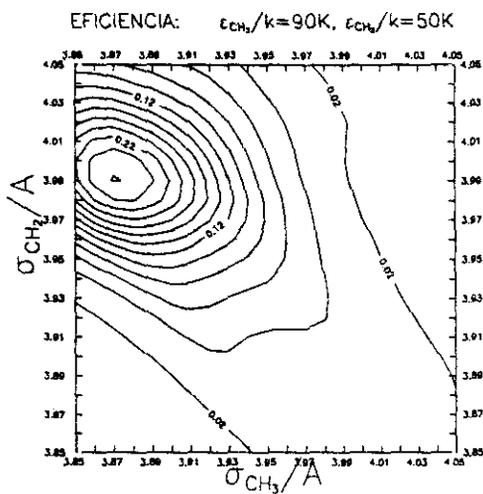


FIGURA 5.3.2.3 EFICIENCIA MEDIA DEL MUESTREO MEDIANTE "REPESADO"

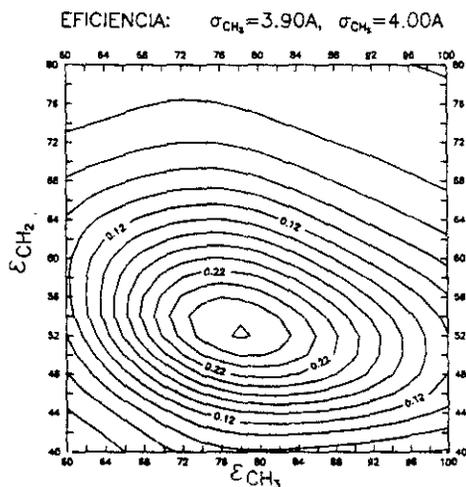


FIGURA 5.3.2.4 EFICIENCIA MEDIA DEL MUESTREO MEDIANTE "REPESADO"

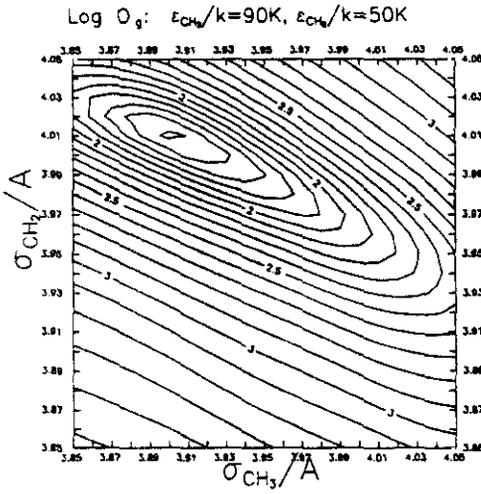


FIGURA 5.3.2.5 LOG O_3

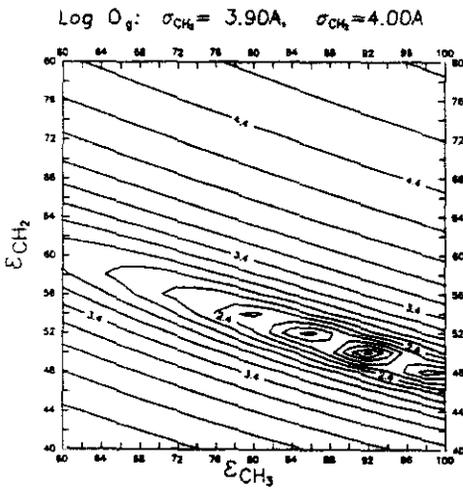


FIGURA 5.3.2.6 LOG O_3

5.4 *n*-BUTANO LÍQUIDO (MODELO DETALLADO)

Se han llevado a cabo simulaciones para el *n*-butano mediante métodos de Monte Carlo empleando el modelo propuesto por Ullio y Yip (sección 2.3). En la tabla 5.4.1 se recogen las condiciones de los sistemas simulados.

Tabla 5.4.1

SISTEMA	T/K	$d/(Kg\ m^{-3})$	N
<i>n</i> -butano líquido	250.	625.	64
<i>n</i> -butano (gas ideal)	250.	0.	1

A lo largo de la simulación del sistema líquido se realizaron tres tipos de movimientos, traslaciones moleculares, rotaciones moleculares y movimientos intramoleculares, en el sistema que representa el gas ideal sólo se efectuaron movimientos de las coordenadas internas.

El procedimiento utilizado para el muestreo de las variables moleculares externas (posiciones de los centros de masas moleculares y orientaciones moleculares) fue análogo al empleado en las simulaciones de *n*-butano utilizando el modelo de Ryckaert-Bellemans y 1,2 dicloroetano (secciones 5.1 y 5.2). Para

definir los ejes de los sistemas de referencia moleculares se utilizaron las direcciones de los ejes principales de inercia. Los sucesivos pasos de simulación se llevaron secuencialmente, según el esquema detallado previamente en la sección 5.2.

Las coordenadas internas utilizadas fueron 13 distancias entre pares de átomos, 12 cosenos de ángulos entre trios de átomos y 11 ángulos *dihedros* entre grupos de 4 átomos. En la figura 5.4.1 se muestra la numeración de los átomos que permite detallar las coordenadas internas (incluidas en la tabla 5.4.2)

Tabla 5.4.2. Coordenadas internas

b(C-C) b_1, b_2, b_3	R_{12}	R_{23}	R_{34}		
b(C-H) b_4, b_5, \dots, b_{13}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{28}	R_{29}
	R_{4C}	R_{4D}	R_{4E}	R_{5A}	R_{5B}
$\cos \alpha(\text{C-C-C})$ c_1, c_2	θ_{123}	θ_{234}			
$\cos \alpha(\text{C-C-H})$ c_3, c_4, \dots, c_{12}	θ_{215}	θ_{216}	θ_{217}	θ_{328}	θ_{329}
	θ_{54C}	θ_{54D}	θ_{54E}	θ_{23A}	θ_{23B}
$\gamma(\text{C-C-C-C})$ γ_1	ϕ_{1234}				
$\gamma(\text{C-C-C-H})$ γ_2, γ_3	ϕ_{3215}	ϕ_{234C}			
$\gamma'(\text{C-C-C-H})\ddagger$ $\gamma_4, \gamma_5, \gamma_6, \gamma_7$	ϕ_{1328}	ϕ_{1329}	ϕ_{423A}	ϕ_{423B}	
$\gamma'(\text{H-C-C-H})\ddagger$ $\gamma_8, \gamma_9, \gamma_{10}, \gamma_{11}$	ϕ_{5216}	ϕ_{5217}	ϕ_{C34D}	ϕ_{C34E}	
\ddagger La secuencia de átomos que define estos ángulos no representa una línea de enlaces químicos					

Los distintos grados de libertad intramoleculares fueron tratados de diferente modo al generar configuraciones de prueba en las que variaban los valores de las coordenadas internas. El ángulo de torsión $\gamma(\text{C-C-C-C})$ fue muestreado por un procedimiento idéntico al utilizado en las simulaciones de 1,2 dicloroetano (sección 5.2), el resto de coordenadas internas se variaron a la manera estándar. En un movimiento interno, por tanto las

coordenadas de prueba $\{b_1^{\circ}, b_2^{\circ}, \dots, b_{13}^{\circ}, c_1^{\circ}, c_2^{\circ}, \dots, c_{12}^{\circ}, \gamma_1^{\circ}, \gamma_2^{\circ}, \dots, \gamma_{11}^{\circ}\}$ de una cierta molécula se obtendrían a partir de las coordenadas de partida $\{b_1, b_2, \dots, b_{13}, c_1, c_2, \dots, c_{12}, \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{11}\}$ como:

$$b_i^{\circ} = b_i + \delta b_i \quad , \delta b_i \in [-\Delta b, \Delta b] \quad , i=1, 2, \dots, 13 \quad (5.4.1)$$

$$c_i^{\circ} = c_i + \delta c_i \quad , \delta c_i \in [-\Delta c, \Delta c] \quad , i=1, 2, \dots, 12 \quad (5.4.2)$$

$$\gamma_i^{\circ} = \gamma_i + \delta \gamma_i \quad , \delta \gamma_i \in [-\Delta \gamma, \Delta \gamma] \quad , i=2, 3, \dots, 11 \quad (5.4.3)$$

Los incrementos anteriores se eligen al azar con probabilidad uniforme en los intervalos correspondientes.

El ángulo γ_1° se elige en el intervalo $[0, 2\pi]$ con una cierta probabilidad $\alpha(\gamma_1 \rightarrow \gamma_1^{\circ})$ independiente del ángulo de partida definida como:

$$\alpha(\gamma_1 \rightarrow \gamma_1^{\circ}) = \frac{\exp[-\beta V^r(\gamma^{\circ})]}{2\pi \int_0^{2\pi} \exp[-\beta V^r(\gamma)] d\gamma} \quad (5.4.4)$$

5. RESULTADOS

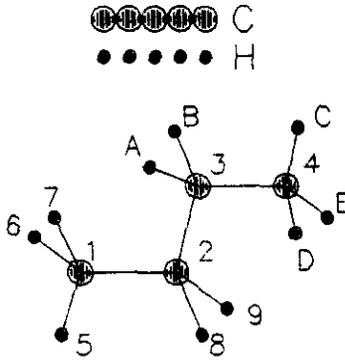


FIGURA 5.4.1 REPRESENTACION DE LA MOLECULA DE N-BUTANO

Los movimientos internos se realizan de manera que se conserva la orientación de las moléculas, así como las posiciones de los del centro de masas.

La probabilidad de una cierta configuración vendrá dada por:

$$\rho(R^N, \Omega^N, \{b\}^N, \{\alpha\}^N, \{\gamma\}^N) \propto \exp[-\beta U(R^N, \Omega^N, \{b\}^N, \{\theta\}^N, \{\phi\}^N)] |G(R^N, \Omega^N, \{b\}^N, \{\theta\}^N, \{\phi\}^N)|^{1/2} \quad (5.4.5)$$

Para las coordenadas utilizadas $|G|^{1/2}$ adopta la forma:

$$|G|^{1/2} \propto \prod_{i=1}^N \text{sen}(\theta_i) \prod_{j=1}^{13} b_{ij}^2 \quad (5.4.6)$$

En esta ecuación θ_i es el correspondiente ángulo de Euler para la molécula i , b_{ij} es la distancia de enlace j de la molécula i .

El criterio de aceptación (sección 3.1.1) de los movimientos intramoleculares será por tanto:

$$A(Q, q_i \rightarrow Q, q_i^*) = \text{mínimo} \left[1, \frac{\exp[-\beta U(Q, q_i^*)] \exp[-\beta V^*(r_{11})]}{\exp[-\beta U(Q, q_i)] \exp[-\beta V^*(r_{11})]} \prod_{k=1}^{13} \left(\frac{b_{ik}^*}{b_{ik}} \right)^2 \right] \quad (5.4.7)$$

En esta ecuación Q representa las coordenadas del sistema que no varían al crear una configuración de prueba variando las coordenadas internas de una de las moléculas, q_i y q_i^* representan respectivamente las coordenadas internas de partida y de prueba de la molécula perturbada. γ_{i1} y γ_{i1}^* son los valores inicial y perturbado del ángulo de torsión definido por los carbonos, Análogamente b_{ik} y b_{ik}^* representan las distancias de enlace.

Para elegir la función $V^f(\gamma_1)$ se realizó en primer lugar una simulación relativamente corta para el sistema ideal (utilizando una sola molécula) en la que $V^f(\gamma_1)$ se consideró constante, a partir de los resultados de la función de probabilidad $S(\gamma_1)$ (sección 1.1) obtenida y teniendo en cuenta la temperatura se obtuvo la función $V^f(\gamma_1)$ utilizada en el resto de las simulaciones:

$$V^f(\gamma_1) = \beta^{-1} \ln \frac{S_0^{\max}}{S_0(\gamma_1)} \quad (5.4.8)$$

Donde S_0^{\max} representa el valor máximo de la función de probabilidad obtenida, S_0 . La función se representó como un desarrollo en serie sobre el coseno del ángulo:

$$V^r(\gamma) = \sum_{k=0}^3 a_k \cos^k(\gamma) \quad (5.4.9)$$

En la tabla 5.4.3 se recogen los coeficientes de este desarrollo, así como las variaciones máximas permitidas en el resto de los movimientos:

Tabla 5.4.3

Traducción molecular: $\Delta X = \Delta y = \Delta z = 0.40\text{\AA}$				
Rotación molecular: $\Delta \xi = 45$ grados				
Movimientos intramoleculares: $\Delta b = 0.01\text{\AA}$ $\Delta c = 0.01$ $\Delta \gamma = 0.02$ rad ≈ 1.15 grados				
Coordenada γ_1 , Coeficientes del desarrollo de $V^r(\gamma)$:				
k	0	1	2	3
$a_k / (\text{Kj mol}^{-1})$	8.368	-14.226	0.000	22.594

Para generar la configuración de partida en la simulación de la fase líquida se situaron las moléculas sobre una red cúbica, con orientaciones al azar, como distancias de enlace iniciales se tomaron los valores de equilibrio de las contribuciones de tensión a la energía intramolecular (sección 2.3), del mismo modo se procedió con los cosenos de los ángulos de enlace. Los ángulos γ_1 , γ_2 y γ_3 iniciales fueron de 180 grados (conformación trans). Los

5. RESULTADOS

demás ángulos y fueron escogidos de manera que los ángulos de torsión definidos sobre líneas de enlace valiesen 60, 180 o 300 grados.

En la simulación del gas se procedió de modo análogo. En la tabla 5.4.4 se recogen algunos detalles técnicos de estas simulaciones:

Tabla 5.4.4

	GAS	LIQUIDO
Fase de equilibrado:		
Número de ciclos [†]	10^5	$5 \cdot 10^3$
Número de configuraciones	10^5	$0.96 \cdot 10^6$
Fase de promediado:		
Número de ciclos [†]	10^7	$1.6 \cdot 10^4$
Número de configuraciones	10^7	$3.072 \cdot 10^6$
% Aceptación:		
Traslación molecular	-	22.5
Rotación molecular	-	21.8
Intramolecular	45.5	20.9
[†] Un ciclo equivale en este caso a haber generado una configuración de prueba por cada tipo de movimiento para cada una de las moléculas del sistema. (1 ciclo < > $3 \cdot N$ configuraciones, en el liquido) (1 ciclo < > 1 configuración, en el gas ideal, donde los movimientos de translación y rotación no son necesarios)		

En la tabla 5.4.5 se recogen los resultados obtenidos para las distintas contribuciones a la energía potencial (véase sección 2.1).

Tabla 5.4.5

	GAS	LIQUIDO
$U_{inter}^{VDW}/(kJ\ mol^{-1})$	-	-24.6(1)
$U_{intra}^{VDW}/(kJ\ mol^{-1})$	21.5(1)	21.5(5)
$U^{ten}/(kJ\ mol^{-1})$	12.1(1)	11.1±1.0
$U^{flex}/(kJ\ mol^{-1})$	15.2(1)	14.3±1.1
$U^{tors}/(kJ\ mol^{-1})$	0.71(1)	0.49(1)
$U^{ten-flex}(kJ\ mol^{-1})$	8.1(1)	7.3(9)
$U^{flex-tors}(kJ\ mol^{-1})$	0.00(1)	0.02(3)

En la tabla 5.4.6 se muestran los valores medios obtenidos para distancias y ángulos de enlace.

Tabla 5.4.6

Variable: α †	$\langle \alpha \rangle_{11q}$	$\delta_{11q}^\ddagger(\alpha)$	$\langle \alpha \rangle_{gas}$	$\delta_{gas}^\ddagger(\alpha)$
R(C ₃ -H)	1.100(1)	0.028	1.101(1)	0.029
R(C ₂ -H)	1.105(1)	0.027	1.106(1)	0.028
R(C ₃ -C ₂)	1.561(2)	0.031	1.563(1)	0.032
R(C ₂ -C ₂)	1.555(2)	0.031	1.556(2)	0.032
θ (C-C-C)	111.0(2)	3.1	111.2(1)	3.2
θ (C ₂ -C ₂ -H)	109.9(2)	3.7	109.9(1)	3.7
θ (C ₃ -C ₂ -H)	109.2(2)	3.5	109.2(1)	3.6
θ (C ₂ -C ₃ -H)	110.7(2)	3.7	110.8(1)	3.8
θ (H-C ₂ -H)	107.3(2)	4.0	107.1(2)	4.1
θ (H-C ₃ -H)	108.0(2)	4.0	108.0(1)	4.2

† Distancias de enlace en Å, ángulos en grados
‡ $\delta(\alpha) = [\langle \alpha^2 \rangle - \langle \alpha \rangle^2]^{1/2}$

En la tabla 5.4.7 se presentan los resultados obtenidos para las distribuciones de ángulos torsionales.

Tabla 5.4.7

	$\chi_{g^*}^{gas}$	χ_l^{gas}	$\chi_{g^-}^{gas}$	$\chi_{g^*}^{11q}$	χ_l^{11q}	$\chi_{g^-}^{11q}$
ϕ (C-C-C-C)	0.135(5)	0.734(6)	0.131(5)	0.06(1)	0.88(2)	0.06(1)

En la figura 5.4.2 se comparan los resultados de simulación para la función de distribución radial global, $g_n(r)$, construida pesando las distintas contribuciones parciales de acuerdo con las longitudes de dispersión de neutrones de los núcleos para el sistema *n*-butano deuterado, C_4D_{10} con resultados experimentales⁹ para el mismo estado termodinámico.

Como se puede observar la concordancia es simplemente cualitativa, la función obtenida mediante simulación presenta picos más altos que la experimental. Esta discordancia puede ser debida al proceso de inversión de los datos experimentales para obtener la información en el espacio real, al modelo de potencial empleado o a la utilización de una descripción puramente clásica en la obtención de los resultados mediante simulación.

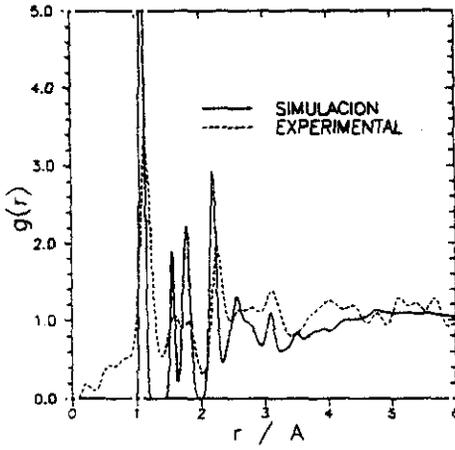


FIGURA 5.4.2 COMPARACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL DE NEUTRONES (SIMULACION Y EXPERIMENTO)

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se han desarrollado diversos procedimientos para la simulación mediante métodos de Monte Carlo de líquidos constituidos por moléculas flexibles.

Se ha procedido a la simulación de sistemas de distinta naturaleza, los resultados obtenidos permiten formular las siguientes conclusiones:

1. La densidad no tiene una influencia considerable en el equilibrio conformacional de *n*-alcanos de cadenas cortas en fase líquida.

2. La estructura intramolecular del *n*-butano en fase líquida no se describe adecuadamente por el efecto exclusivo de las fuerzas repulsivas.

3. Efectos de empaquetamiento molecular favorecen la adopción de conformaciones alargadas para *n*-alcanos de tamaño medio en fase líquida. Este efecto se incrementa con el tamaño de las cadenas.

4. Las fuerzas electrostáticas tienen una influencia determinante en el equilibrio conformacional de moléculas flexibles polares.

5. Los métodos de tipo *umbrella* permiten construir procedimientos altamente eficientes para la optimización de los parámetros de un cierto modelo de potencial.

6. Las propiedades termodinámicas de los n-alcános no son bien descritas por modelos de potencial *transferibles* que consideran idénticos los grupos metilo y metileno.

7. Modelos de simulación puramente clásicos no describen adecuadamente la estructura intramolecular del n-butano obtenida mediante experimentos de dispersión de neutrones.

8. Es posible idear métodos de simulación por Monte Carlo especialmente eficientes para estudiar el comportamiento de moléculas flexibles de pequeño tamaño.

9. Los métodos de Monte Carlo pueden jugar un notable papel de apoyo a la Dinámica Molecular en el estudio de propiedades dinámicas. En los casos en que los tiempos de relajación de algunos de los grados de libertad del sistema son extremadamente largos los métodos de Monte Carlo permiten construir configuraciones *termalizadas*, a partir de las cuales se pueden estudiar las propiedades dinámicas asociadas con tiempos accesibles mediante Dinámica Molecular.

ANEXO A

DERIVACION DE LAS FUERZAS INTRAMOLECULARES EN SISTEMAS CON LIGADURAS RIGIDAS

Cuando en un cierto modelo molecular concurren grados de libertad internos duros y blandos resulta a menudo conveniente congelar los primeros mediante ligaduras de tipo rígido (anexo C). En ciertas ocasiones existirán contribuciones a la energía potencial que vendrán expresadas como funciones de las coordenadas internas no ligadas. En estos casos podrán aparecer ambigüedades al calcular las fuerzas originadas por tales términos potenciales sobre los centros de interacción. Tal problema no aparecería en el caso de trabajar con coordenadas generalizadas adecuadas, sin embargo resulta notablemente más sencillo en simulaciones por dinámica molecular operar con coordenadas cartesianas e incluir fuerzas adicionales que mantengan las coordenadas internas ligadas en sus posiciones de equilibrio.

Los términos de potencial intramolecular pueden venir dados en función de coordenadas internas tales que al expresarlas en coordenadas cartesianas incluyan coordenadas internas ligadas. En tal caso pueden utilizarse dos caminos para proceder a la derivación de las fuerzas. La primera posibilidad consiste en tratar tales coordenadas como constantes al calcular las fuerzas intramoleculares, alternativamente puede no tenerse en cuenta la

consideración anterior. Los resultados difieren según el procedimiento utilizado. Estas diferencias no conllevan un comportamiento dinámico diferente, puesto que al aplicar el correspondiente método de ajuste de posiciones para mantener las ligaduras del sistema las fuerzas resultantes coinciden. Para apreciar de manera más clara lo expuesto anteriormente se incluyen en este anexo dos ejemplos.

1. POTENCIAL DE FLEXION

Sea un potencial de flexión dado por una cierta función $U_\theta(\cos\theta)$. Siendo θ es el ángulo entre dos enlaces sucesivos de una cadena lineal. Si R_1 , R_2 y R_3 son las posiciones de tres centros sucesivos de la cadena, $\cos \theta$ vendrá definido por:

$$\cos \theta = \frac{R_{21} \cdot R_{23}}{|R_{21}| |R_{23}|} \quad (A.1)$$

Las fuerzas resultantes serán:

$$F_1 = - \frac{\partial U_\theta(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[\frac{\partial \cos\theta}{\partial R_{21}} \frac{\partial R_{21}}{\partial R_1} + \frac{\partial \cos\theta}{\partial R_{23}} \frac{\partial R_{23}}{\partial R_1} \right] \quad (A.2)$$

Considerando ligadura rígida en las distancias de enlace, y siendo b el valor de tal ligadura, las fuerzas resultantes serán respectivamente:

$$F_1^a = - \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[\frac{R_{23}}{b^2} \right] \quad (\text{A. 3})$$

$$F_2^a = - \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[- \frac{R_{23} + R_{21}}{b^2} \right] \quad (\text{A. 4})$$

$$F_3^a = - \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[\frac{R_{21}}{b^2} \right] \quad (\text{A. 5})$$

$$F_1^b = - \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[\frac{R_{23} - R_{21} \cos \theta}{b^2} \right] \quad (\text{A. 6})$$

$$F_2^b = - \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[\frac{R_{21} + R_{23}}{b^2} (\cos\theta - 1) \right] \quad (\text{A. 7})$$

$$F_3^b = - \frac{\partial U(\cos\theta)}{\partial \cos\theta} \left[\frac{R_{21} - R_{23} \cos \theta}{b^2} \right] \quad (\text{A. 8})$$

En las ecuaciones anteriores el superíndice *a* indica las fuerzas obtenidas cuando se tiene en cuenta la ligadura rígida en la derivación, las fuerzas con superíndice *b* se obtienen aplicando las condiciones de ligadura después de la derivación.

2. POTENCIAL DE TORSION

Sea un potencial de torsión, U_ϕ , definido entre cuatro centros sucesivos de una cadena lineal que es función del coseno del ángulo de rotación interna ϕ . Para calcular $\cos \phi$ se definen los vectores auxiliares V_1 y V_2 :

$$V_1 = R_{12} - \frac{(R_{12} \cdot R_{23})}{|R_{23}|^2} R_{23} \quad (\text{A.9})$$

$$V_2 = R_{34} - \frac{(R_{23} \cdot R_{34})}{|R_{23}|^2} R_{23} \quad (\text{A.10})$$

De acuerdo con el criterio de ángulos utilizado en este trabajo $\cos \phi$ será:

$$\cos \phi = - \frac{V_1 \cdot V_2}{|V_1| |V_2|} \quad (\text{A.11})$$

Mediante las tres ecuaciones anteriores es posible escribir $\cos \phi$ como función de los vectores que unen centros sucesivos de la cadena, de este modo y análogamente a como se hizo para el potencial de flexión, las fuerzas originadas por el potencial de torsión U_ϕ podrán calcularse como:

$$F_1 = - \frac{\partial U_\phi(\cos \phi)}{\partial \cos \phi} \left[\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \cos \phi}{\partial R_{j,j+1}} \frac{\partial R_{j,j+1}}{\partial R_1} \right] \quad (\text{A.12})$$

Considerando un modelo molecular en el que existen ligaduras rígidas para las distancias de enlace (b), y para los ángulos de enlace (θ_0) y desarrollando las ecuaciones previas según los dos esquemas propuestos previamente se obtienen las siguientes

ecuaciones:

$$F_1^a = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{R_{34}}{b^2 \sin^2 \theta_0} \right] \quad (\text{A. 13})$$

$$F_2^a = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{-R_{34}}{b^2 \sin^2 \theta_0} \right] \quad (\text{A. 14})$$

$$F_3^a = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{R_{12}}{b^2 \sin^2 \theta_0} \right] \quad (\text{A. 15})$$

$$F_4^a = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{-R_{12}}{b^2 \sin^2 \theta_0} \right] \quad (\text{A. 16})$$

$$F_1^b = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{R_{12} \cos\phi + R_{23} \cos\theta_0 (1+\cos\phi) + R_{34}}{b^2 \sin^2 \theta_0} \right] \quad (\text{A. 17})$$

$$F_2^b = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{\cos\theta_0 (1+\cos\phi) - \cos\phi}{b^2 \sin^2 \theta_0} R_{12} + \right. \\ \left. + \frac{-\cos\theta_0 (1+\cos\phi) + 2\cos^2 \theta_0 (1+\cos\phi)}{b^2 \sin^2 \theta_0} R_{23} + \right. \\ \left. + \frac{-1 + \cos\theta_0 (1+\cos\phi)}{b^2 \sin^2 \theta_0} R_{34} \right] \quad (\text{A. 18})$$

$$\begin{aligned}
 F_3^b = & - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{1 - \cos\theta_0(1+\cos\phi)}{b^2 \sin^2\theta_0} R_{12} + \right. \\
 & + \frac{\cos\theta_0(1+\cos\phi) - 2 \cos^2\theta_0(1+\cos\phi)}{b^2 \sin^2\theta_0} R_{23} + \\
 & \left. + \frac{\cos\phi - \cos\theta_0(1+\cos\phi)}{b \sin^2\theta_0} R_{34} \right] \quad (A.19)
 \end{aligned}$$

$$F_4^b = - \frac{\partial U_\phi(\cos\phi)}{\partial \cos\phi} \left[\frac{-R_{12} - R_{23} \cos\theta_0(1+\cos\phi) - R_{34} \cos\phi}{b^2 \sin^2\theta_0} \right] \quad (A.20)$$

Donde el significado de los superíndices es idéntico al del caso anterior. En las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se utilizaron las expresiones con superíndice b, ya que por ser más generales que pueden aplicarse independientemente de las ligaduras existentes en el sistema a simular.

ANEXO B

DETERMINACION DE PRESION

En este apéndice se examinará el cálculo de presión. La mecánica estadística de equilibrio¹³ proporciona la siguiente relación:

$$p = \frac{kT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{B.1})$$

Siendo Z la función de partición configuracional del sistema:

$$Z = \int \dots \int \exp [-\beta U(\mathbf{R}^N)] d\mathbf{R}^N \quad (\text{B.2})$$

Escribiendo Z en función de la longitud de la caja de simulación, L , se obtiene:

$$Z(L) = \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \exp [-\beta U(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N)] dx_1 dy_1 \dots dz_N \quad (\text{B.3})$$

Realizando el cambio de coordenadas:

$$x_1 = L \alpha_1, \quad y_1 = L \alpha_2, \quad \dots, \quad z_N = L \alpha_{3N} \quad (\text{B.4})$$

La integral de configuración puede reescribirse como:

$$Z(L) = \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp \left[-\beta U(L, \alpha^{3N}) \right] L^{3N} d\alpha^{3N} \quad (\text{B.5})$$

A partir de la ecuación (B.1) se obtiene:

$$P = \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial L} \right)_{N, T} \frac{dL}{dV} \quad (\text{B.6})$$

Mediante la relación entre el volumen y la longitud de la celda puede obtenerse:

$$P = \frac{1}{\beta Z} \frac{1}{3L^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial L} \right)_{N, T} \quad (\text{B.7})$$

$$P = \frac{1}{\beta Z} \frac{1}{3L^2} \frac{\partial}{\partial L} \left[\int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U] L^{3N} d\alpha^{3N} \right] \quad (\text{B.8})$$

$$P = \frac{1}{3\beta L^2} \frac{\int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U] L^{3N} \left[-\beta \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha^{3N}} + \frac{3N}{L} \right] d\alpha^{3N}}{\int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta U] L^{3N} d\alpha^{3N}} \quad (\text{B.9})$$

Esta última ecuación puede escribirse como promedio en el colectivo canónico:

$$P = \frac{1}{3\beta L^2} \left\langle -\beta \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha^{3N}} + \frac{3N}{L} \right\rangle \quad (\text{B.10})$$

Transformando la ecuación anterior se obtiene:

$$p = \frac{N}{\beta L^3} + \frac{1}{3L^3} \left\langle -L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha}^{3M} \right\rangle \quad (B.11)$$

$$p = \frac{N}{\beta V} + \frac{1}{3V} \left\langle -L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha}^{3M} \right\rangle \quad (B.12)$$

En el primer término del segundo miembro de la ecuación anterior aparece la contribución cinética, el segundo miembro incluye el efecto de las fuerzas intermoleculares.

En el desarrollo previo se ha definido la presión mediante un proceso de escalado de posiciones atómicas, para sistemas en los que existen ligaduras que mantienen constantes ciertas distancias intramoleculares tal procedimiento no es el más adecuado; resultando más conveniente un proceso de escalado de posiciones moleculares en el cual se escalan las posiciones de los centros de masas moleculares (o cualquier otro punto de referencia molecular). En este caso es conveniente clasificar las coordenadas del sistema en dos categorías: por una parte aparecerán $3M$ coordenadas (siendo M el número de moléculas del sistema) que indicarán las coordenadas cartesianas de los puntos de referencia de las moléculas (simbolizadas como q_i^{3M}) y por otra parte el resto de coordenadas del sistema (rotación y coordenadas moleculares internas), que serán denotadas mediante un vector de dimensión $3N-3M$: $q_{r,1}^{3N-3M}$. Operando de modo análogo a como se hizo en el caso

atómico pero realizando el cambio de variable

$$q_L^{3N} = L \alpha_L^{3N} \quad (\text{B. 12})$$

$$q_{r_1}^{3N-3M} = q_{r_1}^{3N-3M} \quad (\text{B. 13})$$

Se obtiene una ecuación análoga a la (B.11):

$$p = \frac{M}{\beta V} + \frac{1}{3V} \left\langle -L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha_L^{3N}, q_{r_1}^{3N-3M}} \right\rangle \quad (\text{B. 14})$$

De modo semejante la presión, p , puede definirse a través de la función de partición canónica¹³:

$$p = \frac{kT}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N, T} \quad (\text{B. 15})$$

$$Q = \int_0^L \cdots \int_0^L dx_1 \cdots dx_{3N} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots dp_{3N} \exp \left[-\beta \mathcal{H}(p, x) \right] \quad (\text{B. 16})$$

Realizando el siguiente cambio de variable:

$$x_i = L \alpha_i \quad (\text{B. 17})$$

$$p_i = \gamma_i / L \quad (\text{B. 18})$$

se obtiene:

$$Q = \int_0^1 \cdots \int_0^1 d\alpha_1 \cdots d\alpha_{3N} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\gamma_1 \cdots d\gamma_{3N} \exp \left[-\beta \mathcal{H}(L, \alpha, \gamma) \right] \quad (\text{B.19})$$

Seguindo la misma ruta que en los casos anteriores:

$$pV = -\frac{1}{3} \left\langle L \left(\frac{\partial \mathcal{H}(L, \alpha, \gamma)}{\partial L} \right)_{\alpha, \gamma} \right\rangle \quad (\text{B.20})$$

Según la transformación de coordenadas previa la energía cinética podrá escribirse como:

$$K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\gamma_i^2}{2m_i l^2} \quad (\text{B.21})$$

Desarrollando la ecuación (B.20) se obtiene:

$$pV = -\frac{1}{3} \left\langle L \left(\frac{\partial K}{\partial L} \right)_{\alpha, \gamma} \right\rangle - \frac{1}{3} \left\langle L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha, \gamma} \right\rangle \quad (\text{B.22})$$

$$pV = \frac{2}{3} K - \frac{1}{3} \left\langle L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha, \gamma} \right\rangle \quad (\text{B.23})$$

Por otra parte, desarrollando la derivada de U respecto de L se obtiene:

$$L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha, \gamma} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial L} \right)_{\alpha} L \quad (\text{B. 24})$$

Mediante las ecuaciones de cambio de coordenadas (ecuaciones (B.17) y (B.18)), la expresión anterior se transforma en:

$$L \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{\alpha, \gamma} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right) x_i \quad (\text{B. 25})$$

Y la ecuación de presión podrá reescribirse, utilizando notación vectorial, como:

$$pV = \frac{2}{3} K - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N R_i \left(\frac{\partial U}{\partial R_i} \right) \right\rangle \quad (\text{B. 26})$$

O en función de las fuerzas que actúan sobre cada centro de interacción:

$$pV = \frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N R_i f_i \right\rangle \quad (\text{B. 27})$$

Aparentemente las ecuaciones (B.11) y (B.27) son totalmente equivalentes, dada la relación existente entre energía cinética y temperatura, sin embargo esta última es más adecuada al trabajar con dinámica molecular.

APENDICE C

TRANSFORMACION DE LA INTEGRAL DE CONFIGURACION

La función de partición canónica clásica expresada en coordenadas cartesianas presenta la forma:

$$Q = \int \dots \int \exp \left[-\beta \mathcal{H}(p^{3N}, x^{3N}) \right] dp^{3N} dx^{3N} \quad (C.1)$$

Donde x^{3N} y p^{3N} representan respectivamente las $3N$ coordenadas cartesianas y los $3N$ momentos conjugados asociados con un sistema de N partículas en un espacio tridimensional y \mathcal{H} es la energía total del sistema. En sistemas conservativos, en los que no existe intercambio de energía con el exterior puede expresarse \mathcal{H} como:

$$\mathcal{H}(p^{3N}, x^{3N}) = \mathcal{U}(x^{3N}) + \mathcal{K}(p^{3N}) \quad (C.2)$$

\mathcal{U} es la energía potencial, que depende exclusivamente de las coordenadas y \mathcal{K} es la energía cinética, que sólo depende de los momentos.

La energía cinética puede expresarse como:

$$\mathcal{K}(p^{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{x_i}^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^{3N} m_i \frac{\dot{x}_i^2}{2} \quad (C.3)$$

En esta ecuación p_{x_i} es el momento cinético conjugado a la coordenada x_i , m_i es la masa de la partícula a la que corresponde la coordenada cartesiana x_i y \dot{x}_i es la derivada respecto del tiempo de la coordenada x_i .

En muchas situaciones resulta más conveniente el empleo de coordenadas no cartesianas. Sea q^{3N} el nuevo sistema de coordenadas, q^{3N} y x^{3N} se relacionarán a través de las correspondientes ecuaciones de transformación:

$$x_i = x_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \quad i=1,2,\dots,3N \quad (C.4)$$

Las velocidades cartesianas estarán relacionadas con las velocidades en coordenadas generalizadas según:

$$\dot{x}_i = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \dot{q}_k \quad (C.5)$$

Y de modo análogo:

$$\dot{q}_i = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_k} \right) \dot{x}_k \quad (C.6)$$

Las relaciones anteriores pueden escribirse de forma

matricial:

$$\dot{\mathbf{x}}^{3N} = \mathbf{J} \dot{\mathbf{q}}^{3N} \quad (\text{C.7})$$

$$\dot{\mathbf{q}}^{3N} = \mathbf{J}^{-1} \dot{\mathbf{x}}^{3N} \quad (\text{C.8})$$

\mathbf{J} es una matriz de dimension $3N \times 3N$ cuyos elementos vienen dados por:

$$J_{kl} = \left(\frac{\partial x_k}{\partial q_l} \right) \quad (\text{C.9})$$

La energia cinética expresada en la ecuación (C.3) puede describirse en forma matricial:

$$K = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{x}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}} \quad (\text{C.10})$$

\mathbf{M} es una matriz diagonal en la que aparecen las masas de asociadas con cada grado de libertad, y el símbolo \sim representa la transposición de un vector o una matriz. Para no complicar la notación se han suprimido los superíndices que indicaban las dimensiones de los vectores. Utilizando la ecuación (C.7) puede escribirse la energia cinética como función de las coordenadas generalizadas y sus derivadas temporales:

$$K(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} m_l \left(\frac{\partial x_l}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial x_l}{\partial q_l} \right) \dot{q}_k \dot{q}_l \quad (\text{C.11})$$

O escrito en forma matricial:

$$\mathcal{K}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \tilde{\mathbf{J}} \mathbf{M} \mathbf{J} \dot{\mathbf{q}} \quad (\text{C. 12})$$

La energía total \mathcal{H} , vendrá dada en coordenadas generalizadas como:

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = U(\mathbf{q}) + \mathcal{K}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) \quad (\text{C. 13})$$

El momento generalizado asociado con una cierta coordenada, q_j , vendrá dado, de acuerdo con la mecánica clásica¹⁴ por:

$$p_j = \left(\frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})}{\partial \dot{q}_j} \right) \quad (\text{C. 14})$$

Derivando en la ecuación (C.11) se obtiene:

$$p_j = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} m_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \dot{q}_k \quad (\text{C. 15})$$

Que en forma matricial puede escribirse como:

$$\mathbf{p} = \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}} \quad (\text{C. 16})$$

Siendo G una matriz definida como:

$$G = \tilde{J} H J \quad (C.17)$$

De la relación (C.16) se deduce:

$$\dot{q} = G^{-1} p \quad (C.18)$$

Aplicando esta definición en la ecuación (C.12) y teniendo en cuenta la definición de G puede finalmente obtenerse la expresión de la energía cinética en función de los momentos y coordenadas generalizados:

$$K(q, p) = \frac{1}{2} \tilde{p} G^{-1} p \quad (C.19)$$

La dependencia de la energía cinética respecto a las coordenadas se manifestará en la matriz G .

La función de partición canónica expresada en coordenadas generalizadas adaptará la forma:

$$Q \propto \int dq \int dp \exp \left[-\beta H(p, q) \right] \quad (C.20)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (C.13) podrá expresarse Q como:

$$Q \propto \int dq \exp \left[-\beta U(q) \right] \int dp \exp \left[-\beta X(p, q) \right] \quad (C.21)$$

Integrando sobre los momentos puede definirse la función $Z_p(q)$:

$$Z_p(q) = \int dp \exp \left[-\beta X(p, q) \right] \quad (C.22)$$

$$Z_p(q) = \int \dots \int dp_1 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \tilde{p} G^{-1} p \right] \quad (C.23)$$

La existencia de factores cruzados en el integrando de la ecuación (C.23) dificulta la integración sobre los momentos, para resolver este problema conviene realizar un cambio de variables. Definiendo los momentos generalizados p como combinación lineal de las variables auxiliares p' podrá escribirse en notación matricial:

$$p = A p' \quad (C.24)$$

Donde la matriz de coeficientes A es ortogonal ($A^{-1} = \tilde{A}$). Una elección adecuada de la matriz A permitirá la integración en (C.23), en tal caso no aparecerán términos cruzados en las variables p' . Teniendo en cuenta la simetría de la matriz G la transformación adecuada será aquella para la que la matriz A ,

definida como:

$$\Lambda = A^{-1} G^{-1} A \quad (C.25)$$

sea diagonal. En tal caso se verificará:

$$|\Lambda| = |G^{-1}| = |G|^{-1} \quad (C.26)$$

Por lo que la integral (C.23) dará lugar a:

$$Z_p(q) \propto |G|^{1/2} \quad (C.27)$$

La función de partición configuracional es por tanto:

$$Q \propto \int dq \exp \left[-\beta U(q) \right] Z_p(q) \quad (C.28)$$

El valor medio de una cierta propiedad, Λ , que depende exclusivamente de las coordenadas vendrá dado en coordenadas generalizadas como:

$$\langle \Lambda(q) \rangle = \frac{\int dq \exp \left[-\beta U(q) \right] Z_p(q) \Lambda(q)}{\int dq \exp \left[-\beta U(q) \right] Z_p(q)} \quad (C.29)$$

La obtención de $Z_p(q)$ puede lograrse mediante un método diferente, en lugar de llevar a cabo el desarrollo sobre variables generalizadas y proceder posteriormente a la integración sobre los

momentos generalizados, podría procederse en primer lugar a la integración sobre los momentos cartesianos, y a continuación realizar el necesario cambio de coordenadas de posición.

Utilizando coordenadas cartesianas el valor medio de una cierta propiedad $A(\mathbf{x})$ viene dado por :

$$\langle A(\mathbf{x}) \rangle = \frac{\int d\mathbf{x} \exp[-\beta U(\mathbf{x})] A(\mathbf{x})}{\int d\mathbf{x} \exp[-\beta U(\mathbf{x})]} \quad (\text{C. 30})$$

El cambio de variables \mathbf{x} a las nuevas variables \mathbf{q} origina una transformación de las integrales para dar lugar a:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{q} \exp[-\beta U(\mathbf{q})] |J(\mathbf{q})| A(\mathbf{q})}{\int d\mathbf{q} \exp[-\beta U(\mathbf{q})] |J(\mathbf{q})|} \quad (\text{C. 31})$$

Siendo $|J(\mathbf{q})|$ el *Jacobiano* de la transformación (ecuación (C.9)). Obviamente habrá de verificarse la equivalencia de las ecuaciones (C.29) y (C.31). Recordando la definición del *tensor métrico* G en función de las matriz J y M (ecuación (C.17)) podrá escribirse:

$$|G|^{-1/2} = |M|^{-1/2} |J|^{-1} \quad (\text{C. 32})$$

Como M no depende de las coordenadas obviamente se verifica la equivalencia de las dos rutas en el cálculo de $Z_p(q)$.

A menudo no resulta sencilla la determinación de $Z_p(q)$ mediante el cálculo del determinante del tensor métrico covariante métrico covariante G o del Jacobiano de la transformación. Existe un procedimiento alternativo¹⁶ que hace uso del llamado tensor métrico contravariante, H . H es una matriz cuyos terminos se definen como:

$$H_{kl} = \sum_{i=1}^{3N} m_i^{-1} \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_i} \right) \quad (C. 33)$$

De acuerdo con las definiciones de H y G , el producto de ambas matrices, (GH) , será:

$$(GH)_{kl} = \sum_{h=1}^N G_{kh} H_{hl} \quad (C. 34)$$

$$(GH)_{kl} = \sum_{h=1}^N \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j^{-1} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_h} \right) \left(\frac{\partial q_h}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_j} \right) \quad (C. 35)$$

Operando se obtiene:

$$(GH)_{kl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j^{-1} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_j} \right) \sum_{h=1}^N \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_h} \right) \left(\frac{\partial q_h}{\partial x_j} \right) \quad (C. 36)$$

$$(GH)_{kl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j^{-1} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \quad (C. 37)$$

$$(GH)_{kl} = \sum_{i=1}^N m_i m_i^{-1} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \quad (C. 38)$$

$$(GH)_{kl} = \delta_k^l \quad (C. 39)$$

Siendo δ_k^l la función delta de Kronecker.

Existen situaciones en las que no se puede determinar $Z_p(q)$ mediante la integración de los momentos en coordenadas cartesianas. Tal caso se produce cuando se trabaja con modelos moleculares en los que aparecen *ligaduras rígidas*, donde se eliminan grados de libertad moleculares. Los momentos asociados a las coordenadas con *ligadura rígida* son nulos y por tanto no es válida la integración previa sobre momentos cartesianos, que no tendría en cuenta las restricciones del modelo. El valor de $Z_p(q)$ vendría dado como:

$$Z_p(q) = |G^f(q)| \quad (C. 40)$$

donde G^f es una submatriz cuadrada de G con dimensiones $(3N-N_r) \times (3N-N_r)$, siendo N_r el número total de ligaduras rígidas del sistema. El cálculo directo de $|G^f(q)|$ resulta normalmente

bastante complicado, afortunadamente existe un procedimiento alternativo^{16,18} que facilita notablemente la obtención de $Z_p(q)$. Definiendo la matriz $H^f(q)$, de dimensiones $N_r \times N_r$, que es una submatriz de H , en la que se incluyen los elementos H_{k_1} , donde los índices k y l se refieren a las coordenadas ligadas se verifica:

$$|G^f| = |G| |H^f| \quad (C.41)$$

Para demostrar la anterior relación se define una matriz auxiliar H^a , de dimensiones $3N \times 3N$, definida como:

$$H_{k_1}^a = H_{k_1} \quad \dots, l \in \{q^r\} \quad (C.42)$$

$$H_{k_1}^a = \delta_k^l \quad \dots, l \in \{q^f\} \quad (C.43)$$

Donde $\{q^r\}$ simboliza el conjunto de coordenadas generalizadas rígidas, y $\{q^f\}$ el resto de coordenadas. Esquemáticamente puede representarse la matriz H^a como:

$$H^a = \begin{pmatrix} H^r & 0 \\ H^{rf} & 1 \end{pmatrix} \quad (C.44)$$

donde por conveniencia se han ordenado las coordenadas, según sean rígidas o flexibles. Según las definiciones previas H^{rf} es una submatriz de H de dimensión $(3N-N_r) \times N_r$, 0 simboliza una submatriz de dimensiones $N_r \times (3N-N_r)$ cuyos elementos son todos

nulos y, finalmente I es una matriz unidad de dimensiones $(3N-N_r)$ \times $(3N-N_r)$. De modo análogo pueden desglosarse la matriz G . El producto de matrices $G \times H^a$ dará lugar, teniendo en cuenta la relación (C.39):

$$G H^a = \begin{pmatrix} G^r & G^{fr} \\ G^{rf} & G^f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H^r & 0 \\ H^{rf} & 1 \end{pmatrix} \quad (C.45)$$

$$G H^a = \begin{pmatrix} 1 & G^{fr} \\ 0 & G^f \end{pmatrix} \quad (C.46)$$

Por lo que se verificará:

$$|G H^a| = |G^f| \quad (C.47)$$

$$|G^f| = |G| |H^r| \quad (C.48)$$

ANEXO D

TRANSFORMACION DE COORDENADAS

Desde el punto de vista fisico-químico cuando se trabaja con moléculas resulta muy útil sustituir las coordenadas atómicas cartesianas por un conjunto de coordenadas generalizadas. Observando los átomos desde un punto de vista molecular, los $3N$ grados de libertad asociados con una cierta molécula poliatómica no lineal pueden desglosarse en 3 grados de libertad de translación molecular, 3 grados de rotación molecular y $(3N-6)$ grados de libertad internos; éstos, a su vez, pueden venir representados a través de una serie de coordenadas internas elegidas de acuerdo con el carácter fisico-químico de las moléculas. En el caso de cadenas lineales existe un conjunto de coordenadas internas que generalmente resulta muy adecuado para definir energías intramoleculares, geometrías, etc; este conjunto está definido por: $N-1$ distancias entre dos grupos sucesivos en la cadena (distancias de enlace), $N-2$ ángulos entre trios de centros sucesivos (ángulos de flexión) y $N-3$ ángulos de torsión definidos en función de cuartetos de centros (ángulos de torsión, o de rotación internos). Una cierta configuración molecular podrá ser definida o bien a partir de las coordenadas cartesianas de los átomos:

$$\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N\} \quad (D.1)$$

o a través del siguiente coordenadas generalizadas:

$$\{X, Y, Z, \psi, \theta, \phi, b_1, b_2, \dots, b_{N-1}, \theta_1, \dots, \theta_{N-2}, \phi_1, \dots, \phi_{N-3}\} \quad (D.2)$$

X, Y, Z, son las coordenadas de posición molecular. Normalmente se utilizan las coordenadas del centro de masas molecular, aunque en principio cualquier otro punto de referencia definible a partir de las posiciones de los N átomos es adecuado. De modo análogo las coordenadas ψ , θ y ϕ son las coordenadas de orientación, asociadas con la rotación molecular. El resto de coordenadas internas se definen (utilizando notación vectorial) como:

$$b_i = |R_{i, i+1}| \quad , \quad \forall i \leq N-1 \quad (D.3)$$

$$\cos \theta_1 = \left[\frac{R_{i+1, i} \cdot R_{i+1, i+2}}{|R_{i+1, i}| |R_{i+1, i+2}|} \right] \quad , \quad \forall i \leq N-2 \quad (D.4)$$

$$\cos \phi_1 = \left[\frac{S_i \cdot T_i}{|S_i| |T_i|} \right] \quad , \quad \forall i \leq N-3 \quad (D.5)$$

Los vectores auxiliares S_i y T_i se definen como:

$$S_i = R_{i+1, i} - \left[\frac{R_{i+1, 1} \cdot R_{i+1, 1+2}}{|R_{i+1, 1+2}|^2} \right] R_{i+1, 1+2} \quad (D.6)$$

$$T_i = R_{i+2, i+3} - \left[\frac{R_{i+2, 1+3} \cdot R_{i+2, 1+1}}{|R_{i+2, 1+1}|^2} \right] R_{i+2, 1+1} \quad (D.7)$$

En las anteriores ecuaciones los vectores $R_{i,j}$ se definen como:

$$R_{i,j} = R_j - R_i \quad (D.8)$$

siendo R_j y R_i las coordenadas de posición de los centros j e i respectivamente.

La ecuación (D.5) no permite determinar el ángulo ϕ_i , sino el valor absoluto de éste. La determinación del signo puede realizarse mediante el cálculo del seno del ángulo ϕ_i . Por construcción los vectores S_i y T_i son ortogonales al vector $R_{i+1, i+2}$. Definiendo el vector auxiliar D_i como:

$$D_i = S_i \times T_i \quad (D.9)$$

Se obtendrá un vector con la dirección de $R_{i+1, i+2}$, salvo en los casos particulares en los que $\cos\phi_i$ valga ± 1 (S_i y T_i con la misma dirección). En tales casos no existirá ambigüedad en el valor del ángulo ϕ_i . Podrá escribirse por tanto:

$$|D_i| = |S_i| |T_i| |\sin \phi_i| \quad (D.10)$$

$$\operatorname{sen} \phi_i = \frac{D_i R_{i+1, i+2}}{|S_i| |T_i| |R_{i+1, i+2}|} \quad (\text{D.11})$$

Mediante las ecuaciones (D.5) y (D.11) queda bien definido el ángulo ϕ_i .

El cálculo del jacobiano de la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas generalizadas, puede realizarse mediante diversas rutas (anexo C). En este anexo se obtendrá el jacobiano, a partir de sucesivas transformaciones de coordenadas. La primera de las transformaciones consistirá en sustituir las coordenadas del centro N-simo por las coordenadas internas b_{N-1} , θ_{N-2} , ϕ_{N-3} . A partir de las coordenadas cartesianas R_{N-3} , R_{N-2} y R_{N-1} pueden definirse un sistema auxiliar de ejes ortogonales, centrados en R_{N-1} . Sean α , β y γ tales ejes:

$$\alpha = - \frac{R_{N-2, N-1}}{|R_{N-2, N-1}|} \quad (\text{D.11})$$

$$\beta = \frac{R_{N-2, N-3} - \frac{R_{N-2, N-3} R_{N-2, N-1}}{|R_{N-2, N-1}|^2} R_{N-2, N-1}}{\left| R_{N-2, N-3} - \frac{R_{N-2, N-3} R_{N-2, N-1}}{|R_{N-2, N-1}|^2} R_{N-2, N-1} \right|} \quad (\text{D.12})$$

$$\gamma = \alpha \times \beta \quad (\text{D.13})$$

Con este sistema de ejes ortogonales, pueden expresarse las coordenadas del centro N -simo (utilizando notación vectorial) como:

$$R_N = R_{N-1} - b_{N-1} \cos(\theta_{N-2}) \alpha + b_{N-1} \sin(\theta_{N-2}) \cos(\phi_{N-3}) \beta + b_{N-1} \sin(\theta_{N-2}) \sin(\phi_{N-3}) \gamma \quad (D.14)$$

Por tanto para la transformación de coordenadas:

$$\{R_1, R_2, \dots, R_N\} \Rightarrow \{R_1, R_2, \dots, R_{N-1}, b_{N-1}, \theta_{N-2}, \phi_{N-3}\} \quad (D.15)$$

Los elementos de la matriz J (anexo C) serán del tipo:

$$J_{k1} = \left(\frac{\partial x_k}{\partial q_1} \right)_{q_k=q_1} \quad (D.16)$$

donde los términos x_k simbolizan las coordenadas de partida y q_1 las nuevas coordenadas. De acuerdo con la transformación (D.14) los elementos de la matriz J en los que intervienen en el denominador de la ecuación (D.16) las coordenadas *invariantes* en la transformación serán:

$$J_{k1} = 1 \Leftrightarrow x_k = q_1 \quad \forall q_1 \in \{R_1, R_2, \dots, R_{N-1}\} \quad (D.17)$$

$$J_{k1} = 0 \Leftrightarrow x_k \neq q_1 \quad \forall q_1 \in \{R_1, R_2, \dots, R_{N-1}\} \quad (D.18)$$

Por lo que la matriz J tendrá la forma:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix}
 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial x_1} & \frac{\partial y_N}{\partial x_1} & \frac{\partial z_N}{\partial x_1} \\
 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial y_1} & \frac{\partial y_N}{\partial y_1} & \frac{\partial z_N}{\partial y_1} \\
 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial z_1} & \frac{\partial y_N}{\partial z_1} & \frac{\partial z_N}{\partial z_1} \\
 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial x_2} & \frac{\partial y_N}{\partial x_2} & \frac{\partial z_N}{\partial x_2} \\
 \dots & \dots \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial b_{N-1}} & \frac{\partial y_N}{\partial b_{N-1}} & \frac{\partial z_N}{\partial b_{N-1}} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial \theta_{N-2}} & \frac{\partial y_N}{\partial \theta_{N-2}} & \frac{\partial z_N}{\partial \theta_{N-2}} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{\partial x_N}{\partial \phi_{N-3}} & \frac{\partial y_N}{\partial \phi_{N-3}} & \frac{\partial z_N}{\partial \phi_{N-3}}
 \end{pmatrix} \quad (\text{D. 19})$$

Por la estructura de la matriz J se cumple evidentemente:

$$|\mathbf{J}| = |\mathbf{J}_N| \quad (\text{D. 20})$$

Siendo \mathbf{J}_N una submatriz de J, definida como:

$$\mathbf{J}_N = \begin{pmatrix}
 \frac{\partial x_N}{\partial b_{N-1}} & \frac{\partial y_N}{\partial b_{N-1}} & \frac{\partial z_N}{\partial b_{N-1}} \\
 \frac{\partial x_N}{\partial \theta_{N-2}} & \frac{\partial y_N}{\partial \theta_{N-2}} & \frac{\partial z_N}{\partial \theta_{N-2}} \\
 \frac{\partial x_N}{\partial \phi_{N-3}} & \frac{\partial y_N}{\partial \phi_{N-3}} & \frac{\partial z_N}{\partial \phi_{N-3}}
 \end{pmatrix} \quad (\text{D. 21})$$

Teniendo en cuenta la ecuación (D.14) puede escribirse simbólicamente como:

$$J_N = \left(\frac{\partial}{\partial b}, \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \begin{pmatrix} \alpha_x & \beta_y & \gamma_z \\ \alpha_y & \beta_y & \gamma_y \\ \alpha_z & \beta_z & \gamma_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -b \cos \theta \\ b \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ b \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \end{pmatrix} \quad (D.22)$$

Donde para simplificar la notación se han suprimido los índices correspondientes a las variables b_{N-1} , θ_{N-2} , ϕ_{N-3} . La matriz de coeficientes no depende de las nuevas coordenadas, por lo que derivando el vector columna, obtenemos la matriz J como: producto de dos matrices:

$$J_N = \begin{pmatrix} \alpha_x & \beta_x & \gamma_x \\ \alpha_y & \beta_y & \gamma_y \\ \alpha_z & \beta_z & \gamma_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\cos \theta & b \operatorname{sen} \theta & 0 \\ \operatorname{sen} \theta \cos \phi & b \cos \theta \cos \phi & -b \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi & b \cos \theta \operatorname{sen} \phi & b \operatorname{sen} \theta \cos \phi \end{pmatrix} \quad (D.23)$$

Se cumplirá:

$$|J_N| = |\tilde{J}_N| \quad (D.24)$$

Siendo \tilde{J}_N la matriz transpuesta de J_N , por tanto el Jacobiano de esta primera transformación será igual a la raíz cuadrada del determinante de la matriz producto de multiplicar J_N por su transpuesta:

$$|J| = |\tilde{J}_N J_N|^{1/2} \quad (D.25)$$

Teniendo en cuenta las relaciones de ortogonalidad entre los ejes auxiliares α , β y γ , el producto de matrices definido anteriormente da lugar a:

$$\tilde{J}_N J_N = \begin{pmatrix} -\cos\theta & \text{sen}\theta \cos\phi & \text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ b\text{sen}\theta & b \cos\theta \cos\phi & b \cos\theta \text{sen}\phi \\ 0 & -b \text{sen}\theta \text{sen}\phi & b \text{sen}\theta \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\cos\theta & b \text{sen}\theta & 0 \\ \text{sen}\theta \cos\phi & b \cos\theta \cos\phi & -b \text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ \text{sen}\theta \text{sen}\phi & b \cos\theta \text{sen}\phi & b \text{sen}\theta \cos\phi \end{pmatrix} \quad (D.26)$$

$$\tilde{J}_N J_N = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & b^2 \text{sen}^2\theta \end{pmatrix} \quad (D.27)$$

Por lo que el jacobiano de la transformación indicada en la expresión (D.15) es:

$$|J_N| = b_{N-1}^2 \text{sen}\theta_{N-2} \quad (D.28)$$

De modo análogo puede procederse a la realización de transformaciones sucesivas:

$$\{R_1, R_2, \dots, R_{N-1}, b_{N-1}, \theta_{N-2}, \phi_{N-3}\} \Rightarrow$$

$$\{R_1, R_2, \dots, R_{N-2}, b_{N-2}, \theta_{N-3}, \phi_{N-4}, b_{N-1}, \theta_{N-2}, \phi_{N-3}\} \quad (D. 29)$$

Operando de modo semejante se obtendrá:

$$|J_{N-1}| = b_{N-2}^2 \operatorname{sen} \theta_{N-3} \quad (D. 30)$$

Sucesivas transformaciones darían lugar a un jacobiano global de la forma:

$$|J| = \prod_{k=1}^{N-1} b_k^2 \operatorname{sen} \theta_{k-1} \quad (D. 31)$$

Para realizar estas transformaciones se han introducido los ángulos auxiliares θ_0 , ϕ_0 y ϕ_1 que por ejemplo pueden definirse utilizando los ejes cartesianos del sistema de referencia¹⁸. Estos ángulos constituyen una de las posibles representaciones de la *orientación molecular*. La posición molecular se define a través de las coordenadas del primer centro de la cadena.

ANEXOS

ANEXO E

DINÁMICA DE SISTEMAS CON LIGADURAS

En éste anexo se tratará la dinámica de sistemas con ligaduras holonómicas¹⁴. En estos casos es posible el desarrollo de la mecánica mediante el uso de coordenadas generalizadas. De este modo se puede pasar del tratamiento de un sistema en coordenadas cartesianas con $3N$ coordenadas y N_r restricciones de ligadura a un problema de dimensionalidad $3N - N_r$ en coordenadas generalizadas.

Según se vió en el anexo C la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas generalizadas conduce a la expresión de la energía de un cierto sistema conservativo como:

$$K(q, p_q) = U(q) + K(q, p_q) \quad (E.1)$$

Donde K se expresa como:

$$K(q, \dot{q}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_k \dot{q}_l \sum_{a=1}^{3N} m_a \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_k} \right)_q \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_l} \right)_q \quad (E.2)$$

$$K(q, p_q) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} p_{q_k} p_{q_l} \sum_{a=1}^{3N} m_a^{-1} \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_a} \right)_x \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_a} \right)_x \quad (E.3)$$

Las derivadas con respecto al tiempo (velocidades) en ambos sistemas de coordenadas están relacionadas por:

$$\dot{x}_a = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_k} \right)_q \dot{q}_k \quad (\text{E. 4})$$

$$\dot{q}_k = \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_a} \right)_x \dot{x}_a \quad (\text{E. 5})$$

Por otra parte, de acuerdo con la formulación de *Lagrange* los momentos generalizados p_q vienen dados para sistemas conservativos como:

$$p_{q_k} = \left(\frac{\partial K}{\partial \dot{q}_k} \right)_{q, \dot{q}} \quad (\text{E. 6})$$

$$p_{q_k} = \sum_{l=1}^{3N} \dot{q}_l \sum_{a=1}^{3N} m_a \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_l} \right)_q \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_k} \right)_q \quad (\text{E. 7})$$

Utilizando las ecuaciones (E.5) y (E.7) se obtiene:

$$p_{q_k} = \sum_{l=1}^{3N} \sum_{b=1}^{3N} \sum_{a=1}^{3N} m_a \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_b} \right)_x \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_k} \right)_q \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_l} \right)_q \dot{x}_b \quad (\text{E. 8})$$

$$p_{q_k} = \sum_{a=1}^{3N} \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_k} \right)_q m_a \dot{x}_a \quad (\text{E. 9})$$

Las velocidades generalizadas y los momentos generalizados se relacionan (ver anexo C) según la ecuación:

$$\dot{q}_k = \sum_{l=1}^{3N} p_{q_l} \sum_{b=1}^{3N} m_b^{-1} \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_b} \right)_x \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_b} \right)_x \quad (\text{E. 10})$$

De las ecuaciones (E.4) y (E.10) se deduce:

$$\dot{x}_a = \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{b=1}^{3N} \left(\frac{\partial x_a}{\partial q_k} \right)_q \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_b} \right)_x \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_b} \right)_x m_b^{-1} p_{q_l} \quad (\text{E. 11})$$

$$m_a \dot{x}_a = \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_a} \right)_x p_{q_l} \quad (\text{E. 12})$$

Derivando respecto al tiempo la ecuación anterior se obtiene:

$$m_a \ddot{x}_a = \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_a} \right)_x \dot{p}_{q_l} + \sum_{l=1}^{3N} p_{q_l} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_a} \right)_x \quad (\text{E. 13})$$

Desarrollando el segundo término del segundo miembro de la ecuación anterior se obtiene:

$$\sum_{l=1}^{3N} p_{q_l} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_a} \right)_x = \sum_{l=1}^{3N} p_{q_l} \sum_{b=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 q_l}{\partial x_a \partial x_b} \right)_x \dot{x}_b \quad (\text{E. 14})$$

Mediante la ecuación (E.9) puede escribirse:

$$\sum_{l=1}^{3N} p_{q_l} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_b} \right) = \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{b=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 q_l}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_c}{\partial q_l} \right) m_c \dot{x}_c \dot{x}_b \quad (\text{E. 15})$$

De acuerdo con la mecánica clásica en versión *Hamiltoniana* la evolución del sistema viene dada por:

$$\dot{p}_{q_k} = - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right) \quad (\text{E. 16})$$

Esta ecuación permite desarrollar el primer término del segundo miembro de la ecuación (E.13)

$$\sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_o} \right)_x \dot{p}_{q_l} = - \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_o} \right)_x \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_l} \right)_{q, p_q} \quad (\text{E. 17})$$

$$\sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_o} \right)_x \dot{p}_{q_l} = - \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial y}{\partial q_l} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_o} \right) + \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_l} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_o} \right) \quad (\text{E. 18})$$

Derivando respecto a q_j en la ecuación (E.3) y operando se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} p_{q_k} p_{q_l} \sum_{c=1}^{3N} m_c^{-1} \sum_{b=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial q_l}{\partial x_c} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) \quad (\text{E. 19})$$

Mediante la ecuación (E.9) se puede escribir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial K}{\partial q_j} \right) &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} p_{q_k} m_d m_c^{-1} \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_c} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} p_{q_l} m_d m_c^{-1} \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_k} \right) \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_c} \right) \end{aligned} \quad (E.20)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial K}{\partial q_j} \right) &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} p_{q_k} \dot{x}_c \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} p_{q_l} \dot{x}_c \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) \end{aligned} \quad (E.21)$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial q_j} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} p_{q_k} \dot{x}_c \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) \quad (E.22)$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial q_j} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} m_d \dot{x}_c \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_j} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_k} \right) \quad (E.23)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se podrá escribir:

$$\begin{aligned} m_a \ddot{x}_a &= - \sum_{l=1}^{3N} \sum_{b=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_a} \right) + \\ &- \sum_{l=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{b=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} m_d \dot{x}_c \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_a} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_k} \right) + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{k=1}^{3M} \sum_{c=1}^{3M} \sum_{b=1}^{3M} \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_a \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_c}{\partial q_k} \right) m_c \dot{x}_c \dot{x}_b \quad (\text{E. 24})$$

Para sistemas sin ligaduras en la ecuación (E.13) todos los términos \dot{p}_a pueden ser distintos de cero, en este caso la ecuación anterior se reduce a:

$$m_a \ddot{x}_a = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_a} \right) \quad (\text{E. 25})$$

Para sistemas con ligaduras los valores \dot{p}_a asociados con coordenadas rígidas se eliminan. De este modo se podrá escribir:

$$m_a \ddot{x}_a = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_a} \right) + \sum_{l_r} \sum_{b=1}^{3M} \left(- \frac{\partial U}{\partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_a} \right) +$$

$$+ \sum_{l_r} \sum_{k=1}^{3M} \sum_{b=1}^{3M} \sum_{c=1}^{3M} \sum_{d=1}^{3M} m_d \dot{x}_c \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_a} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_k} \right) \quad (\text{E. 26})$$

De forma resumida:

$$m_a \ddot{x}_a = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_a} \right) + \sum_{l \in \{q_r\}} \left(\frac{\partial U}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_a} \right) + \sum_{l \in \{q_r\}} \left(\frac{\partial K}{\partial q_1} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial x_a} \right) \quad (\text{E. 27})$$

El significado físico se evidencia en esta última ecuación, las fuerzas en el sistema con ligaduras se obtienen eliminando la proyección sobre las ligaduras de las aceleraciones en el sistema libre, (q_r) representa las coordenadas rígidas del sistema.

En sistemas moleculares con distancias intramoleculares fijas se pueden expresar tales ligaduras mediante coordenadas generalizadas $q_{r,i}$. Una de las posibles maneras de expresar las coordenadas $q_{r,i}$ es:

$$q_{r,i} = \frac{1}{2} \left[(x_{\beta_i} - x_{\alpha_i})^2 + (y_{\beta_i} - y_{\alpha_i})^2 + (z_{\beta_i} - z_{\alpha_i})^2 \right] \quad (\text{E.28})$$

Donde la coordenada generalizada rígida $q_{r,i}$ mantiene fija la distancia entre los centros α_i y β_i . Derivando respecto a las coordenadas se obtiene:

$$\left(\frac{\partial q_{r,i}}{\partial x_a} \right) = [\delta_{a,\beta_i} - \delta_{a,\alpha_i}] (x_{\beta_i} - x_{\alpha_i}) \quad (\text{E.29})$$

Donde δ_{ab} son deltas de Kronecker. Sustituyendo este resultado en la ecuación (E.26) se obtiene:

$$m_a \ddot{x}_a = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_a} \right) + \sum_{i=1}^{N_r} [\delta_{a,\beta_i} - \delta_{a,\alpha_i}] (x_{\beta_i} - x_{\alpha_i}) \sum_{b=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_{r,i}} \right) +$$

$$\sum_{i=1}^{N_r} [\delta_{a,\beta_i} - \delta_{a,\alpha_i}] (x_{\beta_i} - x_{\alpha_i}) \sum_{k=1}^{3N} \sum_{b=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} m_d \dot{x}_c \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_{r,i}} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_k} \right) \quad (\text{E.30})$$

$$m_a \ddot{x}_a = - \left(\frac{\partial U}{\partial x_a} \right) + \sum_{i=1}^{N_r} [\delta_{a,\beta_i} - \delta_{a,\alpha_i}] (x_{\beta_i} - x_{\alpha_i}) \lambda_{q_{r,i}} \quad (E. 31)$$

Los valores $\lambda_{q_{r,i}}$ vienen dados como:

$$\lambda_{q_{r,i}} = \sum_{b=1}^{3N} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_{r,i}} \right) + \sum_{k=1}^{3N} \sum_{c=1}^{3N} \sum_{d=1}^{3N} m_d \dot{x}_c \dot{x}_d \left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial x_c \partial x_b} \right) \left(\frac{\partial x_b}{\partial q_{r,i}} \right) \left(\frac{\partial x_d}{\partial q_k} \right) \right] \quad (E. 32)$$

La ecuación (E.31) puede escribirse en notación vectorial como:

$$m_a \ddot{R}_a = - \left(\frac{\partial U}{\partial R_a} \right) + \sum_{i=1}^{N_r} [\delta_{a,\alpha_i} - \delta_{a,\beta_i}] R_{\alpha_i \beta_i} \lambda_{q_{r,i}} \quad (E. 33)$$

Utilizando esta ecuación es posible llevar a cabo la integración de las ecuaciones del movimiento de un sistema con ligaduras empleando coordenadas cartesianas mediante el cálculo de los valores $\lambda_{q_{r,i}}$ tales que se verifiquen las condiciones de ligadura a lo largo de la trayectoria generada.

ANEXO F

MUESTREO DE LAS ORIENTACIONES MOLECULARES

El muestreo de las orientaciones moleculares se realizó mediante el siguiente esquema:

a) Generación de un eje de giro al azar, uniformemente distribuido en todas las direcciones del espacio.

b) Generación de un ángulo de giro al azar, ξ , uniformemente distribuido en el intervalo $(-\Delta\xi, \Delta\xi)$.

c) Aplicación del giro así generado a las coordenadas atómicas relativas (respecto del centro de gravedad de la molécula).

El paso 'a' se consigue mediante el siguiente procedimiento:

a.1) Generación de tres números aleatorios (x, y, z) uniformemente distribuidos en el intervalo $[-1, 1]$.

a.2) Cálculo de R^2 , definido como:

$$R^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (F.1)$$

Si $R^2 > 1$ se retorna al paso a.1 en caso contrario se prosigue en el paso a.3

a.3) El vector director normalizado del eje de giro se define utilizando los cosenos directores c_x, c_y, c_z .

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{g} &= [c_x, c_y, c_z] \\ c_x &= x/R, c_y = y/R, c_z = z/R \end{aligned} \right\} \quad (\text{F.2})$$

El procedimiento utilizado en las simulaciones por Monte Carlo, una vez obtenido el eje de giro \mathbf{g} , y el ángulo de rotación ξ consistió en generar la correspondiente matriz de giro y aplicar ésta a los vectores correspondientes.

Sea $\mathbf{a} = [a_x, a_y, a_z]$ el vector de un cierto átomo con respecto al centro de masas molecular. Las componentes paralela y perpendicular al eje \mathbf{g} serán:

$$a_{\parallel} = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}) \cdot \mathbf{g} \quad (\text{F.3})$$

$$\mathbf{a}_{\perp} = \mathbf{a} - (\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}) \cdot \mathbf{g} \quad (\text{F.4})$$

Definiendo el vector auxiliar \mathbf{b} :

$$\mathbf{b} = \mathbf{g} \times \mathbf{a}_{\perp} = \mathbf{g} \times \mathbf{a} \quad (\text{F.5})$$

Se puede expresar el giro como :

$$\mathbf{a}' = a_{\parallel} + \mathbf{a}_{\perp} \cos \xi + \mathbf{b} \operatorname{sen} \xi \quad (\text{F.6})$$

Operando se obtiene:

$$a' = a_{\parallel} + (a - a_{\parallel}) \cos\xi + b \operatorname{sen}\xi \quad (\text{F.7})$$

$$a' = a_{\parallel} (1 - \cos\xi) + a \cos\xi + b \operatorname{sen}\xi \quad (\text{F.8})$$

$$a' = [1 - \cos\xi] \begin{pmatrix} c_x^2 & c_x c_y & c_x c_z \\ c_x c_y & c_y^2 & c_y c_z \\ c_x c_z & c_y c_z & c_z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} + \cos\xi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \\ + \operatorname{sen}\xi \begin{pmatrix} 0 & -c_z & c_y \\ c_z & 0 & -c_x \\ -c_y & c_x & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad (\text{F.8})$$

Agrupando términos:

$$a' = G a \quad (\text{F.9})$$

G es la matriz de giro buscada:

$$G = \begin{pmatrix} c_x^2 + s_x^2 \cos\xi & c_x c_y (1 - \cos\xi) - c_z \operatorname{sen}\xi & c_x c_z (1 - \cos\xi) + c_y \operatorname{sen}\xi \\ c_x c_y (1 - \cos\xi) + c_z \operatorname{sen}\xi & c_y^2 + s_y^2 \cos\xi & c_y c_z (1 - \cos\xi) - c_x \operatorname{sen}\xi \\ c_x c_z (1 - \cos\xi) - c_y \operatorname{sen}\xi & c_y c_z (1 - \cos\xi) + c_x \operatorname{sen}\xi & c_z^2 + s_z^2 \cos\xi \end{pmatrix} \quad (\text{F.10})$$

Los términos auxiliares s_x^2 , s_y^2 y s_z^2 se definen como:

$$\left. \begin{aligned} s_x^2 &= 1 - c_x^2 \\ s_y^2 &= 1 - c_y^2 \\ s_z^2 &= 1 - c_z^2 \end{aligned} \right\} \quad (F. 11)$$

ANEXO G

CALCULO DEL TENSOR METRICO PARA CADENAS CON LIGADURAS RIGIDAS

En este anexo se analiza el cálculo del tensor $|G^f|$ para cadenas lineales con ligaduras rígidas, para ello se calculará el determinante $|H^f|$ (anexo C). Las $2m-3$ restricciones de distancias y ángulos de enlace fijos para una cadena lineal con m grupos pueden expresarse como:

$$q_{2i-1} = \frac{1}{2} | r_{i+1} - r_i |^2, \quad i=1, 2, \dots, m-1 \quad (G.1)$$

$$q_{2i} = \frac{1}{2} | r_{i+2} - r_i |^2, \quad i=1, 2, \dots, m-2 \quad (G.2)$$

La matriz H^f puede expresarse como:

$$H_{ij}^f = \sum_{a=1}^{m-1} m_a^{-1} \left(\frac{\partial q_i}{\partial r_a} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial r_a} \right) \quad (G.3)$$

Derivando las ecuaciones (G.1) y (G.2) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial q_{2i-1}}{\partial r_a} \right) = (r_{i+1} - r_i) [\delta_{i+1,a} - \delta_{i,a}] \quad (G.4)$$

$$\left(\frac{\partial q_{2i}}{\partial r_a} \right) = (r_{i+2} - r_i) [\delta_{i+2,a} - \delta_{i,a}] \quad (G.5)$$

Donde los δ son deltas de Kronecker. Si las masas de todos los grupos de la cadena son iguales los términos H_{ij} podrán escribirse como:

$$H_{2i-1, 2i-1} = 2m^{-1} |r_{i+1} - r_i|^2 \quad (G.6)$$

$$H_{2i-1, 2i+1} = m^{-1} (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i+2}) \quad (G.7)$$

$$H_{2i-1, 2j-1} = 0 \quad \text{Si } |j-1| \geq 2 \quad (G.8)$$

$$H_{2i, 2i} = 2m^{-1} |r_{i+2} - r_i|^2 \quad (G.9)$$

$$H_{2i, 2(i+1)} = 0 \quad (G.10)$$

$$H_{2i, 2(i+2)} = m^{-1} (r_{i+2} - r_i) \cdot (r_{i+2} - r_{i+4}) \quad (G.11)$$

$$H_{2j, 2j} = 0 \quad \text{Si } |j-1| \geq 3 \quad (G.12)$$

$$H_{2i-1, 2i} = m^{-1} (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+2} - r_i) \quad (G.13)$$

$$H_{2(i+1)-1, 2i} = m^{-1} (r_{i+2} - r_{i+1}) \cdot (r_{i+2} - r_i) \quad (G.14)$$

$$H_{2(i-1), 2(i+1)} = m^{-1} (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i+3}) \quad (G.15)$$

$$H_{2(i+2)-1, 2i} = m^{-1} (r_{i+3} - r_{i+2}) \cdot (r_i - r_{i+2}) \quad (G.16)$$

$$H_{2i-1, 2i+2} = m^{-1} (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i+3}) \quad (G.17)$$

$$H_{2j-1, 2j} = 0 \quad \text{Si } (j-1 \geq 2) \text{ ó } (1-j \geq 3) \quad (G.18)$$

Considerando las distancias de enlace ligadas al valor b y los ángulos de enlace al valor θ se obtiene:

$$H_{2i-1, 2i-1} = 2m^{-1} b^2 \quad (G.19)$$

$$H_{2i-1, 2i+1} = m^{-1} b^2 \cos\theta \quad (G.20)$$

$$H_{2i, 2i} = 4m^{-1} b^2 (1-\cos\theta) \quad (G.21)$$

$$H_{2i, 2(i+2)} = m^{-1} b^2 [\text{sen}^2\theta (2 + \cos\phi_i + \cos\phi_{i+1} - \text{sen}\phi_i \text{sen}\phi_{i+1}) \\ - \text{sen}^2\theta \cos\theta (1 + \cos\phi_i + \cos\phi_{i+1} + \cos\phi_i \cos\phi_{i+1}) - 2 (1-\cos\theta)] \quad (G.22)$$

$$H_{2i-1, 2i} = m^{-1} b^2 (1-\cos\theta) \quad (G.23)$$

$$H_{2i-1, 2(i+1)} = m^{-1} b^2 [\cos\theta (1-\cos\theta) + \text{sen}^2\theta \cos\phi_i] \quad (G.24)$$

En la ecuación (G.25) se presenta a modo de ejemplo la estructura del determinante $|H^r|$ para el n-hexano con distancias y ángulos de enlace rígidos.

$$|H^r| = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H_{12} & H_{22} & H_{23} & 0 & H_{25} & H_{26} & 0 & 0 & 0 \\ H_{13} & H_{23} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} & 0 & 0 & 0 \\ H_{14} & 0 & H_{34} & H_{44} & H_{45} & 0 & H_{47} & H_{48} & 0 \\ 0 & H_{25} & H_{35} & H_{45} & H_{55} & H_{56} & H_{57} & H_{58} & 0 \\ 0 & H_{26} & H_{36} & 0 & H_{56} & H_{66} & H_{67} & 0 & H_{69} \\ 0 & 0 & 0 & H_{47} & H_{57} & H_{67} & H_{77} & H_{78} & H_{79} \\ 0 & 0 & 0 & H_{48} & H_{58} & 0 & H_{78} & H_{88} & H_{89} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{68} & H_{79} & H_{89} & H_{99} \end{vmatrix} \quad (G.25)$$

El desarrollo de los determinantes de $|H^r|$ da lugar, como puede fácilmente intuirse, a expresiones bastante complejas en función de los ángulos de torsión. La probabilidad de una cierta configuración en el subespacio de las posiciones vendría definida para los modelos de *ligadura rígida* (anexo C) como:

$$\rho(R^N, \Omega^N, \{\phi\}^N) = \frac{\exp[-\beta U(R^N, \Omega^N, \{\phi\}^N)] |G^r|}{\int \exp[-\beta U(R^N, \Omega^N, \{\phi\}^N)] |G^r| dR^N d\Omega^N d\{\phi\}^N} \quad (G.26)$$

Escribiendo $|G^f|$ en función del tensor métrico para el sistema sin ligaduras, $|G|$, (anexos C y D) y del determinante de la matriz auxiliar H^f se obtiene:

$$|G^f| = |G| \prod_{i=1}^N |H^f|, \quad (G.27)$$

Donde $|H^f|$, simboliza el determinante de la matriz H asociada con la molécula i . Una de las consecuencias más importantes de la utilización de modelos de *ligadura rígida* que incluyen fijación de los ángulos de enlace de la molécula es la complicada dependencia del tensor métrico $|G^f|$ con los ángulos de torsión. A menudo para evitar estas dificultades se someten a ligadura rígida exclusivamente las distancias de enlace, incorporándose potenciales de tipo oscilador armónico para la variación de los ángulos de enlace respecto de sus posiciones de equilibrio. En tales casos los determinantes $|H^f|$, tienen una forma más sencilla, por ejemplo para el n -hexano, considerando las masas de todos los grupos iguales:

$$|H^f| = \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & 0 & 0 & 0 \\ H_{12} & H_{22} & H_{23} & 0 & 0 \\ 0 & H_{23} & H_{33} & H_{34} & 0 \\ 0 & 0 & H_{34} & H_{44} & H_{45} \\ 0 & 0 & 0 & H_{45} & H_{55} \end{vmatrix} \quad (G.25)$$

$$H_{i,i} = 2m^{-1} b^2 \quad (G.26)$$

$$H_{i,i+1} = m^{-1} b^2 (1 - \cos\theta_i) \quad (G.27)$$

En este caso no aparece dependencia respecto de los ángulos de torsión en el tensor métrico $|G^f|$.

El determinante $|H^f|$ para el n-butano con ligaduras rígidas, y considerando iguales las masas de todos los grupos tiene la forma:

$$\frac{m^5 |H^f|}{b^{10}} = \begin{vmatrix} 2 & 1-c_\theta & c_\theta & c_\theta(1-c_\theta) & 0 \\ & 4(1-c_\theta) & 1-c_\theta & 0 & c_\theta(1-c_\theta) \\ c_\theta & 1-c_\theta & 2 & 1-c_\theta & c_\theta \\ c_\theta(1-c_\theta) & 0 & 1-c_\theta & 4(1-c_\theta) & 1-c_\theta \\ 0 & c_\theta(1-c_\theta) & c_\theta & 1-c_\theta & 2 \end{vmatrix} \quad (G.28)$$

Donde $c_\theta = \cos\theta$, $s_\theta^2 = \sin^2\theta$ y ϕ es el ángulo de rotación interna.

Desarrollando el determinante anterior se obtiene:

$$|H^r| = (m^{-1}b^2)^5 \{ a_0 + a_1 s_\theta^2 \cos\phi + a_2 s_\theta^4 \cos^2\phi + a_3 s_\theta^6 \cos^3\phi + \\ + a_4 s_\theta^8 \cos^4\phi \} \quad (G.29)$$

Donde los coeficientes a_i se definen como:

$$a_0 = 70 - 68 c_\theta - 128 c_\theta^2 + 140 c_\theta^3 + 44 c_\theta^4 - 76 c_\theta^5 + 16 c_\theta^6 + \\ + 4 c_\theta^7 - 2c_\theta^8 \quad (G.30)$$

$$a_1 = -8 - 4 c_\theta + 20 c_\theta^2 + 8 c_\theta^3 - 16 c_\theta^4 - 4 c_\theta^5 + 4 c_\theta^6 \quad (G.31)$$

$$a_2 = -32 + 36 c_\theta - 4 c_\theta^3 \quad (G.32)$$

$$a_3 = 4 c_\theta - 4 c_\theta^2 \quad (G.33)$$

$$a_4 = 2 \quad (G.34)$$

7. REFERENCIAS

- [1] P.J.FLORY, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, (J.Wiley & Sons, New York 1969)
- [2] W.L.JORGENSEN, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5304(1983)
- [3] A.BAUMGÄRTNER, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Topics Current Phys. Vol 36*, editado por K.BINDER, (Springer-Verlag, Berlin, 1984)
- [4] M.P.ALLEN y D.J.TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987)
- [5] P.G. de GENNES, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell University Press, Ithaca, 1979)
- [6] *Simulation of Liquids and Solids, Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, editado por G.CICCOTTI, D.FRENKEL y I.R.McDONALD (North-Holland, Amsterdam 1987)
- [7] J.P.HANSEN y I.R.McDONALD, *Theory of Simple Liquids, 2nd edition*, (Academic Press, London, 1986)
- [8] P.A.MADDEN, *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical Mechanics systems, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course XCVII*, Editado por G.CICCOTTI Y W.G.HOOVER (North Holland, Amsterdam, 1986)
- [9] M.ALVAREZ, F.J.BERMEJO, W.S.HOWELLS, E.ENCISO, N.G.ALMARZA y M.GARCIA-HERNANDEZ, *Mol. Phys.* **71**, 865(1990)

- [10] F. J. BERMEJO, E. ENCISO, J. C. DORE, P. CHIEUX, N. GARCIA y J. SANTORO, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7171(1987)
M. ALVAREZ, F. J. BERMEJO, W. S. HOWELLS, P. CHIEUX, E. ENCISO, J. ALONSO y N. GARCIA, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3689(1989)
- [11] N. G. ALMARZA, E. ENCISO, J. ALONSO, F. J. BERMEJO, y M. ALVAREZ, *Mol. Phys.*, **70**, 485(1990)
- [12] J. I. SIEPMANN, *Mol. Phys.*, **70**, 1145(1990)
- [13] D. A. McQUARRIE, *Statistical Mechanics*, (Harper & Row, New York, 1976)
- [14] H. GOLDSTEIN, *Mecánica Clásica*, (Aguilar, Madrid, 1972)
- [15] L. D. LANDAU y E. M. LIFSHITZ, *Mecánica, Vol 1 del Curso de Física Teórica*, (Reverté, Barcelona, 1970)
- [16] J. P. RYCKAERT y G. CICCOTT, *J. Chem. Phys.*, **78**, 7368(1983)
- [17] J. P. RYCKAERT, *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids, NATO ASI Series C, Vol 293*, editado por C. R. CATLOW, S. C. PARKER y M. P. ALLEN, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990)
- [18] N. GÖ y H. A. SCHERAGA, *Macromolecules*, **9**, 535(1976)
- [19] H. C. BERENDSEN y W. F. VAN GUNSTEREN, *Molecular Liquids, Dynamics and Interactions*, editado por A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas and J. Yarwood (Reidel, 1984)

- [20] J.H.R. CLARKE, *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids*, NATO ASI Series C, Vol 293, editado por C.R.CATLOW, S.C.PARKER y M.P.ALLEN, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990)
- [21] D.CHANDLER, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, (Oxford University Press, New York, 1987)
- [22] J.S.ROWLINSON y F.L.SWINTON, *Liquid and Liquid Mixtures, Third Edition*, (Butterworth Scientific, London 1982)
- [23] R.EDBERG, D.J.EVANS and G.P.MORRISS, *J. chem. Phys.*, **84**, 6933(1986)
- [24] J.P.RYCKAERT y A.BELLEMANS, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 123(1975)
- [25] J.P.RYCKAERT y A.BELLEMANS, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.*, **66**, 95(1978)
- [26] M.RIGBY, E.B.SMITH, W.A.WAKEHAN y G.C.MAITLAND, *The Forces between Molecules*, (Clarendon Press, Oxford, 1986)
- [27] S.L.PRICE, *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids*, NATO ASI Series C, Vol 293, editado por C.R.CATLOW, S.C.PARKER y M.P.ALLEN, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990)
- [28] M.J.GILLAN, *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids*, NATO ASI Series C, Vol 293, editado por C.R.CATLOW, S.C.PARKER y M.P.ALLEN, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990)
- [29] R.CAR y M.PARRINELLO, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 2471(1985)

- [30] R. CAR y M. PARRINELLO, *Simple Molecular Systems at Very High Density*, editado por A. POLIAN (Plenum, 1989)
- [31] M. PARRINELLO, Conferencia en el curso: "NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science, Interatomic Potentials, Techniques and Applications", Aussois (Francia), 1991
- [32] D. K. REMLER y P. A. MADDEN, *Mol. Phys.*, **70**, 921(1990)
- [33] R. G. PARR y W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Clarendon Press, Oxford 1989)
- [34] P. HOHENBERG y W. KOHN, *Phys. Rev. B*, **136**, 864(1964)
- [35] W. KOHN y L. J. SHAM, *Phys Rev A*, **140**, 1133(1965)
- [36] I. N. LEVINE, *Química Cuántica*, (Editorial AC, Madrid 1977)
- [37] W. L. JORGENSEN, R. C. BINNING y B. BIGOT, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4393(1981)
- [38] J. J. ULLO y S. YIP, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4056(1986)
- [39] D. FRENKEL, *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical Mechanics Systems*, editado por G. CICCOTTI y W. G. HOOVER (North Holland, Amsterdam 1986)
- [40] D. FRENKEL, *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids, NATO ASI Series C, Vol 293*, editado por C. R. CATLOW, S. C. PARKER y M. P. ALLEN. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990)
- [41] G. M. TORRIE y J. P. VALLEAU, *J. Comput. Phys.*, **23**, 187(1977)

- [42] K.W.KRATKY, *J. Comput. Phys.*, 37, 205(1980)
- [43] K.W.KRATKY y W.SCHREINER, *J. Comput. Phys.*, 47, 313(1982)
- [44] C.KITTEL, "*Introduction to Solid State Physics, 6th Edition*", (J.Wiley, New York 1986)
- [45] N.W.ASHCROFT y N.D.MERMIN, *Solid State Physics*, (Holt-Saunders International Editions, Tokio, 1981)
- [46] M. PARRINELLO y A. RAHMAN, *J. Appl. Phys.*, 52, 7182(1981)
- [47] E.LOMBA, *Tesis Doctoral*, (Universidad Complutense, Madrid 1988)
- [48] A.Z.PANAGIOTOPOULOS, *Mol. Phys.*, 61, 813(1987)
- [49] A.Z.PANAGIOTOPOULOS, N.QUIRKE, M.STAPLETON y D.J.TILDESLEY, *Mol. Phys.*, 63, 527(1988)
- [50] H.C.ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 72, 2384(1980)
- [51] S.NOSE, *J. Chem. Phys.* 81, 511(1984)
- [52] S.NOSE, Conferencia en el curso: "*NATO ASI on Computer Simulation in Materials Science, Interatomic Potentials, Techniques and Applications*", Aussois (Francia), 1991
- [53] W.H.PRESS, B.P.FLANNERY, S.A.TEUKOLSKY, W.T.VETTERLING, "*Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing*", (Cambridge University Press, Cambridge 1986)
- [54] J.P.VALLEAU y S.G.WHITTINGTON, *Statistical Mechanics, part A*, editado por B.J.BERNE, (Plenum, New York, 1977)

- [55] G.G.LOWRY (editor), "Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science" (Dekker, New York 1970)
- [56] N.G.VAN KAMPEN, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, (North-Holland, Amsterdam 1981)
- [57] N.METROPOLIS, A.W.ROSENBLUTH, M.N ROSENBLUTH, A.H.TELLER y E.TELLER, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087(1953)
- [58] M.RAO, C.PANGALI y B.J.BERNE, *Mol. Phys.*, **37**, 1773(1979)
- [59] T.NOGUTI y N.GÖ, *Biopolymers*, **24**, 527(1985)
- [60] B.BIGOT y W.L.JORGENSEN, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1944(1981)
- [61] D.REBERTUS, B.J.BERNE y D.CHANDLER, *J. Chem. Phys.*, **70**, 3395(1979)
- [62] P.K.MEHROTRA, M.MEZEI y D.L. BEVERIDGE, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3156(1983)
- [63] P.J.ROSSKY, J.D.DOLL y H.LFRIEDMAN, *J. Chem. Phys.*, **69**, 4628(1978)
- [64] S.GOLDMANN, *J. Chem. Phys.* **79**, 3938(1983)
- [65] M.MEZEI, K.A.BENCSEATH, S.GOLDMAN y S.SINGH. *Molecular Simulation*, **1**, 87(1987)
- [66] J.C.OWICKI y H.A.SCHERAGA, *Chem. Phys. Lett.*, **47**, 600(1977)
- [67] J.C.OWICKI y H.A.SCHERAGA, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7413(1977)
- [68] J.I.SIEPMANN, (Comunicación privada)

- [69] N.G. ALMARZA y E. ENCISO (en preparación)
- [70] A.J.C. LADD, *Computer Simulation of Fluids, Polymers and Solids*, NATO ASI Series C, Vol 293, editado por C.R. CATLOW, S.C. PARKER y M.P. ALLEN, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990)
- [71] A. BARANYAI y D.J. EVANS, *Mol. Phys.*, **70**, 53(1990)
- [72] J.P. RYCKAERT, G. CICCOTTI, y H.J.C. BERENDSEN, *J. Comput. Phys.*, **23**, 327(1977)
- [73] H.C. ANDERSEN, *J. Comput. Phys.*, **52**, 24(1983)
- [74] J. ALONSO, F.J. BERMEJO, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, J.L. MARTÍNEZ y W.S. HOWELLS, *J. Molec. Struct.*(?) 1991
- [75] J. ALONSO (Comunicación privada)
- [76] C.H. BENNET, *J. Comput. Phys.*, **22**, 245(1976)
- [77] S.H. NORTHRUP y J.A. McCAMMON, *Biopolymers*, **19**, 1001(1980)
- [78] D. BROWN y J.H.R. CLARKE, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3062(1990)
- [79] V.P. SPIRIDINOV y A.A. LOPATKIN, *Tratamiento matemático de datos físico-químicos*, (Editorial MIR, Moscú, 1973)
- [80] E. ENCISO, J. ALONSO, N.G. ALMARZA, y F.J. BERMEJO, *J. Chem. Phys.*, **90**, 413(1989).
- E. ENCISO, J. ALONSO, N.G. ALMARZA, y F.J. BERMEJO, *J. Chem. Phys.*, **90**, 422(1989).

- [81] D. CHANDLER y L. R. PRATT, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2925(1976)
- [82] A. BAÑÓN, F. SERRANO-ADAN y J. SANTAMARÍA, *J. chem. Phys.*, **83**, 297(1985)
- [83] W. L. JORGENSEN, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5757(1982)
- [84] W. L. JORGENSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4721(1981)
- [85] W. L. JORGENSEN, J. D. MADURA, y C. J. SWENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638(1984)
- [86] T. A. WEBER, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2347(1978)
- [87] S. TOXVAERD, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3808(1988)
- [88] R. EDBERG, G. P. MORRISS y D. J. EVANS, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4555(1987)
- [89] P. A. WIELOPOSKI y E. R. SMITH, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6940(1986)
- [90] S. G. LEGGETTER y D. J. TILDESLEY, *Mol. Phys.*, **68**, 519(1989)
- [91] K. G. HONNELL y C. K. HALL, en: *Equations of State: Theory and Application*, ACS Symposium series, N 300, (American Chemical Society, Washington DC, 1986)
- [92] H. B. DWIGHT, *Tables of Integrals and other Mathematical Data*, (Macmillan Company, New York, 1954)
- [93] M. BISHOP, D. CEPERLEY, H. L. FRISCH y M. H. KALOS, *J. Chem. Phys.*, **72**, 3228(1980)

- [94] S.K.KUMAR, M.VACATELLO y D.Y.YOON, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5206(1988)
- [95] N.G.ALMARZA, E.ENCISO y F.J.BERMEJO, *J. Chem. Phys.*, (?), 1991
- [96] A.LOPEZ RODRIGUEZ, C.VEGA, J.J.FREIRE, y S.LAGO, 1991, *Mol. Phys* (?), 1991
- [97] F.S.ACTON, *Numerical Methods that Work*, (Harper & Row, New York, 1970)
- [98] S.TOXVAERD y P.PADILLA, *J. Chem. Phys* (1991)
- [99] G.ARFKEN, *Mathematical Methods for Physicists*, (Academic Press, New York, 1970)
- [100] R.D.HARRISON (editor), *Book of Data, Chemistry, Physical Science, Physics*. (Nuffield Advanced Science-Longman, London, 1972)
- [101] T.BOUBLIK, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4084(1975)
- [102] C.VEGA, *Tesis Doctoral*, (Universidad Complutense, Madrid 1991)
- [103] D.BROWN (Comunicación privada, 1991)
- [104] J.D.COX y G.PILCHER, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. (Academic Press, London, New York, 1970).
- [105] J.I.SIEPMANN y D.FRENKEL, *Mol. Phys.*, (?) 1991

[106] M.N.ROSENBLUTH y A.W.ROSENBLUTH, *J. Chem. Phys.*, **23**, 356(1955)

[107] S.TOXVAERD, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4290(1990)

[108] W.F.MURPHY, J.M.FERNANDEZ-SANCHEZ y K.RAGHAVARACHI, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1124(1991)